



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS COM QUITOSANA EM LEITO DE
JORRO: PARAMETRIZAÇÃO DO PROCESSO E EMPREGO DAS
PARTÍCULAS RECOBERTAS NA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE
REPOLHO ROXO**

MARIANA FERREIRA ÁVILA

PROF. Dr. CARLOS ALBERTO SEVERO FELIPE

Orientador

PROF. Dr. TONI JEFFERSON LOPES

Co-orientador

RIO GRANDE - RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS COM QUITOSANA EM LEITO DE
JORRO: PARAMETRIZAÇÃO DO PROCESSO E EMPREGO DAS
PARTÍCULAS RECOBERTAS NA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE
REPOLHO ROXO**

MARIANA FERREIRA ÁVILA

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para obtenção do título de
Mestre em Engenharia
Química.

PROF. DR. CARLOS ALBERTO SEVERO FELIPE

Orientador

PROF. DR. TONI JEFFERSON LOPES

Co-orientador

RIO GRANDE - RS

2017

Ficha catalográfica

A958r Ávila, Mariana Ferreira.

Recobrimento de partículas com quitosana em leito de jorro:
parametrização do processo e emprego das partículas recobertas na adsorção
de antocianinas de repolho roxo / Mariana Ferreira Ávila. – 2017.

93 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2017.

Orientador: Dr. Carlos Alberto Severo Felipe.

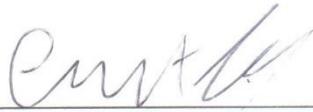
Coorientador: Dr. Toni Jefferson Lopes.

1. Leito de jorro 2. Recobrimento de partículas 3. Quitosana 4. Adsorção
I. Felipe, Carlos Alberto Severo II. Lopes, Toni Jefferson III. Título.

CDU 66.0

APROVAÇÃO

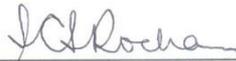
Dissertação defendida pela Engenheira de Alimentos Mariana Ferreira Ávila e aprovada em 20 de fevereiro de 2017, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe – FURG
(Orientador)



Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes – FURG
(Coorientador)



Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha - UNICAMP



Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto - FURG



Prof. Dr. Tito Roberto Sant Anna Cadaval Junior - FURG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por sempre iluminar e acompanhar meus caminhos. Pela benção de estar concluindo esta importante etapa da vida, que é mais um sonho que se concretiza.

A minha mãe, Angela, por me dar a vida e me ensinar responsabilidade, respeito, humildade, honestidade, e sempre me cobrir de amor sem medidas. Obrigada pelo apoio, carinho, atenção e socorro financeiro. Sem você não teria sido possível. Sou graciada por tê-la ao meu lado e poder compartilhar com você esta conquista.

Agradeço a toda a minha família, que mesmo distante sempre me apoiou, e que torceu tanto pra que eu alcançasse esta realização.

A amiga Roberta, por todo apoio e companheirismo, me ensinando o verdadeiro significado de amizade. Minha eterna gratidão a todo carinho recebido pela família Klein, que tornou as dificuldades da distância muito mais leves.

A amiga Lauren, por dividir comigo os momentos de estudos, alegria, dúvidas e certezas. Obrigada pelas melhores risadas, conversas e viagens. Por ser o presente do Mato Grosso que o Sul me deu.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe, pela paciência, dedicação e incentivo, durante toda essa trajetória. Obrigada pelo profissional compreensível, sério e competente que és, me inspirando e servindo de exemplo para toda a vida.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes, por me acompanhar mesmo que a distância, sempre com toda paciência, dedicação e ensinamentos valiosos. Por estar sempre pronto a ajudar.

Ao Prof Pinto, pelas suas sábias palavras, e por compartilhar conosco ensinamentos e experiências. A técnica de laboratório, servidores e demais colegas do Laboratório de Operações Unitárias. Gostaria de agradecer especialmente a Mery Vieira pelos conhecimentos e pela ajuda para o desenvolvimento de parte do trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabrício Butierres Santana e a Prof^a. Dr^a. Christiane Saraiva Ogrodowski, que me acolheram e estavam sempre dispostos a ajudar em qualquer situação, vocês foram especiais nesta jornada. Agradeço também aos colegas do Laboratório de Controle Ambiental, pelas conversas e trocas de experiências.

Aos alunos de iniciação científica, meus agradecimentos pela dedicação e atenção que deram a esse trabalho, me ajudando a realizar os experimentos.

A CAPES, ao CNPq e a FAPERGS, pelo auxílio financeiro. À FURG, por sempre prezar pelo ensino e pesquisa de qualidade, e ao PPGEQ e professores pelo acolhimento e confiança a mim depositada.

E a todos que não foram citados aqui, mas que de uma forma ou de outra foram importantes durante esta etapa da minha vida.

RESUMO

O recobrimento de partículas é uma operação presente em vários setores industriais e consiste na aspersão de uma suspensão sobre as partículas que se encontram suspensas em um leito móvel (leito fluidizado/jorro) o que possibilita uma movimentação cíclica e intensa troca de energia e de massa entre as fases. A formulação de uma suspensão de recobrimento de natureza polimérica é definida de acordo com a finalidade do recobrimento e uma proposta interessante é a utilização de um biopolímero. A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível, obtida a partir da desacetilação alcalina da quitina, a qual é encontrada em carapaças de crustáceos, resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira. Partículas inertes recobertas com quitosana conferem ao sistema de adsorção características desejáveis, pois diminuem as limitações hidrodinâmicas causadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó. Assim, a obtenção de partículas recobertas com quitosana em leito de jorro, e a sua utilização como adsorvente de corantes é uma alternativa para a aplicação deste biopolímero. Atualmente pesquisas por corantes oriundos de fontes naturais vêm sendo impulsionadas, devido à toxicidade dos corantes sintéticos. O objetivo deste trabalho foi o estudo do recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro, e sua posterior aplicação na adsorção em batelada de corantes antocianinas em solução aquosa. Os sólidos empregados foram esferas de vidro com granulometria de 3 mm e os parâmetros envolvidos no processo de recobrimento no leito de jorro foram determinados a partir de um planejamento experimental 2^3 tendo como fatores: temperatura de ar de jorro, vazão relativa de ar de jorro (W_{AR}/W_{JM}) e vazão de suspensão, para resposta eficiência do processo. Observou-se que o efeito de interação entre a vazão de ar de jorro e a vazão da solução de recobrimento foi o mais pronunciado, e que os efeitos lineares da temperatura e da vazão da solução de recobrimento também apresentaram significância. A eficiência do processo se comportou inversamente à vazão de solução de recobrimento, e o mesmo ocorreu com a temperatura, na qual se constatou que o aumento desta provocou uma menor eficiência do processo. Determinou-se a faixa ótima de operação em temperatura de ar de jorro de 70°C, associada uma vazão relativa de ar de jorro de 1,7 e 4 mL/min de vazão de suspensão de recobrimento, para tempo de operação de 40 min, pressão de atomização de 0,1 MPa e carga de partículas de 0,5 kg, chegando a eficiências próximas a 90%. As esferas recobertas nas melhores condições de rendimento e qualidade de recobrimento, após análise por microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas na adsorção de antocianinas extraídas do repolho roxo. A partir de ensaios preliminares e planejamento experimental, conclui-se que valores próximos a pH 11,0 mostraram-se mais adequados para a adsorção de antocianinas por partículas recobertas com quitosana, sendo os valores percentuais de adsorção de aproximadamente 45% e capacidade de adsorção de 85 mg g⁻¹. Os resultados apresentados mostram o grande potencial do uso de partículas recobertas com quitosana em leito de jorro, no processo de purificação parcial de antocianinas.

Palavras-chaves: Leito de jorro. Recobrimento de partículas. Quitosana. Adsorção.

ABSTRACT

Particle coating is an operation present in many industrial sectors and consists in the spraying of a suspension on particles that are suspended in a moving bed (fluidized bed/stream) which makes possible to get a cyclical movement and intense exchange of energy and mass between the phases. The formulation of a suspension of coating with a polymeric nature is defined according to the purpose of the coating and an interesting proposal is the use of a biopolymer. Chitosan is a biodegradable aminopolysaccharide, hydrophilic, nontoxic and biocompatible, obtained from the alkaline desacetylation of chitin, which is found in the shells of crustaceans, abundant residues rejected by the fishing industry. Inert particles coated with chitosan give the system of adsorption desirable characteristics, since they decrease the hydrodynamic limitations caused by the utilization of chitosan in flakes or in powder. Therefore, the achievement of coated particles with chitosan in a streambed and its use as dye adsorbent is an alternative for the application of this biopolymer. Nowadays research for dyes that come from natural sources has become popular due to the toxicity of synthetic dyes. The aim of this work was the study of glass particle coating with chitosan in a streambed and its application in batch adsorption of the dye anthocyanin in water solution. The solid used was glass spheres with a grain size of 3 mm and the parameters involved in the coating process in a streambed were established from an experimental design 2^3 and had as factors: temperature of stream air, relative flow of stream air (W_{AR}/W_{JM}) and suspension flow for and efficiency response of the process. It was observed that the effect of interaction between the flow of air stream and the flow of the coating solution was more pronounced and that the linear effects of temperature and the coating solution flow also presented significance. The efficiency of the process had a behavior inversely of the flow of coating suspension and the same happened with temperature, in which was verified that its increase triggered a smaller efficiency of the process. It was determined the optimum range of operation with a temperature of air stream of 70 °C, associated to a relative air stream of 1,7 and 4 mL/min of flow of coating suspension, for an operation time of 40 min, atomization pressure of 0,1 MPa and particle charge of 0,5 kg, reaching efficiencies of approximately 90 %. The coated spheres in the best conditions of output and quality of coating, after the analysis with scanning electron microscopy were used in the adsorption of anthocyanin extracted from purple cabbage. From the preliminary tests and experimental design, it is possible to conclude that values of pH near 11,0 came out more suitable for the adsorption of anthocyanin by particles coated with chitosan, where the percentage values of adsorption were near 45 % and capability of adsorption of 85 mg g⁻¹. The results presented showed the great potential of the use of coated particles with chitosan in a streambed in the process of partial purification of anthocyanin.

Keywords: Spouted bed. Particle coating. Chitosan, Adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Variáveis independentes para os ensaios de recobrimento.....	47
Tabela 4.2 – Variáveis independentes para os ensaios em batelada de adsorção.....	49
Tabela 5.1 – Caracterização da quitosana.....	51
Tabela 5.2 - Matriz do delineamento experimental fatorial com triplicata no ponto central, apresentado com as média das triplicatas utilizada para a resposta percentual de quitosana transferida para a superfície das partículas.	55
Tabela 5.3 - Análise estatística dos efeitos.....	56
Tabela 5.4 - Análise de variância.	58
Tabela 5.5 – Melhores condições de eficiência do processo.	59
Tabela 5.6 – Comparação dos valores gerados pelo modelo empírico com os valores obtidos experimentalmente.....	61
Tabela 5.7 - Análise EDS da partícula recoberta com quitosana em percentuais atômicos.....	65
Tabela 5.8 - Matriz do delineamento experimental fatorial utilizada em duplicata para a resposta percentual de concentração de antocianina adsorvida na superfície das partículas recobertas.	67
Tabela 5.9 - Análise estatística dos efeitos para o percentual adsorvido.....	68
Tabela 5.10 - Análise estatística dos efeitos para a capacidade de adsorção	69
Tabela 5.11 - Análise de variância do modelo empírico para percentual de adsorção...	72
Tabela 5.12 - Análise de variância do modelo empírico para capacidade de adsorção.	72
Tabela A.1 - Valores obtidos experimentalmente para ensaios de recobrimento de partículas, incluído valores que não foram utilizados no tratamento estatístico.	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de um leito de jorro.	16
Figura 3.2 - Curva típica de queda de pressão versus velocidade do ar.	18
Figura 3.3 – Mecanismo de recobrimento em película.	21
Figura 3.4 – Comportamento da liberação do princípio ativo.	22
Figura 3.5 – Mecanismo de crescimento das partículas por formação de camadas.	23
Figura 3.6 - O leito de jorro e acessórios necessários para o recobrimento.	24
Figura 3.7 – Estruturas químicas da quitina e quitosana.	31
Figura 3.8 - Transformação estrutural das antocianinas em função do pH.	33
Figura 4.1 - Fluxograma representativo de extração da quitina.	35
Figura 4.2 - Fluxograma do processo de obtenção da quitosana purificada.	36
Figura 4.3 - Esquema da unidade experimental de recobrimento de partículas.	41
Figura 4.4 – Equipamento utilizado nos ensaios de recobrimento: (a) Leito de jorro de geometria cônica-cilíndrica em funcionamento; (b) Base cônica de 0,1 m de altura e ângulo de 60°; (c) Bico atomizador de duplo fluido sobre o leito de partículas.	43
Figura 4.5 – Etapas da quantificação da eficiência do processo de recobrimento: (a) Partículas recobertas submetidas a pesagem inicial; (b) Limpeza em solução de ácido acético para retirada do recobrimento; (c) Partículas limpas submetidas a pesagem final.	45
Figura 4.6 – Extrato de antocianina do repolho roxo.	48
Figura 5.1 - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro sem pressão de atomização e temperatura do ar de entrada de 80°C.	53
Figura 5.2 - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro com pressão de atomização de 0,1 MPa e temperatura do ar de entrada de 80°C.	53
Figura 5.3 - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro sem e com pressão de atomização de 0,1 MPa e temperatura do ar de entrada de 80°C.	54
Figura 5.4 - Diagrama de Pareto.	57
Figura 5.5 - Valores observados experimentalmente em função dos valores preditos pelo modelo empírico, para a resposta eficiência do processo.	60
Figura 5.6 - Distribuição dos resíduos.	60
Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas não recobertas: (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, ×100, ×250, ×500).	62
Figura 5.8 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana com o menor rendimento obtido no processo de recobrimento em leito de jorro (59,20%): (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, ×100, ×250, ×500).	63
Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana com o maior rendimento obtido no processo de recobrimento em leito de jorro (85,94%): (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, ×100, ×250, ×500).	63

Figura 5.10 – Espectro elementar da superfície das esferas: (a) antes do recobrimento e (b) após o recobrimento.	64
Figura 5.11 – Ensaio preliminar de adsorção: (a) Ensaio de adsorção com diferentes valores de pH de solução de antocianina; (b) Partículas após o ensaio de adsorção em pH 3,0; (c) Partículas após o ensaio de adsorção em pH 6,0; (d) Partículas após o ensaio de adsorção em pH 8,0.	66
Figura 5.12 - Diagrama de Pareto para resposta percentual de adsorção.	70
Figura 5.13 - Diagrama de Pareto para resposta capacidade de adsorção.	70
Figura 5.14 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana, com o maior rendimento obtido no processo de recobrimento em leito de jorro, após o ensaio em batelada de adsorção pela antocianina em pH 8: (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).	73
Figura 5.15 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana com o maior rendimento obtido no processo de recobrimento em leito de jorro, após o ensaio em batelada de adsorção pela antocianina em pH 11: (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).	74
Figura A.1 - Curva padrão do corante comercial.	87

NOMENCLATURA

D_c	Diâmetro da coluna	m
D_i	Diâmetro interno do leito	m
D_p	Diâmetro de partícula	mm
GD	Grau de desacetilação	%
H^+	Concentração de íons H^+	mol L^{-1}
K	Permeabilidade do meio	m^2
K_l	Constante de BET	L mg^{-1}
MM	Massa molar	kDa
NA	Concentração molar de HCl	mol L^{-1}
N_B	Concentração molar da solução de NaOH	mol L^{-1}
OH^-	Concentração de íons OH^-	mol L^{-1}
Q	Vazão de alimentação	mL min^{-1}
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg g^{-1}
R^2	Coefficiente de determinação	Adimensional
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
V	Volume da solução	L
V_0	Volume de solução de quitosana	mL
V_A	Volume de HCl	mL
V_e	Volume de NaOH pela extrapolação linear ao fim da titulação	mL
V_{NaOH}	Volume de NaOH utilizado na titulação	mL
W_{AR}	Vazão do ar de jorro	Kg s^{-1}
W_{JM}	Vazão de jorro mínimo	Kg s^{-1}

W_{REL}	Vazão relativa	Adimensional
U_{jm}	Velocidade de mínimo jorro	$m\ s^{-1}$
U_M	Velocidade superficial da máxima queda de pressão no leito	$m\ s^{-1}$
ΔP_M	Queda de pressão máxima	Pa
ΔP_S	Queda de pressão no jorro estável	Pa
H	Viscosidade intrínseca	$mL\ g^{-1}$
ρ	Massa específica do fluido	$kg\ m^{-3}$
Q	Vazão volumétrica	$L^3\ t^{-1}$
M_0	Massa inicial	Kg

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. LEITO DE JORRO	16
3.1.1. Curva fluidodinâmica	17
3.2. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS	19
3.2.1. Classificação do recobrimento	21
3.2.2. Mecanismo de adesão e o processo de recobrimento	22
3.3. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS EM LEITO DE JORRO	23
3.4. ADSORÇÃO	28
3.5. QUITOSANA	29
3.5.1. Aplicação de quitosana como adsorvente	31
3.6. CORANTES NATURAIS	32
3.6.1. Antocianinas	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1. OBTENÇÃO DE QUITINA E QUITOSANA	35
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	37
4.2.1. Composição química	37
4.2.2. Massa molar	37
4.2.3. Grau de desacetilação	38
4.3. MATERIAL A SER RECOBERTO	39
4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO	40
4.5. SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO	40
4.6. SISTEMA EXPERIMENTAL	41
4.7. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	43
4.7.1. Estudo fluidodinâmico com e sem ar de atomização	43
4.7.2. Ensaio de recobrimento	44
4.7.3. Determinação da eficiência do processo de recobrimento	45
4.7.4. Análise qualitativa dos processos	46
4.7.4.1. Microscopia eletrônica de varredura	46
4.7.4.2. Análise EDS	46
4.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	46
4.9. ADSORVATO	48
4.9.1. Curva de calibração do corante	48
4.10. ENSAIOS EM BATELADA	49
4.10.1. Planejamento experimental para ensaios em batelada de adsorção ..	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	51

5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO	51
5.3.	ESTUDO FLUIDODINÂMICO.....	51
5.4.	RECOBRIMENTO DAS PARTÍCULAS	55
5.4.1.	Análise estatística para eficiência do recobrimento	55
5.4.3.	Análise qualitativa do processo de recobrimento	61
5.4.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura	61
5.4.3.2.	Análise EDS	64
5.5.	ADSORÇÃO	65
5.5.1.	Efeito do pH no processo de adsorção	66
5.5.2.	Planejamento experimental para ensaios em batelada de adsorção..	67
5.5.3.	Análise estatística para percentual e capacidade de adsorção	68
5.5.4.	Análise qualitativa após o processo de adsorção	73
5.5.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura	73
6.	CONCLUSÃO	76
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	APÊNDICES	87

1. INTRODUÇÃO

O recobrimento de partículas sólidas é uma operação que visa modificar as propriedades de superfície, sendo amplamente utilizada no processamento de uma grande variedade de produtos (BRAGA; ROCHA, 2012; EPSTEIN; GRACE, 2011; ROSA; ROCHA, 2013). Esta técnica é empregada em vários setores industriais, como: químico, farmacêutico, de alimentos e agrícola, e está relacionada com a qualidade, estabilidade e proteção do produto final.

A escolha do equipamento utilizado no processo de recobrimento está diretamente associada às propriedades físicas e químicas das partículas e às condições de processo, tais como: tamanho e densidade das partículas, escala de produção, demanda de energia, geometria do equipamento e custos operacionais. Dentre os diversos equipamentos utilizados para o recobrimento de partículas e/ou secagem de pastas e suspensões empregando inertes, pode-se citar o tambor rotatório, leitos fluidizados e leitos de jorro.

A técnica de leito de jorro foi estabelecida por GISHLER e MATHUR, em 1955, e possui aplicação em secagem de cereais, granulação, recobrimento de partículas, cristalização, reações químicas e a secagem de pastas e suspensões (FREIRE, 1992). Neste trabalho, o leito de jorro foi utilizado e sua aplicação é justificada pelas vantagens tecnológicas inerentes dessa técnica: intensa mistura no leito, recobrimento uniforme, movimento cíclico e contínuo das partículas, íntimo contato gás-sólido, altas taxas de transferência de calor e de massa, permitindo que as partículas sejam recobertas e secas de forma efetiva, bem como pelo tamanho e densidade das partículas utilizadas.

O município de Rio Grande - RS está localizado na zona litorânea do extremo sul do Brasil e caracteriza-se por ser um polo pesqueiro regional, destacando-se no processamento de camarão. A partir da etapa de descasque, são geradas grandes quantidades de resíduo sólido, sendo que cabeça e casca do crustáceo correspondem a aproximadamente 40% de seu peso total (GILDBERG; STENBERG, 2001). Este resíduo é em geral clandestinamente enterrado ou jogado no mar ou em rios, causando problemas ambientais. Tendo em vista que este resíduo é constituído por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos (ZAKARIA et al., 1998), tem havido grande interesse em seu reaproveitamento, buscando alternativas à sua disposição final.

A formulação de uma suspensão de recobrimento de natureza polimérica é definida de acordo com a finalidade do recobrimento, e uma proposta interessante é a

utilização do biopolímero quitosana que é obtida por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina da quitina.

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível, além de possuir alta capacidade de adsorção e versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais complexantes, como: filmes, membranas, fibras, esponjas, géis, esferas, nanopartículas ou apoiados em materiais inertes, fatores que possibilitam sua aplicação em uma ampla variedade de processos (CRINI; BADOT, 2008).

Partículas inertes recobertas com quitosana conferem ao sistema de adsorção características desejáveis, pois diminuem as limitações hidrodinâmicas causadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó. Assim, a obtenção de partículas recobertas com quitosana em leito de jorro, e a sua utilização como adsorvente de corantes é uma alternativa para a aplicação deste biopolímero. Diversos estudos da aplicação de quitosana para adsorção de diferentes corantes alimentícios vêm sendo realizados nas últimas décadas (DOTTO et al., 2011; DOTTO et al., 2013; CAMARA, 2014; VIEIRA, 2014; GONÇALVES, 2015; BUENO, 2016).

Nas indústrias alimentícias, os corantes artificiais são comumente utilizados para dar cor, um atributo sensorial de extrema importância, pois está associado a expectativas de sabor e qualidade. No entanto, devido a sua toxicidade, as progressivas restrições impostas pela legislação e a busca dos consumidores por alimentos chamados “naturais”, pesquisas por corantes oriundos de fontes naturais estão sendo estimuladas.

Dentre os corantes oriundos dessas fontes naturais, podem-se citar as antocianinas, que são uma classe de pigmentos flavonóides que confere cor a diversas flores, frutas e folhas, e que vão do vermelho ao azul (RAUSCHER, 2006; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007) e podem substituir alguns corantes artificiais (OZELA, 2004). As antocianinas são solúveis em meio aquoso e sofrem mudanças de cor em função do pH (FOSSEN et al., 1998), temperatura, luz, oxigênio, entre outros fatores. O repolho roxo é uma importante fonte de antocianinas, seu extrato representa uma fonte econômica e relativamente rica deste corante (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997), quando se comparada a outros extratos antociânicos (LOPES, 2007).

Com base nessa premissa, unindo a importância da utilização de quitosana no processo de recobrimento ao aproveitamento de corantes naturais, uma alternativa é utilizar partículas recobertas como adsorventes de antocianinas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi a parametrização do processo de recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito de jorro, identificando as melhores condições para realização do processo, e sua posterior aplicação na operação de adsorção de antocianinas em batelada.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter quitosana a partir de rejeitos de camarão e caracterizá-la;
- Realizar o estudo fluidodinâmico do leito de jorro com esfera de vidro, para a determinação experimental dos parâmetros fluidodinâmicos;
- Promover o recobrimento de esferas de vidro pela técnica leito de jorro, em diferentes condições de temperatura e vazão de ar de jorro, e vazão da solução de recobrimento, e avaliar o efeito destes fatores no processo, através da resposta eficiência do processo;
- Avaliar a qualidade do processo de recobrimento das esferas de vidro por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Utilizar as esferas recobertas com quitosana obtidas em leito de jorro na adsorção de antocianina, um corante natural extraído do repolho roxo, em solução aquosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LEITO DE JORRO

A técnica de leito de jorro foi estabelecida por GISHLER e MATHUR, em 1955. O desenvolvimento desta técnica visava inicialmente à secagem de trigo, em substituição ao uso do leito fluidizado. Posteriormente, a sua utilização foi ampliada a outros processos, tais como: secagem de cereais, granulação, recobrimento de partículas, cristalização, reações químicas e a secagem de pastas e suspensões (CONCEIÇÃO FILHO, 1997).

A aplicação do leito de jorro em operações que envolvem o contato sólido-fluido é justificada por suas vantagens: movimento cíclico e contínuo das partículas, excelente contato sólido-fluido, altas taxas de transferência de calor e massa (permitindo, por exemplo, no processo de recobrimento, que as partículas sejam recobertas e secas simultaneamente), faixa de tamanho e densidade das partículas utilizadas que não se mostram apropriadas na fluidização ($dp > 1$ mm), recobrimento uniforme do sólido (que confere qualidade no produto final), além de possibilitar a secagem de uma vasta gama de materiais, inclusive termicamente sensíveis, como, por exemplo, alguns tipos de pastas alimentícias (ALMEIDA, 2009).

O leito de jorro consiste de uma coluna que pode ter a configuração cônica, ou mais usualmente uma coluna cilíndrica assentada sobre uma base tronco-cônica, onde são adicionadas partículas sólidas, e de uma injeção de fluido por um orifício centrado na base do leito (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Esquema de um leito de jorro.



Fonte: MATHUR; EPSTEIN (1974).

O leito de jorro é composto por três regiões distintas, o jorro, o ânulo e a fonte, conforme indicado na Figura 3.1. Quando o fluido injetado ascende através do leito de partículas com taxa de escoamento baixa, o fluido somente percola através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias caracterizando um leito fixo. A partir de uma determinada taxa de escoamento de fluido, observa-se que as partículas se movem, e forma-se uma cavidade central de fluido no leito de partículas. Esta cavidade aumenta proporcionalmente ao aumento da taxa de injeção do fluido, até que as partículas atingem certo nível superior do leito e, então recirculam na região anular entre a cavidade central de fluido e a parede da coluna, onde elas caem escoando lentamente para o centro do leito em contracorrente com o gás. Estabelece-se assim um movimento sistemático, contínuo e cíclico das partículas, que caracteriza o leito de jorro (EPSTEIN; GRACE, 2011; MATHUR; EPSTEIN, 1974).

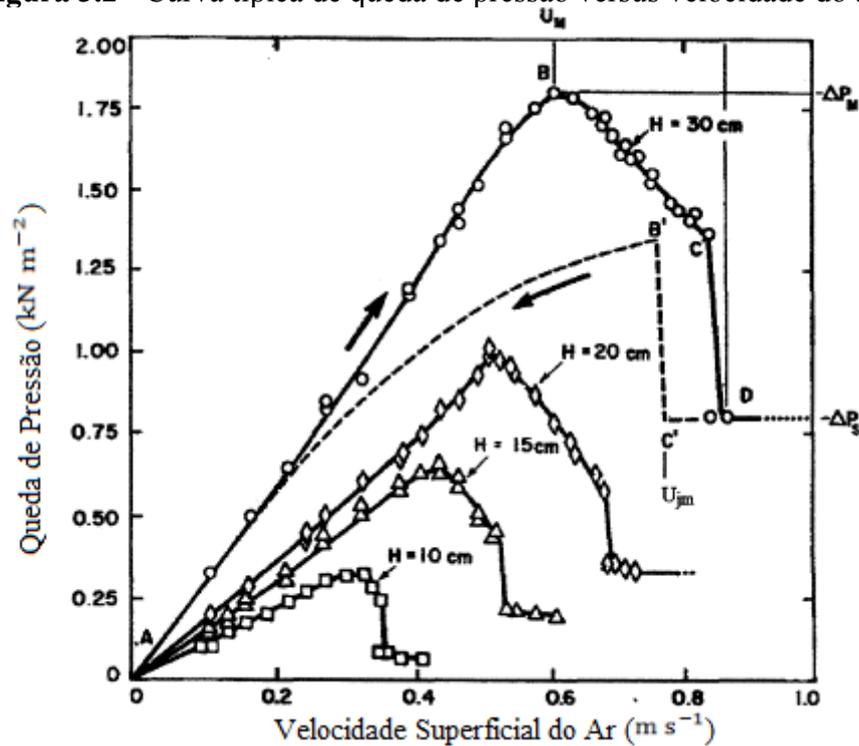
As configurações mais usuais de leito de jorro são as constituída por uma coluna cilíndrica com base cônica, como utilizado em diversos trabalhos (ALMEIDA, 2009; LIMA, 2004; MARQUES, 2007; MELO, 2015; ROSA, 2010; XU et al., 2004) e ou a configuração cônica, como por exemplo utilizado por Olazar et al. (2006) e Bueno (2016). Entretanto outras variações de configurações de leito de jorro foram propostas, como: leito jorro-fluidizado, retangular (DONIDA 2000; FREITAS et al, 2004) e configurações com diferentes modelos de distribuidores do fluido, como os propostos por Li et al., (2012); Piskova; Mörl, (2008), entre outros.

3.1.1. Curva fluidodinâmica

O mecanismo de transição de um leito estático para o leito de jorro pode ser obtido experimentalmente e representado através do gráfico da queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do gás, denominado curva fluidodinâmica. A obtenção desta curva permite também a identificação de importantes parâmetros fluidodinâmicos de operação, como a velocidade (ou vazão) de jorro mínimo, a máxima queda de pressão do leito e a queda de pressão proporcionada pelo leito condição de jorro estável.

Na Figura 3.2, têm-se a representação das curvas fluidodinâmicas para quatro alturas de leito (10, 15, 20 e 30 cm) em um sistema formado por ar e grãos de trigo, com $d_p = 3,6$ mm, $D_c = 15,2$ cm, $D_i = 1,27$ cm e $\theta = 60^\circ$.

Figura 3.2 - Curva típica de queda de pressão versus velocidade do ar.



Fonte: MATHUR; EPSTEIN (1974).

A curva fluidodinâmica é caracterizada pelo acréscimo da velocidade do gás, até a obtenção do jorro (segmento ABCD) e o processo reverso, isto é, a redução da velocidade, ponto no qual há o colapso do jorro, seguindo até o ponto de partida (segmento DC'B'A).

Iniciando-se no ponto zero, conforme a velocidade superficial do ar é aumentada, observa-se a seguinte seqüência de eventos (MATHUR; EPSTEIN, 1974):

- A baixas velocidades do gás, este simplesmente passa pelas partículas sem perturbá-las, a queda de pressão aumenta linearmente com a taxa de escoamento (sentido A-B), como em um leito fixo de partículas.
- A certa velocidade superficial do ar, o fluxo torna-se suficientemente forte para mover as partículas, causando a formação de uma cavidade na região central do leito, logo acima do orifício de entrada. As partículas circunvizinhas da cavidade são comprimidas contra o material acima, formando um arco compacto que oferece uma grande resistência ao fluxo do gás, acarretando em um aumento na queda de pressão total através do leito.
- Com um acréscimo no escoamento do gás, a cavidade se alonga formando o chamado “jorro interno”. Os sólidos compactados ainda permanecem acima do jorro

interno, e a queda de pressão atinge um máximo (ΔP_M) no ponto (B). A velocidade superficial correspondente é chamada de U_m .

- Com o aumento da taxa de escoamento além do ponto (B), a altura da cavidade interna no jorro torna-se grande em comparação com os sólidos compactados acima do jorro. A queda de pressão então passa a decrescer ao longo de (B–C).

- Aproximando-se do ponto (C), sólidos são deslocados para o centro da cavidade ocasionando uma expansão considerável do leito, resultando em um decréscimo na queda de pressão. Essa expansão é geralmente acompanhada pela expansão alternada de contração do jorro interno.

- Com um pequeno aumento na vazão do gás além do ponto (C), conhecido como ponto de jorro incipiente, o jorro interno rompe através da superfície do leito. Quando isto acontece a concentração de sólidos acima do jorro decresce brutalmente, resultando em uma considerável redução na variação da pressão até o ponto (D). Assim, o leito torna-se móvel e um jorro estável inicia-se. O ponto (D) representa o início do jorro.

- Com um aumento na taxa de escoamento do gás após o ponto (D), o fluxo adicional passa simplesmente através da região do jorro, que é estabelecido com a mínima resistência, formando a fonte, que não fornece efeito significativo na queda de pressão. A queda de pressão (ΔP_S) além do ponto D continua praticamente constante.

A velocidade de jorro incipiente (C) e o princípio do jorro (D) dependem das características do leito, não sendo precisamente reprodutíveis. Uma velocidade mais reprodutível é a velocidade de jorro mínimo (U_{jm}), que é obtida diminuindo-se gradualmente o escoamento de gás. O leito permanece em estado de jorro até o ponto C', que representa a condição de mínimo jorro. Uma pequena redução na velocidade do gás nestas condições provoca o colapso do jorro e a queda de pressão aumenta abruptamente até o ponto B'. Diminuindo a taxa de escoamento tem-se uma diminuição gradativa da queda de pressão ao longo da trajetória (B'-A).

3.2. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS

O recobrimento é uma operação unitária que tem por objetivo a modificação das propriedades de superfície das partículas, sendo amplamente utilizada nas indústrias farmacêutica, alimentícia e agrícola para o processamento de comprimidos, cosméticos,

doces e confeitos, enzimas, proteínas, vegetais, microencapsulamento de bactérias e ingredientes alimentícios, sementes e fertilizantes (HEMATI et al., 2003).

O processo de recobrimento possui a finalidade de revestir totalmente a superfície, através da aspersão de uma solução sobre as partículas em movimento em um leito, sendo geralmente uma suspensão polimérica o agente de recobrimento. (DONIDA, 2000; FREIRE; OLIVEIRA, 1992; TENOU; PONCELET, 2002).

Segundo Freire e Oliveira (1992), os principais tipos de recobrimento dividem-se em três grupos: recobrimento com suspensões à base de açúcar, recobrimento por película e recobrimento por solidificação de material fundido.

Recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar: A aplicação do recobrimento em comprimidos com soluções de açúcar realiza-se em várias etapas, que fazem com que o processo completo, em equipamento convencional, dure de horas a dias para cada carga de comprimidos. O processo comum, utilizando esse tipo de solução, ocorre da seguinte forma: aplicação de uma cera sobre o comprimido (etapa de selamento); um pré-recobrimento com um xarope menos viscoso; o recobrimento propriamente dito com a solução, e um polimento final. Devido a estas várias etapas, o produto final tem o tamanho bastante aumentado e o volume do comprimido chega a ser 50% superior ao original. Como consequência, o recobrimento protege eficientemente a droga das condições externas e mascara o sabor e/ou odor indesejável. É uma técnica também utilizada para o recobrimento de balas e confeitos (EPSTEIN; GRACE, 2011).

Recobrimento à base da solidificação de materiais fundidos: As principais diferenças referentes aos procedimentos utilizados neste tipo de recobrimento são: o material é atomizado sobre as partículas no estado fundido; geralmente não se utiliza solventes. O recobrimento é obtido por resfriamento do leito, provocando a solidificação do material de cobertura sobre as partículas. Um exemplo de aplicação desta técnica é o recobrimento de fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente.

Recobrimento por película: Esta operação consiste na deposição de uma membrana fina e uniforme na superfície das partículas, conforme Figura 3.3. Na operação de recobrimento por película, o agente de recobrimento geralmente é atomizado sobre um leito móvel do material.

Os componentes principais de uma composição para o recobrimento por película são um polímero base, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente, sendo

os principais polímeros utilizados os derivados de celulose e solúveis em água ou em solventes de base orgânica.

A incorporação de um plastificante na formulação tem a finalidade de dar flexibilidade à película final, de forma a suportar melhor os esforços. Já os solventes têm a função de facilitar a deposição dos materiais formadores de película à superfície do substrato. As principais vantagens desse processo são:

- pequena variação de peso, tamanho e forma do produto final;
- curto tempo de processamento;
- maior eficiência e rendimento do processo;
- flexibilidade das formulações;
- maior resistência da cobertura.



Fonte: EPSTEIN; GRACE (2011).

3.2.1. Classificação do recobrimento

De acordo com Kleinbach e Riede (1995), cada produto recoberto possui diferentes requisitos de qualidade. Porém, muitas aplicações, como a coloração de alimentos e a geração de produtos com efeito retardado, exigem um recobrimento uniforme e de mesma espessura em toda sua superfície. Sendo assim, pode-se classificar o processo de recobrimento nos seguintes tipos, conforme a Figura 3.4:

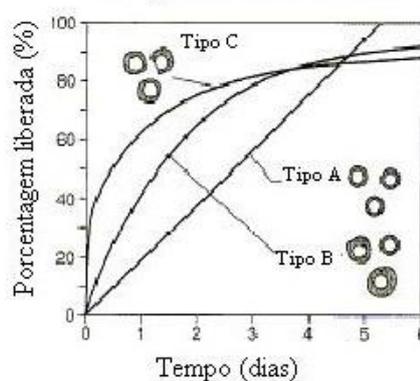
- Tipo A (recobrimento ideal): tipo de recobrimento que se apresenta intacto, tendo como principais características, espessura uniforme em toda a superfície e liberação da substância ativa de maneira gradual. A relação entre a liberação da substância ativa e o tempo apresenta-se como uma função linear.

- Tipo B: apresenta recobrimento sempre intacto, podendo variar a espessura e o tamanho do núcleo da partícula, além da própria camada de recobrimento. Assim, a liberação do princípio ativo é uma função não linear, ou seja, as partículas com

menor espessura de recobrimento liberam a substância ativa mais rapidamente enquanto que as partículas com maior espessura possuem liberação mais lenta.

- Tipo C: a diferença básica em relação ao tipo B encontra-se no fato das partículas apresentarem buracos em sua estrutura. Essas partículas perdem seus ingredientes ativos quase que imediatamente, resultando em uma curva descontínua, no princípio do processo. Após isso, a atividade da substância segue as características do tipo B.

Figura 3.4 – Comportamento da liberação do princípio ativo
Liberação da Substância Ativa



Fonte: KLEINBACH; RIEDE (1995).

3.2.2. Mecanismo de adesão e o processo de recobrimento

O desempenho do processo de recobrimento depende das características inerentes aos materiais de recobrimento e do sólido, conseqüentemente da fluidodinâmica e também da adesão recobrimento-partícula. Após o contato inicial entre a gota e a superfície da partícula, a interação entre ambas determina a captura ou não da gota.

No processo de recobrimento, a gota é capturada pelo sólido e seca, formando o filme aderido, enquanto na secagem a gota é capturada pelo sólido, seca e desprende-se, pois não existe força suficiente para mantê-la aderida.

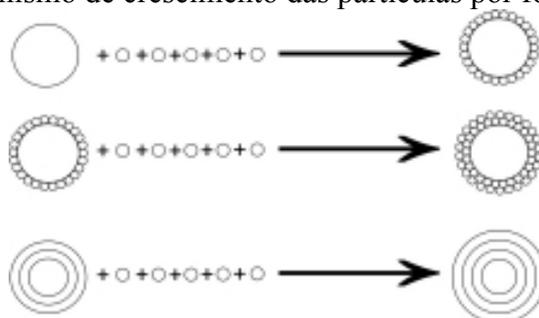
O mecanismo de crescimento das partículas em um leite é governado por dois princípios (HEMATI et al, 2003; VON DAAKE; STEPHAN, 2017):

Aglomerção: resulta da aderência de pequenas partículas pela formação de pontes líquidas e sólidas entre elas. Este mecanismo promove a formação de partículas maiores com pelo menos duas vezes seu tamanho inicial, chamadas de aglomerados.

Formação de camadas: corresponde à deposição de um ingrediente sobre toda a superfície da partícula.

No processo de recobrimento estuda-se o mecanismo de formação de camadas, em que as gotas da suspensão são aderidas ao sólido e forma um filme sobre a partícula, com a formação da camada inicial. Consequentemente, com a deposição de suspensão sobre a camada formada, têm-se a formação de diversas camadas, conforme a Figura 3.5.

Figura 3.5 – Mecanismo de crescimento das partículas por formação de camadas.



Fonte: HEMATI et al, (2003).

A adesão das gotas do material de revestimento na partícula envolve a característica da molhabilidade e espalhamento sobre o sólido. A molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser quantificada pelo ângulo de contato entre as três fases presentes: sólido-líquido-gás.

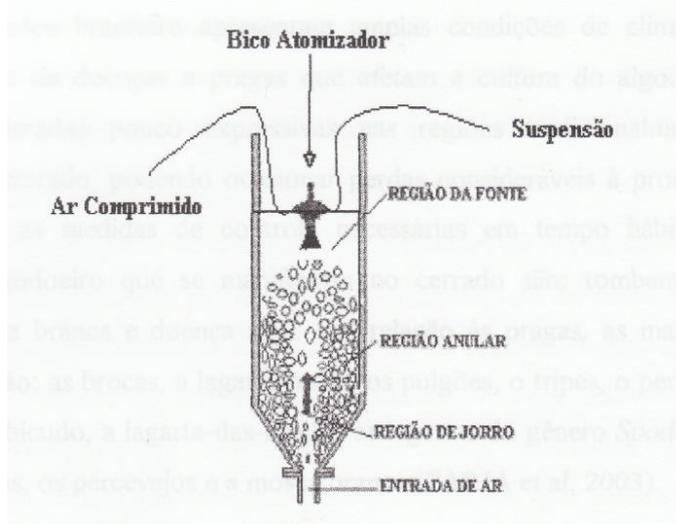
Uma variedade de métodos tem sido desenvolvidos e aplicados para o processo de recobrimento, o leito fluidizado, o leito de jorro, panelas e tambores rotatórios são exemplos.

3.3. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS EM LEITO DE JORRO

No recobrimento em leito de jorro, uma corrente de fluido pré-aquecido passa ascendentemente pelo leito de partículas com uma velocidade superior à velocidade de jorro mínimo. Devido à passagem do fluido as partículas são vigorosamente movimentadas e misturadas o que ocasiona uma eficiente secagem da suspensão de recobrimento (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). A suspensão de recobrimento entra em contato com as partículas através da dispersão, na forma de gotículas, em um bico atomizador de duplo fluido (Figura 3.6) que pode estar localizado acima, abaixo ou na lateral do leito. A regulagem da vazão de suspensão é extremamente importante, pois,

mantém estável a fluidodinâmica do sistema e evita a deposição excessiva de material de recobrimento nas paredes do leito e entre as partículas. O processo de recobrimento envolve o molhamento e posterior secagem das partículas pelas gotículas atomizadas, numa sequência de ciclos até que a partícula esteja completamente revestida pelo filme seco da suspensão.

Figura 3.6 - O leito de jorro e acessórios necessários para o recobrimento.



Fonte: DONIDA (2000).

Diversos autores estudaram o processo de recobrimento em leito de jorro, focando as análises nos parâmetros operacionais, na fluidodinâmica do sistema, no desenvolvimento de processos e nos parâmetros de eficiência e qualidade do processo e do produto.

Schneider e Bridgwater (1993) verificaram que os leitos de esferas de vidro, que são partículas mais densas, poderiam ser operados com um volume de líquido de 1,5 a 2 vezes maior que os leitos de esferas de acrílico, apresentando o mesmo comportamento quando comparado com o leito de esferas de ABS® (vazão até 70% maiores para as partículas de vidro sem apresentar instabilidade).

Ayub (1997) recobriu ureia com enxofre fundido utilizando leito de jorro bidimensional, com ângulo de base de 60°. Utilizou, no referido estudo, temperaturas de insuflamento de ar no leito de jorro numa faixa que variava de 69 a 82,5°C com vazões de enxofre na faixa de 26,8 a 33,9 g min⁻¹, atingindo melhor qualidade do produto em níveis mais elevados de temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e ar de atomização. A eficiência do processo de recobrimento ficou compreendida entre 80,34 e 88,93 %, porém evidenciou a presença de crateras nas partículas recobertas.

Oliveira (1997) estudou o recobrimento de partículas de alumina porosa em leito de jorro cônica-cilíndrico, com ângulo de base de 60° , 140 mm de diâmetro e 400 mm de altura. O diâmetro de abertura da entrada de ar era de 0,394 cm. Neste estudo, foram variadas a temperatura do ar de entrada na faixa de 67 a 83°C e razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar (W_s/W_g) na faixa de $2,65 \times 10^{-3}$ a $4,71 \times 10^{-3}$, utilizando razões da vazão de ar de jorro pela vazão volumétrica da condição de jorro mínimo (Q/Q_{jm}) de 1,5 a 1,7. Observou que o aumento da razão da vazão mássica da suspensão pela vazão mássica total de ar influenciou diretamente a taxa de crescimento e eficiência do processo de recobrimento, aumentando ambos. Também observou que o aumento da razão da vazão do ar de jorro pela vazão volumétrica de jorro mínimo influenciou negativamente os referidos parâmetros e que a temperatura de entrada de ar de jorro não apresentou nenhuma influência nestes parâmetros.

Queiroz Filho (1997) estudou o recobrimento de comprimidos com filme polimérico em leito de jorro bidimensional. Observou que posições distintas da atomização da suspensão (topo, base e parede do leito) não apresentou diferença significativa na qualidade do produto obtido.

Donida (2000) verificou a melhoria da qualidade do recobrimento com a temperatura de aproximadamente 80°C e que, acima desta temperatura, houve a queda deste parâmetro. Esta qualidade melhorou também com o aumento da taxa de alimentação da suspensão de recobrimento e piorou com o aumento do escoamento do ar de atomização.

Oliveira (2003) estudou o comportamento e a viabilidade de aplicar revestimento gastro-resistente em cápsulas gelatinosas moles investigando as seguintes variáveis: ângulo da base cônica, W_s/W_g (razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar), Q/Q_{jm} (razão da vazão de ar de jorro pela vazão volumétrica da condição de jorro mínimo), massa inicial de cápsulas no leito e tamanho das cápsulas. O jorro apresentava as seguintes características: diâmetro de coluna de 20 cm, ângulo da base cônica de 40° , temperatura do ar de jorro constante em 55°C e tempo de operação fixo em 45 min. Observou que os melhores resultados foram obtidos para uma carga de partículas de 300 g e que a eficiência do processo de recobrimento aumentou com o aumento da razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar,

Adeodato (2003) estudou a fluidodinâmica do processo de recobrimento em leito de jorro cônica-cilíndrico. Observou, neste estudo, que em leitos com elevado grau

de saturação, as partículas tornam-se mais pesadas e ocorre o decréscimo da velocidade nas partículas no ânulo.

Donida (2004) observou em seu estudo que valores de queda de pressão estável e velocidade de jorro mínimo no processo de recobrimento em leito de jorro não foram influenciados pela pressão do ar de atomização (10, 20 e 30 psig). No referido estudo, utilizou vazões volumétricas da suspensão de recobrimento de até 12 mL min^{-1} com atomização na base do leito, e observou que vazões maiores que $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ ocasionaram o encharcamento do leito com conseqüente colapso do jorro após poucos minutos.

Marques (2007) estudou a influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base. No referido estudo, utilizou tempo de recobrimento fixo em 30 min, altura de leito fixo para as diferentes partículas utilizadas de 15,5 cm, velocidade do ar de jorro de 15 % acima da velocidade de jorro mínimo, temperatura do ar de jorro de 60°C , vazão volumétrica da suspensão de recobrimento de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ e pressão de atomização de 20 psig. Observou que são necessários aumentos da vazão de ar no jorro para manter a dinâmica do leito. O referido autor também observou que a massa de suspensão aderida à superfície das partículas após 30 min de processo com atomização na base é equivalente a quantidade de suspensão aderida à partícula durante 10 min de processo com o bico atomizador posicionado no topo do leito.

Almeida e Rocha (2008) analisaram o processo de recobrimento de sementes de brócolos com suspensão aquosa de hidroxietilcelulose em leito de jorro. O objetivo do estudo foi aprimorar a técnica de recobrimento de sementes utilizando um leito móvel. Foram investigados os efeitos das variáveis operacionais temperatura do ar de jorro, pressão do ar de atomização e vazão da suspensão de recobrimento na eficiência do processo de recobrimento e na germinação das sementes. Os autores concluíram que a eficiência do processo foi influenciada positivamente pela menor pressão de atomização e pela interação positiva das três variáveis independentes acima citadas. As melhores eficiências foram obtidas com o menor nível de pressão de atomização ($1,034 \times 10^5 \text{ Pa}$), o maior nível de vazão de suspensão (8 mL min^{-1}) e o menor nível de temperatura de ar de jorro (50°C); ou o menor nível de vazão (6 mL min^{-1}) e o maior nível de temperatura (70°C). O poder de germinação das sementes recobertas foi influenciado negativamente pela pressão de atomização. A suspensão proporcionou uma discreta proteção das sementes quando expostas a ambientes com altas concentrações de vapor de água.

Martins et al., (2008) avaliaram os efeitos da geometria do leito de jorro e das condições operacionais na fluidodinâmica e eficiência de adesão durante o recobrimento de capsulas rígidas de gelatina. Os parâmetros geométricos analisados foram o diâmetro do leito (150 mm e 200 mm) e o ângulo da base cônica do leito (40° e 60°). As variáveis de processo estudadas foram: a razão vazão mássica de alimentação da suspensão e de ar de jorro (W_s/W_{ar}), a massa das capsulas adicionadas ao leito (M_0) e a razão vazão volumétrica de ar de jorro e de jorro mínimo (Q/Q_{jm}). As variáveis de respostas foram o coeficiente de crescimento linear da partícula (K_1) e a eficiência de adesão ou do processo (η). Os autores concluíram que a equação da regressão linear para a variável dependente K_1 descreve adequadamente o processo, com valores de R^2 de 0,872. A análise de variância (ANOVA) revelou que o aumento de W_s/W_{ar} , Q/Q_{jm} e ângulo da base cônica aumenta significativamente a eficiência de adesão. Valores de η superiores a 90 % foram alcançados a partir de uma precisa seleção das condições operacionais, indicando a viabilidade do processo de recobrimento de capsulas rígidas de gelatina.

Rosa (2010), ao estudar o recobrimento de ureia em leito de jorro com o objetivo de minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização, observou que o filme de recobrimento proporcionou proteção à ureia, resultando em menores perdas de nitrogênio em relação à ureia não recoberta. Através da análise estatística foram obtidas as condições ideais para maximizar a eficiência do processo e o crescimento das partículas, verificando a influência das variáveis: temperatura do ar de jorro, vazão da suspensão de recobrimento e pressão do ar de atomização no processo de recobrimento das partículas de ureia em leito de jorro. O autor obteve as condições ideais de utilização com temperatura de 74°C, associada a 11 mL min⁻¹ de vazão de suspensão e pressão de atomização do ar de 10 psig, e uma eficiência de recobrimento de 68,98 %, sendo estes resultados considerados bastante satisfatórios.

Braga (2012) aprimorou o estudo de recobrimento em termos de tensão superficial do sólido e características de molhabilidade e adesão, antes e após a formação da primeira camada de recobrimento sobre partículas de vidro e ABS[®] (copolímero acrilonitrila butadieno estireno) em leito de jorro. Foram utilizadas cinco suspensões poliméricas aquosas que se diferenciaram quanto às propriedades físicas (concentração de sólidos, tensão superficial e reologia), sendo observada uma diminuição das forças de adesão com o aumento da espessura do filme; porém, todos os valores de ângulo de contato se mantiveram abaixo de 70°, indicando boa molhabilidade e condições para o recobrimento. Os valores de eficiência de recobrimento obtidos ficaram acima de 60 %,

e todos os valores de desvio médio para as duplicatas, abaixo de 10 %, indicando boa eficiência e reprodutibilidade do processo.

Bueno (2016) estudou o recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito de jorro, e sua posterior aplicação na operação de adsorção dos corantes amarelo tartrazina e reativo preto 5, em leito fixo. A partir da realização de ensaios fluidodinâmicos com diferentes cargas de leito, observou que as esferas de vidro de 3 mm de granulometria apresentaram a melhor condição para jorro para a massa de partículas de inerte de 200 g. A quantificação do processo de recobrimento nas condições de temperaturas de 70, 80 e 90°C, pressão de atomização de 1 atm, vazão constante de 5 mL min⁻¹ pulverizada sobre as partículas no interior do leito com um tempo total de processo fixo em 40 min, apresentou valores superiores a 60 %. Em termos de eficiência do processo de recobrimento, os maiores valores foram observados para as concentrações de 0,5 % e 0,7 % m/v de quitosana em suspensão de recobrimento constituída por uma base de 3,5 g de hidroxietilcelulose, 0,75 g de polietilenoglicol e 1,00 g de estearato de magnésio.

3.4. ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre quando um soluto gasoso ou líquido se acumula na superfície de um sólido ou líquido formando um filme atômico ou molecular (RUTHVEN, 1984). Para isto devem ser considerados os seguintes parâmetros operacionais: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (PERUCH, 1997). O princípio que rege a adsorção é a redução das forças interfaciais entre o fluido e o sólido adsorvente resultando na transferência de massa do soluto para a superfície do sólido (SCHWANKE, 2002).

Quando se estudam os mecanismos de transferência de massa no interior de um meio poroso num processo adsorativo, duas escalas de observação devem ser consideradas:

a) A escala microscópica onde se consideram os poros, os quais se apresentam grandes diante das dimensões moleculares, e geralmente exibindo grande amplitude de variação em seus tamanhos (ALVES, 1998). O tamanho do poro determina a acessibilidade da molécula de adsorbato à superfície de adsorção, portanto, quanto maior a superfície de contato entre o adsorvente e adsorbato maior é a capacidade de adsorção (SUZUKI, 1990).

Segundo a definição da IUPAC, material poroso é definido como um sólido com poros, isto é, com cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos que largos. Para classificar a porosidade, diversas técnicas podem ser utilizadas, como por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura, a picnometria, porosimetria, espalhamento de raios-x a baixo ângulo e adsorção química, entre outras (THOMMES et al., 2015).

b) A escala macroscópica, onde os fenômenos de transferência são descritos por equações cujas variáveis e os parâmetros considerados são representativos de grandezas físicas médias. O volume elementar representativo, como definido por Bear (1972), permite estabelecer uma equivalência entre o meio real disperso e um meio fictício contínuo. As modelagens nesta escala são geralmente fundamentadas sobre o conhecimento dos fenômenos físicos presentes (conservação da massa e da energia, leis de Fick e de Fourier etc). Elas permitem, sobre certas hipóteses, prever a evolução espaço-temporal dos estados hídrico, químico e térmico do meio poroso em função das condições iniciais e dos limites, por meio de parâmetros macroscópicos como os coeficientes de difusão e de dispersão, as condutividades hidráulica e térmica etc. (LOPES, 2002).

O fenômeno de adsorção pode ser classificado, quanto às forças responsáveis pela adesão, em dois tipos: fisissorção ou adsorção física e quimissorção ou adsorção química. A primeira envolve forças intermoleculares relativamente fracas, causada principalmente por forças de *van der Waals* e interações eletrostáticas, e a quimissorção envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química, como compartilhamento de elétrons ou atração eletrostática, entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Quando, por exemplo, um fluido contendo um soluto (adsorbato) entra em contato com um adsorvente, o processo de adsorção se iniciará. A adsorção continuará até um equilíbrio ser estabelecido entre o soluto em solução e a mesma substância no estado adsorvido. O equilíbrio consiste de uma relação entre a concentração das espécies em solução e a “concentração” da mesma espécie no estado adsorvido, isto é, a quantidade de espécie adsorvida por unidade de massa de adsorvente.

3.5. QUITOSANA

A quitosana β -(1-4)-D-glucosamina é um polímero de alta massa molar, obtido a partir da desacetilação da quitina β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, a qual é encontrada em exoesqueletos de insetos, carapaças de crustáceos e parede celular de

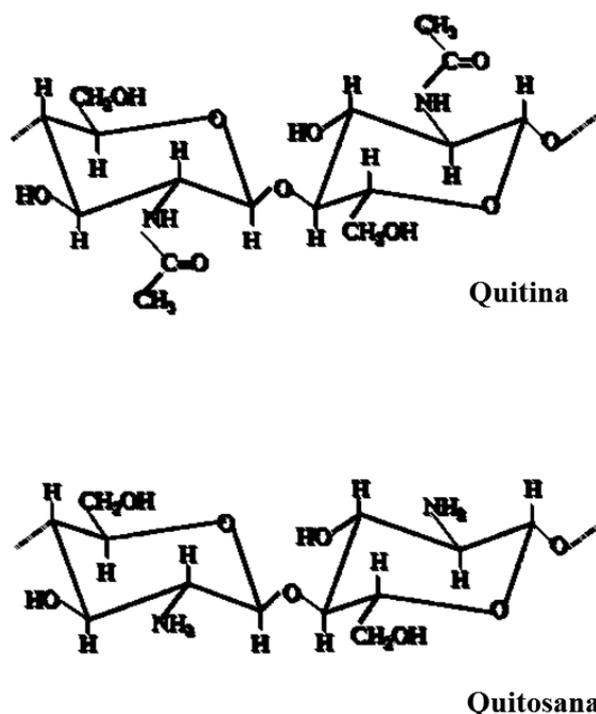
fungos (RINAUDO, 2006). Este polímero possui uma estrutura cristalina altamente organizada, tornando-o insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, além da baixa reatividade química, que por sua vez, é o fator que limita sua utilização (PRASHANTH et al., 2007).

No processo de desacetilação alcalina da quitina, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glicosamina que contém um grupo amínico livre, aumentando a solubilidade do polímero em meios aquosos (GUPTA; SUHAS, 2009). O grau de desacetilação, a massa molar e conteúdo de impurezas dependem das fontes naturais de matéria-prima e de variáveis do processo de obtenção da quitosana, como por exemplo, tempo de reação, diâmetro de partículas e concentração dos reagentes (DOTTO; SOUZA; PINTO, 2011; MOURA et al., 2011).

Do ponto de vista químico, a única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2. Os grupos amino da quitosana estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) podem ser utilizados na preparação de derivados (GUIBAL, 2004).

O grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica da quitosana é o responsável pela alta hidrofiliabilidade da quitosana. Do ponto de vista tecnológico, estes grupos permitem a utilização da quitosana como biomaterial na forma de micropartículas, géis e membranas. Além disso, a quitosana pode ser modificada fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua versatilidade em ser preparada em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, fibras e apoiada em materiais inertes (WAN NGAH et al., 2011). A Figura 3.7 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana.

Figura 3.7 – Estruturas químicas da quitina e quitosana.



Fonte: Adaptado de GUIBAL (2004).

3.5.1. Aplicação de quitosana como adsorvente

Devido à alta afinidade com inúmeras variedades de corantes, a quitosana tem sido amplamente aplicada em processos adsorptivos (CRINI; BADOT, 2008). Tal polímero, entretanto, introduz fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema, como perda de carga e obstrução em colunas de adsorção quando utilizada na forma de flocos ou pó, devido às características das partículas (densidade, formato e tamanho) e por isso tem sido mais utilizada na remoção de corantes em processos de adsorção descontínuos (GUIBAL, 2004; GUPTA; SUHAS, 2009).

Segundo Crini e Badot (2008), os fatores que influenciam a adsorção de corantes por quitosana em sistemas descontínuos estão divididos em: influência das características da quitosana que está diretamente relacionada à origem (camarão, caranguejo ou lagosta), à natureza física e à estrutura molecular; influência das condições de ativação; influência das variáveis do processo; influência da química do corante e efeito das condições da solução.

A fim de conferir maior resistência mecânica à quitosana e melhorar os aspectos de transferência de massa, viabilizando-a para que possa ser utilizada em processos de adsorção contínuos, têm sido testados materiais derivados de quitosana,

dentre eles, esferas de quitosana e quitosana imobilizada em material inerte (CESTARI et al., 2004; CHANG; JUANG, 2004; VIJAYA et al., 2008; WAN et al., 2010).

3.6. CORANTES NATURAIS

Com a descoberta dos corantes sintéticos nos séculos XVIII e XIX, bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou, inclusive na tentativa de mascarar alimentos de baixa qualidade. Desde então, os corantes sintéticos foram cada vez mais usados, especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder corante em relação às substâncias naturais, incentivando novas descobertas (WAN NGAH et al., 2011).

Muitos estudos demonstram as reações adversas que os corantes sintéticos podem causar e a substituição destes pigmentos sintéticos por pigmentos naturais, é um importante passo para produzir alimentos mais saudáveis, pois além da capacidade de dar cor muitos possuem propriedades funcionais e/ou terapêuticas (DERNER, 2006).

As antocianinas são pigmentos que tem despertado cada vez mais interesse na aplicação em produtos alimentícios, principalmente por possuírem características como cores atrativas, solubilidade em água e efeitos benéficos à saúde como antioxidantes (PAZMIÑO-DURÁN et al., 2001). O consumo regular de antocianinas e outros polifenóis em frutas, legumes, vinhos, compotas e conservas está associada à provável redução dos riscos de doenças crônicas como câncer, doenças cardiovasculares, inibição de vírus e a doença de Alzheimer (ANDERSEN; JORDHEIM, 2006).

Neste contexto, embora o grande potencial de aplicação que as antocianinas representam em indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética, o seu uso tem sido limitado devido alguns inconvenientes como porcentagens baixa de extração e instabilidade relativa, que é afetada por fatores físicos e químicos predominantes durante o processamento de alimentos e armazenamento (BOBBIO; MERCADANTE, 2008).

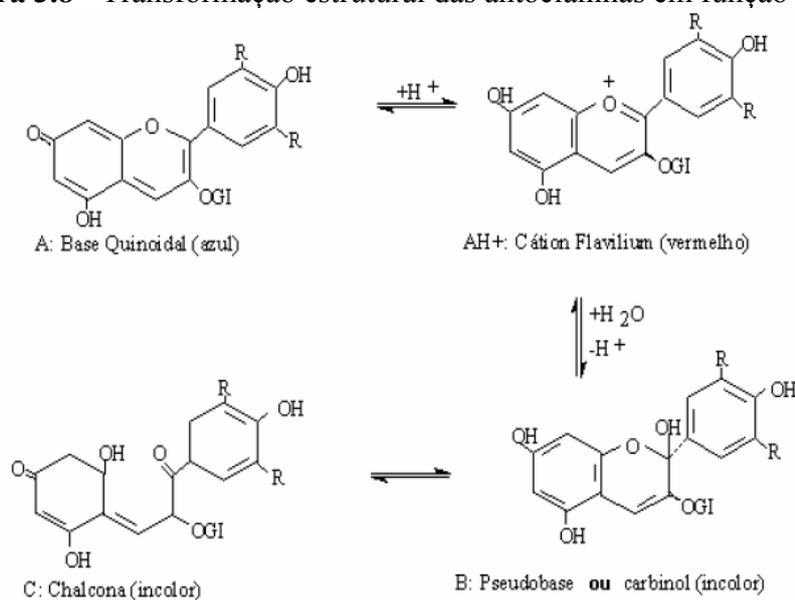
3.6.1. Antocianinas

Os flavonoides envolvem um grupo de numerosos pigmentos fenólicos e são os principais responsáveis pelo aspecto colorido das folhas e flores, podendo estar presentes em outras partes das plantas (RAUSCHER, 2006; VOLP et al., 2008).

Uma classe importante de compostos flavonoides são as antocianinas, que apresentam tonalidade variando de vermelho intenso a violeta e azul (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007) e compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal.

Em soluções aquosas, as antocianinas se encontram em equilíbrio sob quatro formas: cátion *flavilium* (vermelho), base anidra quinoidal (azul), pseudo-base ou carbinol (incolor), e chalcona (incolor) (CONSTANT, 2003), como mostrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Transformação estrutural das antocianinas em função do pH.



Fonte: JACKMAN; SMITH (1992).

Naturalmente a coloração das antocianinas é diretamente influenciada pela substituição dos grupos hidroxila e metoxila na molécula. Incrementos no número de grupos hidroxila tendem a tornar a coloração azulada. Na direção contrária, incrementos no número de grupos metoxilas aumentam a intensidade do vermelho (LÓPEZ et al., 2000).

A presença de um ou mais grupos acila na molécula de antocianina inibe a hidrólise do cátion *flavilium* (vermelho) para formar a base carbitol (incolor), permitindo a formação preferencial da base quinoidal (azul), resultando em pigmentos menos sensíveis às mudanças de pH (ou seja, eles mantêm a coloração em meio levemente acidificado a neutro), segundo observado por Bridle e Timberlake (1997).

Porém, as antocianinas apresentam problemas de estabilização, assim como outros corantes naturais, devido ao fato de serem sensíveis às modificações de uma série

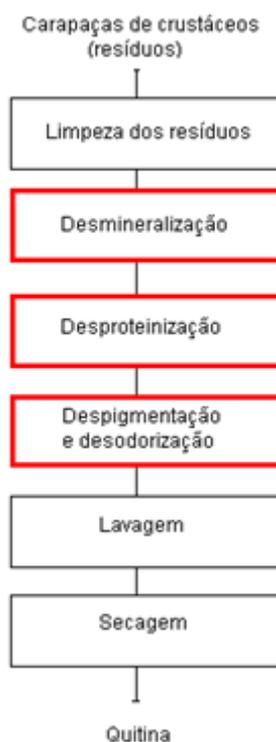
de fatores tais como: pH, temperatura, estrutura química do pigmento, a luz e presença de oxigênio. Durante o processo de extração, separação e purificação de antocianinas, como também processamento e estocagem de alimentos, pode ocorrer a degradação desse corante, sendo a cor a primeira característica a ser afetada. É importante então estabelecer condições que promovam a maior estabilidade das antocianinas no meio em que se deseja trabalhar, e uma opção pode ser o processo de adsorção empregando um biopolímero.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. OBTENÇÃO DE QUITINA E QUITOSANA

A quitina empregada no trabalho foi extraída a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) obtidos em indústria pesqueira local, através da realização de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos. O processo é constituído pelas etapas de desmineralização, desproteínização e despigmentação da matéria prima (WESKA et al., 2007). A Figura 4.1 apresenta as etapas de obtenção da quitina.

Figura 4.1 - Fluxograma representativo de extração da quitina.



Fonte: MOURA (2008).

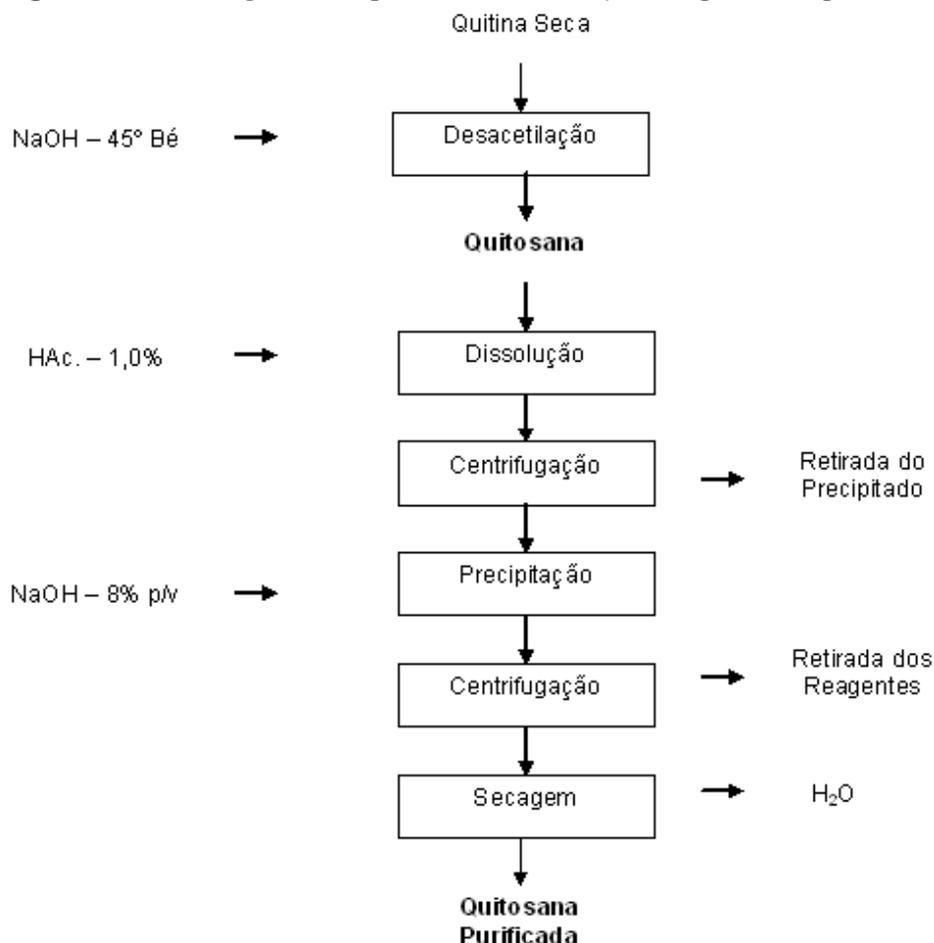
O processo seguinte à obtenção da quitina, a sua desacetilação, foi realizada em um reator de pequena escala, utilizando-se NaOH (42,1 % m/v) à $130^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 1,5 h, sob agitação mecânica constante (50 rpm) durante 90 min (WESKA et al, 2007).

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra após a dissolução em ácido acético. As soluções foram, então, centrifugadas (centrífuga modelo Sigma 6-15, D-37520, ALEMANHA) a $6000 \times g$ por 30 min, para retirada do

material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo posteriormente neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante (MOURA, 2008).

O processo de obtenção da quitosana a partir da quitina é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Fluxograma do processo de obtenção da quitosana purificada.



Fonte: MOURA (2008).

A última etapa da obtenção da quitosana purificada seria a secagem. Entretanto, como neste trabalho a quitosana deveria ser novamente dissolvida em suspensão para ser aplicada no processo de recobrimento em leito de jorro, utilizou-se a quitosana purificada na forma de pasta, com alto teor de umidade.

Todas as etapas de produção de quitosana foram desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) da Escola de Química de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

4.2.1. Composição química

A quitosana foi caracterizada quanto à umidade e cinzas, segundo as normas da AOAC (1995).

4.2.2. Massa molar

Para a determinação da massa molar viscosimétrica, a quitosana foi dissolvida em um sistema solvente constituído de ácido acético (0,1M), cloreto de sódio (0,2M) e água. A viscosidade da amostra foi medida em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske (Schott Gerate, GMBH – D65719, Alemanha), em cinco diferentes concentrações (0,001 a 0,012 g mL⁻¹), em tréplicas, na temperatura de 25°C.

Foram medidos os tempos em que as amostras passavam através do capilar. Os tempos das soluções e do solvente, e a constante do capilar foram utilizados para calcular a viscosidade cinemática. A relação entre a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica é mostrada na Equação (4.1):

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.1)$$

sendo (v) a viscosidade cinemática em Stokes, (η) a viscosidade dinâmica em Poise, e (ρ) a massa específica em g mL⁻¹. As viscosidades das soluções e do solvente foram utilizadas para calcular a viscosidade específica (η_{sp}) utilizando a Equação (4.2)

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_{solução} - \eta_{solvente})}{\eta_{solvente}} \quad (4.2)$$

A equação de Huggins (Equação 4.3) foi utilizada para a estimativa da viscosidade intrínseca, segundo Simal (2002).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (4.3)$$

sendo $[\eta_{sp}/c]$ a viscosidade reduzida em g mL^{-1} , $[c]$ a concentração das soluções g mL^{-1} , $[k]$ uma constante válida para cada polímero em g mL^{-1} e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, em g mL^{-1} .

Um gráfico de $[\eta_{sp}/c]$ em função da concentração $[c]$ das soluções das amostras forneceu a viscosidade intrínseca da solução, por extrapolação da reta obtida por regressão linear para $c = 0$, conforme apresentado por Alsarra et al., (2002).

A massa molar viscosimétrica média $[M_v]$ da quitosana, ou grau de polimerização, pode ser determinada a partir da equação empírica de Mark-Houwink-Sakurada, citada em Roberts e Domszy (1982), que relaciona a viscosidade intrínseca à massa molar do polímero, da forma apresentada na Equação (4.4)

$$[\eta] = KM_v^{\alpha_m} \quad (4.4)$$

em que, α_m , e K constantes que dependem do sistema solvente-polímero.

4.2.3. Grau de desacetilação

O grau de desacetilação (GD) foi determinado pelo método de titulação potenciométrica linear (TPL) utilizando-se solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como titulante. Primeiramente, adicionaram-se 0,25 g de quitosana em 20 mL de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e avolumou-se a 100 mL com água destilada. Ajustou-se o pH da solução para 2,0 com a solução de titulação. A titulação prosseguiu até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente 6,5. Um valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado utilizando a Equação (4.5).

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V_{NaOH}}{N_B} \right) ([H^+] - [OH^-]) \quad (4.5)$$

A curva de titulação linear foi obtida do gráfico de $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de solução de NaOH ao final da titulação, V_e , foi calculado extrapolando a curva de titulação linear em função volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da quitosana foi calculado utilizando as Equações (4.6) e (4.7) (JIANG et al., 2003).

$$GD (\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (4.6)$$

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000 \quad (4.7)$$

4.3. MATERIAL A SER RECOBERTO

Os sólidos empregados neste trabalho foram esferas de vidro com granulometria de 3 mm, adquiridas da empresa Nacional Esferas Ltda., Brasil.

A utilização de partículas de vidro como inerte se justificou por apresentarem uma forte adesão da suspensão de recobrimento às referidas partículas, de acordo com estudos desenvolvidos por Marques (2007). O autor comparou a utilização de diferentes inertes no processo de recobrimento de partículas com suspensões de recobrimento de características semelhantes à que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Em relação à molhabilidade, estudos desenvolvidos por Donida (2004) e Vieira et al., (2004), demonstraram que a variação na molhabilidade (ângulos de contato) do vidro para diferentes suspensões de recobrimento foi pequena, e que o efeito da alta energia superficial do material foi preponderante na obtenção da boa molhabilidade (ângulos de contato baixos) desse material. Sistemas com ângulos de contato superiores a 80°, não proporcionaram o recobrimento das partículas, pois não ocorre a molhabilidade e adesão suficiente do filme polimérico.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO

Para o sólido inerte utilizado nesse estudo (vidro), a água foi o fluido empregado na determinação da massa específica por picnometria.

Neste trabalho, a esfericidade das partículas foi determinada conforme técnica citada por Cremasco (2012). Foram projetadas as áreas de uma amostragem de oitenta partículas de vidro, das quais foram obtidos os diâmetros médios inscritos e circunscritos e finalmente, o valor da esfericidade.

4.5. SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO

Para a formulação da suspensão de recobrimento a ser utilizada nos experimentos, foi estabelecido trabalhar com uma suspensão aquosa polimérica que fornecesse uma superfície de recobrimento uniforme, solúvel em ácido acético, não favorecendo a absorção de umidade do ar. Além destes fatores, foi levado em consideração a espalhabilidade da suspensão na superfície das partículas e a boa atomização, com o propósito de evitar o entupimento do bico atomizador.

A formulação da suspensão de recobrimento utilizada nos ensaios foi desenvolvida por Bueno (2016) que preparou e utilizou suspensões de recobrimento constituídas por uma base de 3,5 g de hidroxietilcelulose, 0,75 g de polietilenoglicol e 1,00 g de estearato de magnésio, com concentrações de quitosana de 0,3 %, 0,5 % e 0,7 % (m/v) para uma suspensão de 3% de ácido acético (m/v), sendo que as concentrações de 0,5 % e 0,7 % de quitosana (m/v) apresentaram os melhores resultados em termos de eficiência do processo de recobrimento. No processo de adsorção, o desempenho da coluna de leito fixo para cada um dos corantes foi avaliado pelas curvas de ruptura, e as esferas recobertas a 0,7 % (m/v) de quitosana apresentaram os melhores resultados. Considerando o estudo do referido autor, e a utilização das partículas para semelhante finalidade, optou-se pela concentração de 0,7 % (m/v) de quitosana para a suspensão de recobrimento.

As suspensões foram preparadas em temperatura ambiente. O preparo foi dividido em duas etapas. Em um recipiente com 500 mL da solução de ácido acético 3% (v/v), foram adicionados os constituintes bases (hidroxietilcelulose, polietilenoglicol e estearato de magnésio) nas proporções mencionadas, sob agitação constante por 10 min. Em outro recipiente, foram adicionados os 500 mL restantes da solução de 3 % (v/v) de

ácido acético com a quitosana na concentração estabelecida, também sob agitação constante pelo mesmo intervalo de tempo. Posteriormente, foram adicionados os 500 mL preparados com os constituintes base da suspensão de recobrimento aos 500 mL que continham a quitosana, sob agitação constante pelo mesmo intervalo de tempo das demais etapas. Ao final do processo, as amostras foram acondicionadas em ambiente refrigerado até sua utilização no processo de recobrimento das partículas de vidro em leito de jorro (BUENO, 2016).

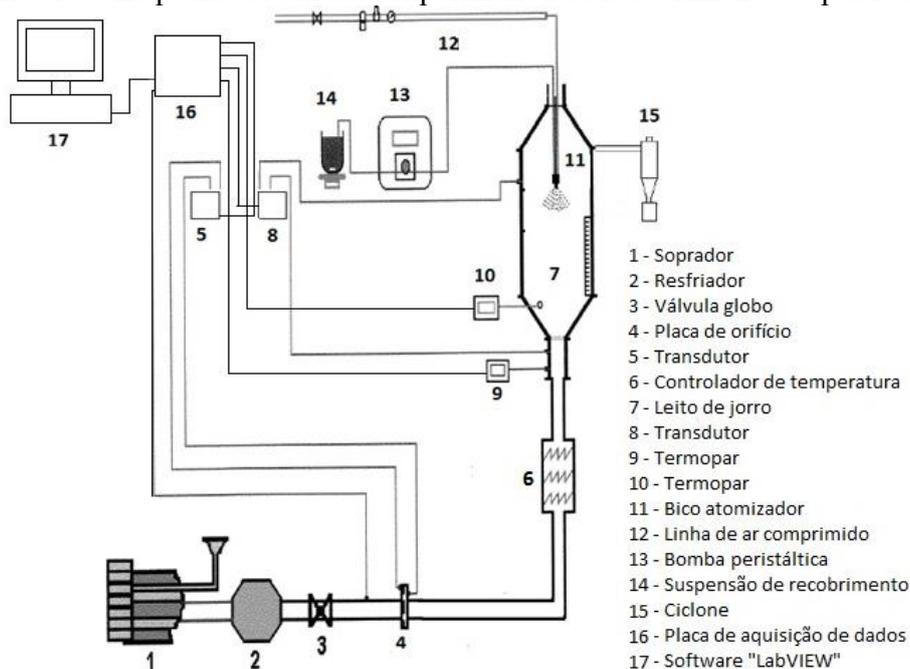
4.6. SISTEMA EXPERIMENTAL

A unidade experimental empregada para a realização deste trabalho encontra-se instalada no Laboratório de Operações Unitárias (LOU) da Escola de Química e Alimentos da FURG.

O equipamento utilizado no processo de recobrimento de partículas foi um leito de jorro de geometria cônica-cilíndrica com base cônica de 0,1 m de altura e ângulo de 60°, construído em acrílico transparente, para possibilitar a visualização dos fenômenos durante o referido processo. A coluna possui um diâmetro de entrada do fluido de 0,03 m, e a seção cilíndrica tem 0,12 m de diâmetro e altura de 0,5 m.

O esquema do sistema experimental utilizado é apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Esquema da unidade experimental de recobrimento de partículas.



O esquema da Figura 4.3 ilustra o sistema experimental utilizado nos ensaios de recobrimento. O ar de jorro é alimentado por um soprador (1). O resfriador (2) é utilizado para facilitar o controle da temperatura do ar à entrada do leito. A manipulação da válvula globo (3) permite a regulação indireta da vazão através da perda de carga na placa de orifício (4), acoplada a um transdutor (5). O ar chega à entrada do leito (7), passando pelo sistema de aquecimento (6), que é constituído por um conjunto de duas resistências térmicas e o controlador de temperatura, ao qual está conectado um termopar, que fornece aquecimento quando necessário. As temperaturas do ar na entrada e na saída do leito são conferidas através dos termopares (9) e (10). A queda de pressão no leito é acompanhada por um transdutor (8). Os transdutores e os termopares são acoplados a um sistema de aquisição de dados (16), fornecendo os dados em tempo real utilizando o software "LabView" (17). O bico atomizador (11) de duplo fluido, encontra-se sobre o leito de partículas, recebendo ar da linha de ar comprimido (12) e a suspensão de recobrimento (14) por meio de uma bomba peristáltica (13). Um ciclone (15) acoplado ao leito de jorro era utilizado para coletar partículas e pó de suspensão elutriados durante o experimento.

Especificações:

- Soprador marca IBRAM com 7,5 cv potência;
- Controlador digital modelo FE50RPN, marca FLYEVER;
- Compressor marca PRIMAX modelo 40V10 com 10 cv potência, deslocamento de $0,01833\text{m}^3/\text{s}$ e pressão máxima de $12,3 \times 10^3$ cm de H_2O ;
- Transdutores de pressão da marca DWYER, com faixas de leitura de 0 a 10 in H_2O e de 0 a 40 in H_2O ;
- Bomba peristáltica marca TECNOPON, modelo DMC 100, com capacidade de 2 a 130 mL/min;
- Placa de aquisição de dados da marca Lynx Tecnologia Eletrônica Ltda., modelo ADS0500 de 12 bits;
- Software LabVIEW versão 8.5 desenvolvido pela Nacional Instruments.

A placa de orifício foi calibrada utilizando dados de corrente elétrica registrados pelo software LabVIEW no transdutor (posteriormente convertidos em pressão) e por verificação de vazão de ar com um anemômetro, originando a Equação (4.8), com valores de R^2 de 0,998:

$$Q = 6,50 \times 10^{-4} (\Delta P^{0,529}) \quad (4.8)$$

Em que Q é a vazão de ar (em m^3s^{-1}) e ΔP é a diferença de pressão na placa de orifício (em Pa).

O equipamento utilizado na realização deste trabalho é apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Equipamento utilizado nos ensaios de recobrimento: (a) Leito de jorro de geometria cônica-cilíndrica em funcionamento; (b) Base cônica de 0,1 m de altura e ângulo de 60°; (c) Bico atomizador de duplo fluido sobre o leito de partículas.



4.7. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.7.1. Estudo fluidodinâmico com e sem ar de atomização

O objetivo de um estudo fluidodinâmico é o de obter as curvas de queda de pressão-vazão e, a partir das mesmas, determinar os parâmetros fluidodinâmicos “Vazão de Jorro Mínimo (W_{JM})”, “Máxima Queda de Pressão no Leito (ΔP_M)” e “Queda de Pressão no Jorro Estável (ΔP_S)”, e com base nestes parâmetros avaliar e determinar as melhores condições de operação do equipamento para um dado processo em regime dinâmico estável.

A análise fluidodinâmica das partículas de vidro no leito de jorro foi realizada através do seguinte procedimento:

Primeiramente carregava-se o leito com uma determinada carga de partículas, medindo a altura do leito fixo, e após ligava-se o soprador de ar. Procedia-se o aumento gradativo da vazão de ar, e a cada variação registrava-se pelo software LabVIEW os valores de queda de pressão no leito e na placa de orifício. O mesmo procedimento era conduzido no decréscimo gradual da vazão de ar, obtendo-se dessa maneira os gráficos $\Delta P \times W_{AR}$ para vazões crescentes e decrescentes, conforme indica a literatura (MATHUR; EPSTEIN, 1974). O estudo fluidodinâmico das partículas no leito foi conduzido utilizando-se diferentes massas de sólidos.

A influência do ar de atomização foi verificada, com o leito sendo submetido à pressão do ar comprimido pelo bico atomizador, seguindo o mesmo procedimento acima descrito.

4.7.2. Ensaios de recobrimento

Anteriormente ao processo de recobrimento, as esferas de vidro passaram por uma etapa de limpeza, na qual, 100 g de esferas foram transferidas para recipiente de plástico, no qual foi procedida a limpeza superficial das mesmas pela adição de solução de ácido acético 3% (v/v) à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), por um período de 6 h. Em seguida as esferas foram separadas da solução ácida por filtração e lavadas com água destilada (VIJAYA et al., 2008). Os ensaios de recobrimento das partículas de vidro para cada condição estudada foram realizados em triplicata.

No processo de recobrimento, inicialmente o leito foi carregado com a carga de sólidos, pré-fixada em 500 g a partir do estudo fluidodinâmico. A vazão do ar foi ajustada também de acordo com o resultado do estudo fluidodinâmico e ensaios preliminares, acima da vazão de jorro mínimo. O ar foi aquecido por um conjunto de resistências, sendo controlada a temperatura do ar à entrada do leito. A temperatura e umidade relativa do ar foram acompanhadas na entrada e saída do leito durante o processo. Quando o sistema entrava em regime permanente de temperatura do ar de entrada e saída, o processo de recobrimento foi iniciado com a alimentação da suspensão.

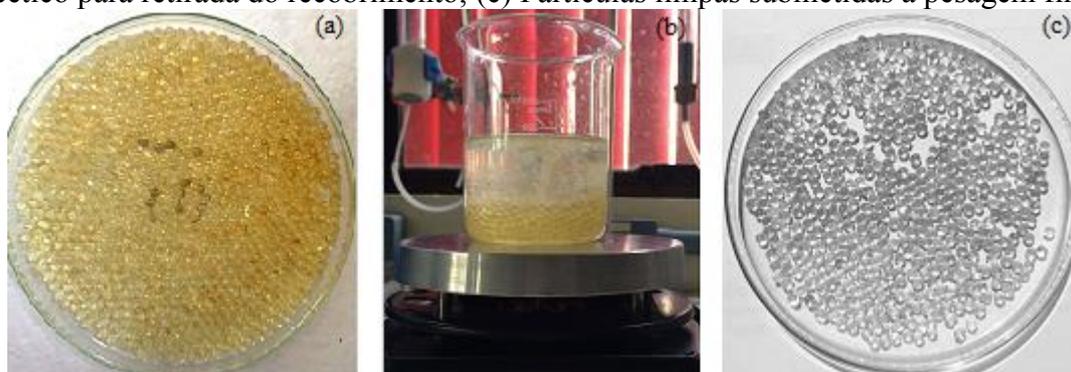
A suspensão de recobrimento foi atomizada em diferentes vazões sobre as partículas, através do bico atomizador de duplo fluido, com pressão de atomização de 0,1 MPa, localizado a 10 cm da superfície do leito fixo.

Ao atingir o tempo fixado em 40 min para o processo, desligou-se a alimentação de suspensão e, em seguida, o sistema de aquecimento do ar de entrada. As

partículas foram mantidas na condição de jorro por mais alguns minutos, sendo então removidas do leito.

Partículas de vidro recobertas foram pesadas e submetidas à secagem em estufa a 105°C por 24 h, para eliminar a água absorvida durante o processo. Posteriormente, foram submetidas à análise da eficiência do processo e do crescimento (determinações em base seca). A Figura 4.5 apresenta as etapas do processo de quantificação da eficiência do processo de recobrimento.

Figura 4.5 – Etapas da quantificação da eficiência do processo de recobrimento: (a) Partículas recobertas submetidas a pesagem inicial; (b) Limpeza em solução de ácido acético para retirada do recobrimento; (c) Partículas limpas submetidas a pesagem final.



4.7.3. Determinação da eficiência do processo de recobrimento

A eficiência do processo (η) de recobrimento é definida como a razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa de sólidos na suspensão adicionada ao leito (DONIDA, 2004; KUCHARSKI; KMIÉC, 1989; ROCHA, 1992; TARANTO et al., 1997). Para avaliar a eficiência do recobrimento (η) a partir do crescimento experimental foi adotada a razão entre o crescimento obtido experimentalmente e o crescimento teórico (Equações 4.9 e 4.10), ou seja, o máximo crescimento obtido, considerando-se que toda a massa de sólido atomizada fosse aderida à da partícula, não havendo perdas por elutriação e também nas paredes do leito.

$$\delta_{\text{teórico}} = \frac{Q_{\text{susp}} \rho_{\text{susp}} t C_s}{M_o} \quad (4.9)$$

$$\eta = \frac{\delta_{\text{exp}}}{\delta_{\text{teórico}}} \quad (4.10)$$

4.7.4. Análise qualitativa dos processos

4.7.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

A superfície das esferas recobertas por quitosana obtidas em diferentes condições foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (Jeol, JSM - 6610LV) (LIU et al., 2011), onde observou-se a homogeneidade e a uniformidade das superfícies antes e após o processo de recobrimento e após o processo de adsorção.

As amostras foram metalizadas com ouro, a aceleração de voltagem foi de 15 kV e a faixa de ampliação foi de 30 a 500 vezes.

4.7.4.2. Análise EDS

A composição elementar da superfície das esferas recobertas com quitosana foi verificada através da técnica semi-quantitativa de EDS, utilizando microscópio eletrônico acoplado com análise de EDS (Jeol, JSM - 6610LV) (LIU et al., 2011). As amostras foram metalizadas com ouro, a aceleração de voltagem foi de 15 kV, e a faixa de ampliação foi de 500 vezes.

4.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para analisar o efeito das principais variáveis na eficiência do processo, um planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central foi elaborado, tendo como fatores: temperatura do ar de jorro (T), vazão relativa de ar de jorro (W_{REL}), sendo estabelecido a partir de uma proporção da vazão de jorro mínimo (W_{JM}), e a vazão de suspensão de recobrimento (Q_{SR}). A eficiência de recobrimento foi a resposta do planejamento fatorial. A Tabela 4.1 apresenta os fatores e seus níveis utilizados no planejamento.

Tabela 4.1 - Variáveis independentes para os ensaios de recobrimento.

Fatores	Níveis de variação	
	-1	+1
Temperatura do ar de jorro (°C)	70	90
Vazão relativa de ar de jorro	1,3	1,7
Vazão de suspensão de recobrimento (mL/min)	4	8

Para a definição destas condições operacionais avaliadas, foram realizadas pesquisas em trabalhos de diferentes autores envolvendo o recobrimento de partículas em leitos móveis.

De acordo com Bueno (2016), temperatura do ar de entrada de 80°C apresentou os melhores resultados em termos de massa aderida nas esferas de vidro 3 mm. Sendo assim, procurou-se estudar as condições de recobrimento nas temperaturas de 70 e 90°C, para demonstrar o efeito deste parâmetro no processo de recobrimento. Considerou-se inclusive, a utilização de temperatura próxima à máxima indicada para a secagem de quitosana em leito de jorro (90°C) para a definição de sua influência neste processo. A faixa de vazão de ar de jorro a ser utilizada, foi escolhida com a condição de um regime de jorro estável, conforme o estudo fluidodinâmico. A pressão de atomização de 0,1 MPa foi determinada em conjunto com a formulação de suspensão, de forma que a combinação proporcionasse uma boa atomização da suspensão de recobrimento, formando pequenas gotículas.

A resposta considerada para a matriz do delineamento experimental fatorial foi o percentual de solução de recobrimento aderida na superfície das partículas. Os resultados foram analisados a partir de análise de variância, para verificar a significância dos fatores de estudo. A resposta foi representada como um modelo linear com interação em função das variáveis independentes (fatores). A significância do modelo estatístico foi determinada pelo teste t de Student, e a equação do modelo empírico foi avaliada pelo teste F de Fischer e pelo coeficiente de determinação R^2 . Foi considerado um nível de significância de 95 %. Os resultados foram analisados com auxílio do software Statistica versão 7.0 (Statsoft, EUA).

4.9. ADSORVATO

Para os ensaios de adsorção, foi utilizado como adsorvato a antocianina, um corante natural obtido a partir do extrato do repolho roxo.

Para a produção do extrato, o repolho roxo foi adquirido no comércio do município de Rio Grande-RS, assegurando-se de que fosse proveniente do mesmo fornecedor. O repolho foi completamente desfolhado e em seguida foram introduzidas em um béquer, e adicionado água destilada. Posteriormente, inseriu-se em banho-maria até que fosse observada a perda de coloração da folha. Após este processo o extrato foi filtrado com o auxílio de um funil em um balão volumétrico mantido sob o abrigo de luz até o momento do ensaio. A Figura 4.6 apresenta o processo de extração do extrato de antocianina do repolho roxo.

Figura 4.6 – Extrato de antocianina do repolho roxo.



4.9.1. Curva de calibração do corante

O corante comercial de antocianinas de repolho roxo foi utilizado para obtenção de curva padrão (APÊNDICE 1), permitindo a correlação com a concentração de antocianinas do extrato de repolho roxo e a sua quantificação durante os ensaios de adsorção.

A preparação de soluções tampão com a finalidade de regular o pH do meio, mantendo o mesmo estável e padronizados para a leitura em espectrofotômetro durante a execução dos experimentos foram necessárias. Utilizou-se a solução tampão de McIlvaine a partir da mistura de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 0,1 M e fosfato dissódico (Na_2HPO_4) 0,1 M

e a de Ringer a partir da mistura de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) 0,1 M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, para os diferentes pH estudados.

4.10. ENSAIOS EM BATELADA

Os ensaios em batelada foram realizados em recipientes de vidro tipo erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 100 mL de solução de corante de repolho roxo *in natura* de concentração inicial conhecida, e uma determinada massa de partículas de vidro recobertas com quitosana como adsorvente. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e sob agitação de 100 rpm (Nova ética, 218 MBD, Brasil), para facilitar a interação entre o adsorvente e o corante. Após o tempo de equilíbrio, interrompeu-se a agitação, e uma alíquota de 5 mL do conteúdo sobrenadante foi retirada. O propósito da alíquota era determinar, através da medida da absorbância em espectrofotômetro digital visível (325-1000 nm, modelo SP-22, Biospectro, Brasil) no comprimento de onda que foi obtido pela curva padrão do corante comercial de antocianinas de repolho roxo, a concentração adsorvida de corante de repolho roxo.

4.10.1. Planejamento experimental para os ensaios em batelada de adsorção

Para analisar o processo de adsorção em batelada, um planejamento fatorial completo 2^3 foi elaborado, tendo como fatores: Massa de quitosana, pH e a concentração de antocianina. A Tabela 4.2 apresenta os fatores e seus níveis utilizados no planejamento.

Tabela 4.2 – Variáveis independentes para os ensaios em batelada de adsorção.

Fatores	Níveis de variação	
	-1	+1
Massa de quitosana (mg)	150	300
pH	8	11
Concentração de antocianina (mg L^{-1})	100	150

As respostas consideradas para a matriz do delineamento experimental fatorial foi o percentual de antocianina adsorvida e a capacidade de adsorção de equilíbrio ao final do processo dos ensaios em batelada.

O percentual de remoção de adsorção (%Ads) e a capacidade de adsorção de equilíbrio (q_e) foram determinados, respectivamente pelas Equações 4.11 e 4.12:

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} (100) \quad (4.11)$$

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] xV \quad (4.12)$$

em que, $[C_0]$ e $[C_e]$ são as concentrações inicial e final de corante na fase líquida (mg L^{-1}), $[m]$ a massa de quitosana nas esferas recobertas (g) e $[V]$ o volume da solução (L), respectivamente.

Os resultados foram avaliados a partir de uma análise de variância para verificar as significâncias dos fatores de estudo. A resposta foi representada como um modelo linear com interação em função das variáveis independentes (fatores). A significância do modelo estatístico foi determinada pelo teste t de Student, e a equação do modelo foi avaliada pelo teste F de Fischer e pelo coeficiente de determinação R^2 . Foi considerado um nível de significância de 95%. Os resultados foram analisados com auxílio do software Statistica versão 7.0 (Statsoft, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

A pasta de quitosana obtida foi caracterizada quanto à umidade, cinzas, grau de desacetilação e massa molar, e os resultados alcançados são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Caracterização da quitosana.

Características	Valores
Umidade (%)*	94,2 ± 0,5
Cinzas (%)*	0,04 ± 0,01
Grau de desacetilação (%)*	85,0 ± 1,0
Massa molar (kDa)*	146,0 ± 5,0

*Média ± desvio padrão

Através da Tabela 5.1, pode-se observar um baixo teor de cinzas, mostrando a eficácia da etapa de desmineralização realizada. Os valores de grau de desacetilação e massa molar se assemelharam aos obtidos em estudo cinético da reação de desacetilação realizado por Moura et al., (2011). Os valores obtidos para a quitosana (tempo de reação de 90 min) foram semelhantes aos da quitosana seca obtidos por Weska et al., (2007) e Dotto et al., (2011), no qual os autores obtiveram massas moleculares em torno de 147,0 kDa e grau de desacetilação de 85,0 %.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO

As partículas de vidro utilizadas para os experimentos recobrimento e adsorção apresentaram as seguintes características: 2,99 mm para o diâmetro da partícula, 2496 kg m⁻³ para densidade da partícula e 0,92 para esfericidade.

5.3. ESTUDO FLUIDODINÂMICO

Gráficos de queda de pressão (ΔP) em função da vazão mássica de ar de jorro (W_{AR}) foram construídos com a finalidade de determinar os parâmetros fluidodinâmicos

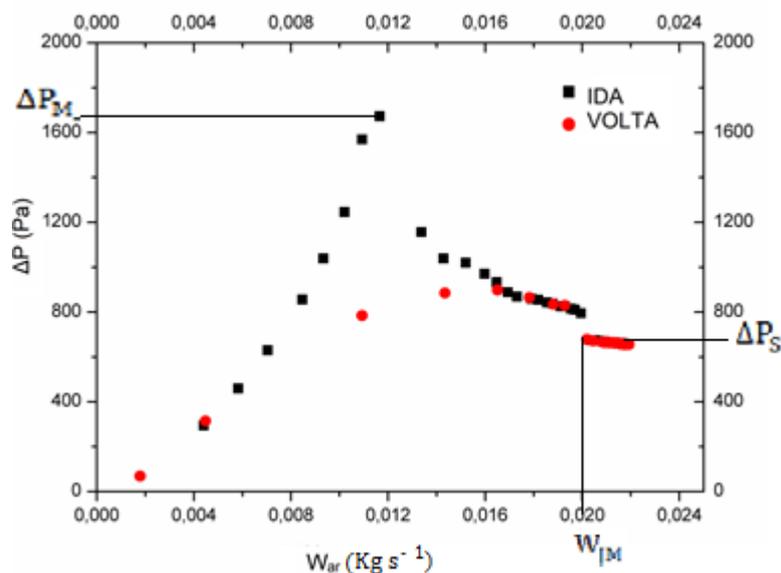
(Vazão de Jorro Mínimo, Queda de Pressão Máxima do Leito e Queda de Pressão de Jorro estável) e faixas de condições operacionais para o processo de recobrimento, com o propósito de realizar os experimentos em regime fluidodinâmico estável.

O estudo foi conduzido sem e com ar de atomização a 0,1 MPa de pressão sobre o leito, temperatura do ar de entrada de 80°C e diferentes cargas de sólido foram avaliadas. Cabe salientar que as demais temperaturas elencadas neste estudo, 70 e 90°C não apresentaram variações significativas nos parâmetros estudados, por isso foi escolhida a temperatura de 80°C para o estudo das curvas fluidodinâmicas.

O teste com carga de 0,5 kg ocupou uma altura de coluna (H_0) de 10 cm de leito fixo, sendo a condição que proporcionou as melhores condições de operação do processo, em termos da estabilidade do leito e boa circulação das partículas de vidro. Além disso, esta carga possibilitou a utilização do sistema experimental, sem que ocorresse um aquecimento do soprador acima do permitido, o que acarretaria o seu desligamento automático. Nos testes preliminares, cargas de partículas maiores ocasionaram o desligamento do soprador, em virtude de demasiado aquecimento da linha de ar e conseqüentemente do próprio soprador.

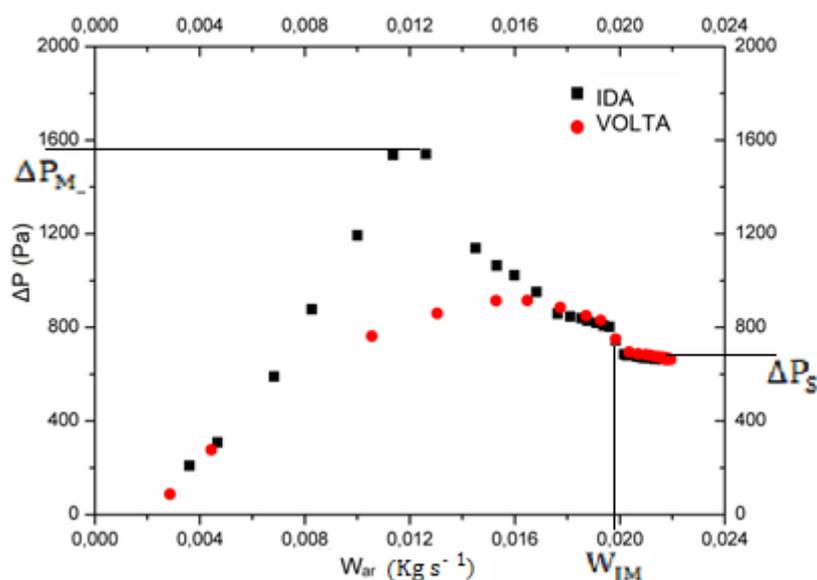
As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os gráficos de queda de pressão do leito versus vazão mássica de ar de jorro, respectivamente sem e com atomização. Analisando as duas figuras é possível verificar que ambas apresentam perfil típico de leito de jorro, em concordância com o relatado na literatura (MATHUR; EPSTEN, 1974), possibilitando a observação dos parâmetros fluidodinâmicos. Identifica-se facilmente a máxima queda de pressão do leito e a queda de pressão na condição de jorro estável. O outro parâmetro, a vazão de jorro mínimo, também é identificada nas duas curvas.

Figura 5.1 - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro sem pressão de atomização e temperatura do ar de entrada de 80°C.



As partículas de vidro apresentaram, durante o regime de jorro estável e sem aplicação do ar comprimido, movimentação cíclica e homogênea dentro do leito, sem a ocorrência de zonas mortas. Além disso, não foram observadas oscilações na altura da fonte quando era mantida velocidade constante do ar. O comportamento observado na condição de jorro estável é favorável à realização do processo de recobrimento de partículas, visto que possibilita uma maior homogeneidade do produto final.

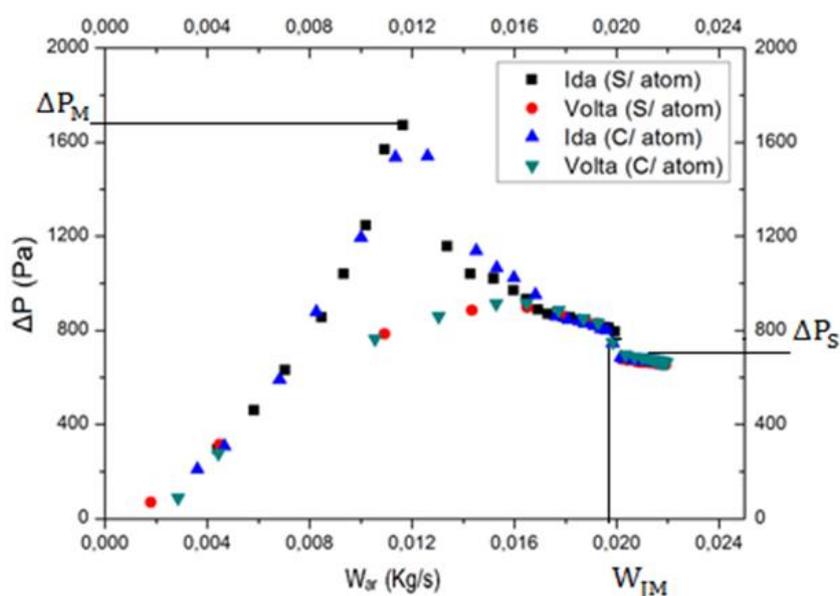
Figura 5.2 - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro com pressão de atomização de 0,1 MPa e temperatura do ar de entrada de 80°C.



Constatou-se que a ação do ar comprimido através do bico atomizador não alterou significativamente a fluidodinâmica do leito, para a pressão de ar aplicada. Obteve-se o regime de jorro estável e manteve-se a movimentação homogênea e cíclica das partículas. Esta mesma conclusão foi obtida por Donida (2004) ao estudar o comportamento fluidodinâmico de partículas de vidro, ABS[®], PP, PS, PEBD, em condições experimentais próximas à deste trabalho.

O efeito insignificante da injeção de ar comprimido, por meio do bico atomizador, sobre o leito de partículas na condição de jorro estável é confirmado, quando se observam os parâmetros fluidodinâmicos nas condições avaliadas. A Figura 5.3 apresenta as duas curvas fluidodinâmicas anteriores dispostas em um mesmo gráfico. Percebe-se que elas praticamente se sobrepõem, apontando para valores semelhantes da máxima queda de pressão do leito, queda de pressão de jorro estável e vazão de jorro mínimo.

Figura 5.3 - Curva fluidodinâmica a seco das esferas de vidro de 3 mm de diâmetro sem e com pressão de atomização de 0,1 MPa e temperatura do ar de entrada de 80°C.



Sendo assim, para cargas de 0,5 kg de partículas, determinou-se através da Figura 5.3 os valores de queda de pressão máxima (ΔP_M) de 1.680 Pa, queda de pressão no jorro estável (ΔP_S) de aproximadamente 700 Pa e o valor para vazão de jorro mínimo (W_{JM}), que ficou compreendido entre 0,018 e 0,020 Kg s^{-1} , sendo utilizado o valor de 0,019 (Kg s^{-1}).

5.4. RECOBRIMENTO DAS PARTÍCULAS

5.4.1. Análise estatística para eficiência do recobrimento

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados de eficiência de recobrimento obtidos para cada ensaio.

Tabela 5.2 - Matriz do delineamento experimental fatorial com triplicata no ponto central, apresentado com as média das triplicatas utilizada para a resposta percentual de quitosana transferida para a superfície das partículas.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO 2 ³				
Ensaio	Temperatura (°C)	Vazão relativa de ar	Vazão da solução (mL min ⁻¹)	Solução de recobrimento aderida (%)
1	70 (-1)	1,3 (-1)	4 (-1)	71,81
2	70 (-1)	1,7 (+1)	4 (-1)	85,94
3	90 (+1)	1,3 (-1)	4 (-1)	66,22
4	90 (+1)	1,7 (+1)	4 (-1)	78,91
5	70 (-1)	1,3 (-1)	8 (+1)	78,12
6	70 (-1)	1,7 (+1)	8 (+1)	72,51
7	90 (+1)	1,3 (-1)	8 (+1)	70,32
8	90 (+1)	1,7 (+1)	8 (+1)	59,20
9	80 (0)	1,5 (0)	6 (0)	66,91
10	80 (0)	1,5 (0)	6 (0)	73,83
11	80 (0)	1,5 (0)	6 (0)	67,60

*(-1) e (+1) são os níveis de variação dos fatores.

Como pode ser observado na Tabela 5.2, os valores obtidos para a eficiência estão em um grande intervalo, variando de 59 % a aproximadamente 86 %, dos quais a maioria está na faixa considerada adequada, indicando a boa eficiência do processo. O

valor de 60% como limite mínimo para um processo ser considerado eficiente é referenciado na literatura sobre recobrimento de fármacos (PORTER; HOGAN, 1984).

Através da análise estatística dos resultados obtidos, verificou-se a influência das condições operacionais do processo (variáveis independentes) na eficiência do recobrimento. A Tabela 5.3 mostra a influência dos efeitos principais e de suas interações para um limite de confiança de 95 % ($p \leq 0,05$).

Tabela 5.3 - Análise estatística dos efeitos ($R^2 = 82,07\%$).

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Valor de p	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
Média/Interações	72,5011	0,7566	0,0001	70,9227	74,0795
(1) T (L)	-8,4324	1,6051	0,0001	-11,7808	-5,0840
(2) W_{REL} (L)	2,5226	1,6051	0,1317	-0,8258	5,8709
(3) Q_{SR} (L)	-5,6841	1,6051	0,0020	-9,0324	-2,3357
(1L) e (2L)	-1,7359	1,6051	0,2923	-5,0842	1,6124
(1L) e (3L)	-2,1192	1,6051	0,2016	-5,4676	1,2291
(2L) e (3L)	-10,8909	1,6051	0,0001	-14,2392	-7,5425

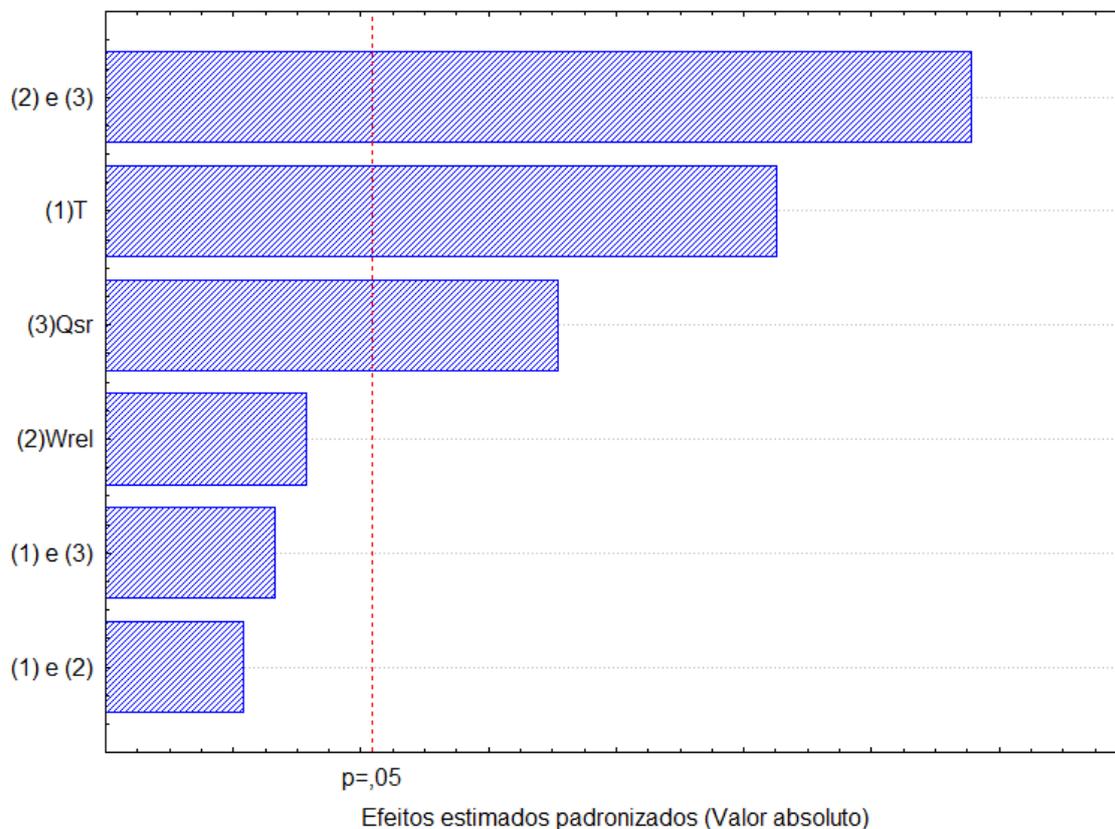
Observando a Tabela 5.3 verifica-se que as condições operacionais que tiveram efeitos significativos para a eficiência do processo, com um limite de confiança de 95 %, foram: O termo linear (1) T (°C), o termo linear (3) Q_{SR} (mL/min) e a interação entre os termos (2L) e (3L). Isto pode ser verificado através dos valores de p, que para uma confiança de 95 % devem ser menores que 0,05 para que o efeito seja significativo. A partir da Tabela 5.3 também se pode verificar quais foram os efeitos positivos e negativos.

Através do diagrama de Pareto (Figura 5.4) é possível confirmar a significância dos efeitos principais e suas interações, onde os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \leq 0,05$).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.4 observa-se que o efeito de interação entre a vazão relativa e a vazão da solução de recobrimento foi

o mais pronunciado para a eficiência do processo, sendo que esta influência foi negativa, ou seja, com um aumento destes fatores a eficiência do processo diminui.

Figura 5.4 - Diagrama de Pareto.



Verifica-se também que os efeitos lineares da temperatura e da vazão da solução de recobrimento foram significativos. Observou-se que a eficiência do processo se comporta inversamente à vazão de solução de recobrimento. Mesmo caso da temperatura, na qual se constatou que o aumento desta provocou uma menor eficiência do processo. Tal comportamento para estes dois fatores pode ser atribuído pelas perdas da suspensão de recobrimento por elutriação, causada pela secagem das gotículas de solução antes de entrar em contato com as partículas e/ou não aderência do filme à superfície das partículas. Um processo de recobrimento realizado com temperaturas mais altas do ar de jorro provoca uma secagem mais rápida da solução atomizada, e com isto parte da solução não chega a aderir de forma consistente à partícula, sendo arrastada pelo ar. Um excesso de solução de recobrimento, relativa à massa de inertes, também pode resultar em eficiências mais baixas. A parcela da solução de recobrimento injetada no leito que não entra em contato com as partículas a tempo de molhar a superfície e secar, formando o filme polimérico, acaba antes sendo seca pelo ar de jorro, e o sólido resultante

é arrastado pelo ar de jorro/secagem. O ensaio 8 da Tabela 5.2 pode ser um indicativo disto. Têm-se a maior vazão de solução de recobrimento associada aos maiores níveis de temperatura e vazão relativa de ar de jorro. Esta combinação resultou na menor eficiência, dentre as diferentes condições estudadas. A grande quantidade de solução atomizada entrou em contato com ar com maior potencial de secagem, pois estava na maior temperatura e na maior vazão. Mais rapidamente as gotículas secaram, e devido à grande velocidade do ar dentro da coluna, os sólidos foram mais facilmente arrastados para fora do leito.

Estudos realizados por Donida (2004), Bueno (2016) e Rosa (2010) também constataram a influência inversa da temperatura na eficiência do processo de recobrimento, confirmando o que verificado neste trabalho.

O modelo empírico (Equação 5.1) foi obtido para estimar a eficiência do processo como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ($p < 0,05$), com o valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,7724.

$$Y = 72,50 - 4,21 \cdot T - 2,84 \cdot Q_{SR} - 5,44 \cdot W_{REL} \cdot Q_{SR} \quad (5.1)$$

A significância do modelo estatístico foi verificada através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Análise de variância.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	1332,16	3	444,05	26,03	3,03
Resíduos	392,39	23	17,06		
Falta de Ajuste	120,92	5	24,18	1,60	2,77
Erro Puro	271,47	18	15,08		
Total	2116,94				

Através do teste F (Tabela 5.4) observa-se que a regressão foi significativa. O F calculado para os resíduos em relação à regressão (F_1) é mais de 8 vezes maior que o valor tabelado encontrado para este parâmetro na distribuição F; o F calculado para o erro puro em relação a falta de ajuste (F_2) do modelo estatístico é quase 2 vezes menor que o F tabelado.

Rosa (2010) e Donida e Rocha (2002) também utilizaram um modelo, para prever a eficiência do processo de recobrimento de ureia em leito de jorro cônica-

cilíndrico e bidimensional, e obtiveram um coeficiente de determinação de 94,05 % e 90,48 % para um limite de confiança de 95 %, respectivamente.

A partir do modelo empírico foram obtidos pelo programa *Statistica 7.1* os níveis para as condições ótimas de operação, ou seja, as condições operacionais que resultam na maior eficiência do processo para as faixas avaliadas neste trabalho. Estes valores estão apresentados na Tabela 5.5, tanto na forma codificada quanto na real. O modelo empírico prevê uma eficiência de aproximadamente 85,95 % para as melhores condições, correspondentes a media da triplicata das condições operacionais do ensaio 2, mantendo o tempo de processo de recobrimento em 40 min.

Tabela 5.5 – Melhores condições de eficiência do processo.

Variáveis	Valores codificados	Valores reais
Temperatura do ar de jorro (°C)	-1	70
Vazão relativa de ar de jorro	+1	1,7
Vazão de suspensão de recobrimento (mL min ⁻¹)	-1	4

Os valores obtidos para melhores condições de eficiência do processo de recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro é justificado devido ao nível inferior da temperatura (70°C) permitir uma secagem mais lenta da solução, a tempo dela molhar e aderir à superfície das partículas. Esta condição garante o maior espalhamento e uniformização da solução aspergida sobre o leito de partículas. A menor vazão da solução contribui pra isto, pois ao contrário do que acontece em vazões maiores, a relação com a massa de inertes parece ser mais adequada na operação do processo, pois não se tem um excesso de solução “livre” dentro do leito, que secaria antes de entrar em contato com o inerte. O nível superior do fator vazão relativa de ar de jorro (1,7) promove uma circulação das partículas mais intensa, garantindo a renovação mais rápida das partículas na fonte, onde ocorre a injeção da solução. Este seria mais um motivo para se chegar a melhores resultados de eficiência.

Na Figura 5.5 tem-se a confirmação dos resultados obtidos pela ANOVA. Pode-se observar a comparação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo empírico, onde se verifica uma distribuição aleatória em torno da reta, sem tendências, confirmando a validade do modelo e um adequado ajuste.

A Figura 5.6 apresenta a distribuição dos resíduos da eficiência do processo, onde se observa a distribuição aleatória em torno de zero, o que valida a análise estatística realizada.

Figura 5.5 - Valores observados experimentalmente em função dos valores preditos pelo modelo empírico, para a resposta eficiência do processo.

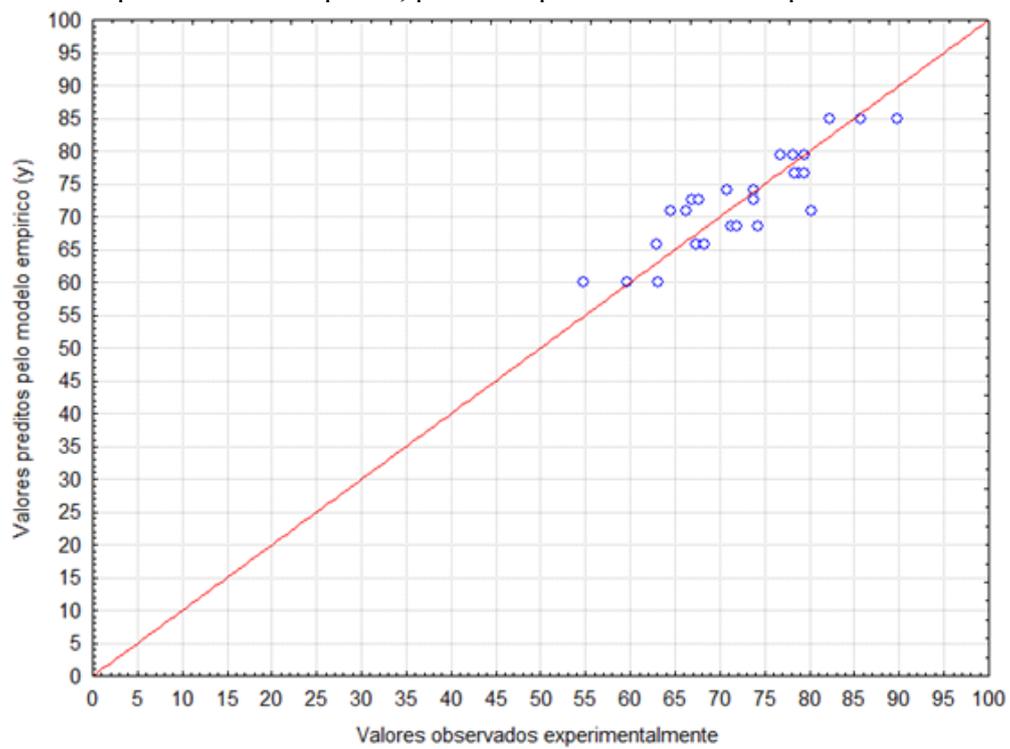
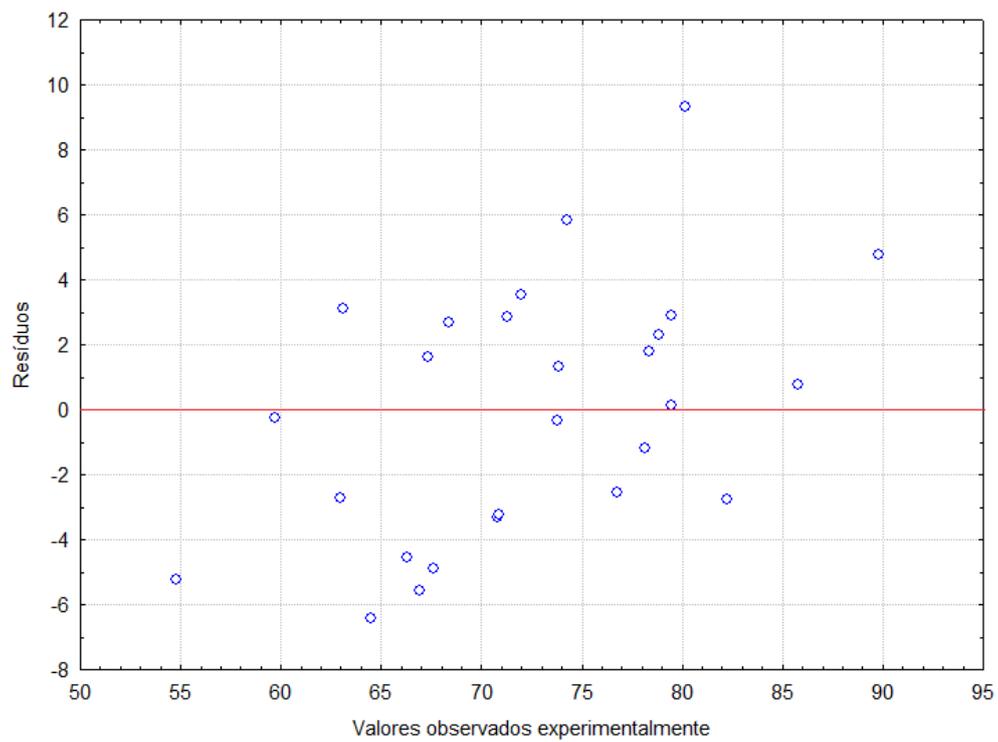


Figura 5.6 - Distribuição dos resíduos.



5.4.2. Aplicação do modelo empírico

O estudo estatístico dos resultados dos experimentos de recobrimento possibilitou a geração de um modelo empírico com níveis de predição. A partir disto, utilizou-se a equação 5.1 para exemplificar a variação obtida de valores encontrados experimentalmente que não foram utilizados no tratamento estatístico (APÊNDICE 2). Esta comparação é apresentada na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Comparação dos valores gerados pelo modelo empírico com os valores obtidos experimentalmente.

Temperatura (°C)	Vazão de ar	Vazão da solução (mL/min)	Valor estimado pelo modelo empírico	Valor observado experimentalmente
70 (-1)	1,5 (0)	8 (1)	73,87	74,40
80 (0)	1,3 (-1)	4 (-1)	69,90	71,72
80 (0)	1,5 (1)	4 (-1)	80,78	81,94
80 (0)	1,5 (0)	6 (0)	72,50	73,82
80 (0)	1,7 (1)	8 (1)	64,22	67,20
90 (1)	1,5 (0)	6 (0)	68,29	65,34
90 (1)	1,7 (1)	6 (0)	68,29	70,04
90 (1)	1,5 (0)	8 (1)	65,45	65,06

A partir da comparação dos valores gerados pelo modelo empírico com os valores obtidos experimentalmente, observa-se que o modelo empírico pôde estimar o comportamento da resposta estudada no planejamento experimental, inclusive para níveis contidos entre os limites estudados. Como exemplificado na Tabela 5.6, em que é apresentado fatores no nível de variação zero.

5.4.3. Análise qualitativa do processo de recobrimento

5.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura (MEVs) das amostras de esferas de vidro de 3 mm antes e depois do procedimento de recobrimento com quitosana, para analisá-las quanto à uniformidade e regularidade da superfície da partícula.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que houve uma alteração na superfície das partículas de vidro após o procedimento. Comparando a Figura 5.7 da partícula não recoberta (branco) com as Figuras 5.8, partículas recobertas com a menor eficiência (59,20%) e Figura 5.9, partículas recobertas com a maior eficiência (85,94%), observa-se uma mudança de textura na superfície das partículas recobertas, com a apresentação de um aspecto opaco e rugoso, pois após o recobrimento ocorre a formação de uma membrana fina e uniforme envolvendo as partículas, semelhantes a um filme. Também nota-se que o recobrimento apresenta-se intacto, espessura uniforme, distribuído de forma homogênea sobre a superfície das partículas, mostrando que estas estão efetivamente recobertas, mesmo as que resultaram em menor eficiência de recobrimento.

A partir da qualificação do processo conclui-se a potencialidade da utilização do referido método e parâmetros de recobrimento para posterior aplicação das esferas na adsorção de corantes em processos em batelada.

Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas não recobertas: (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).

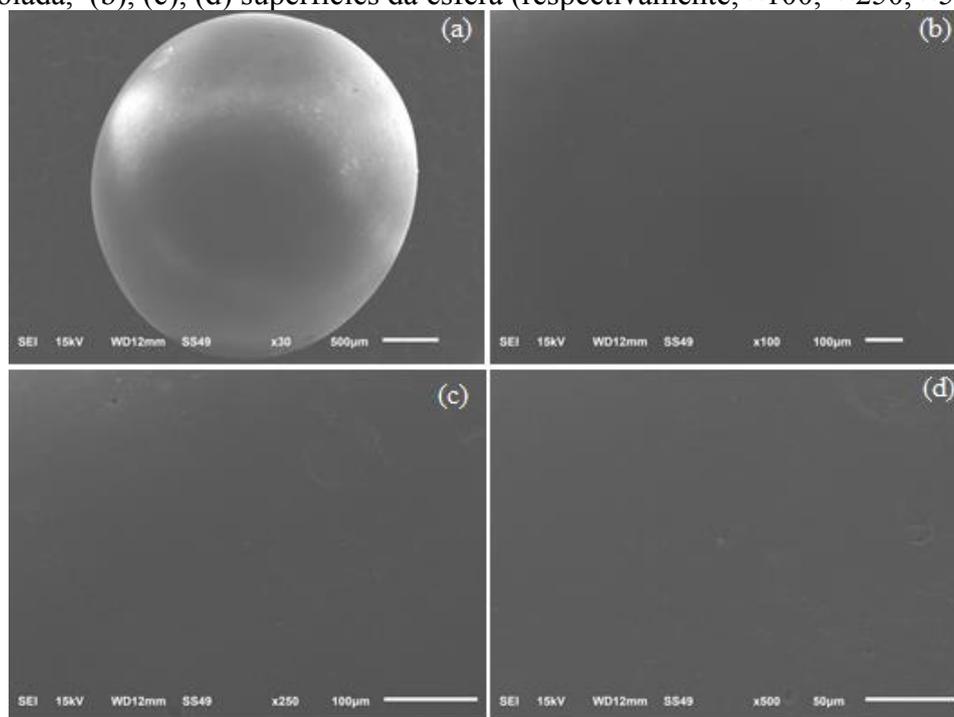


Figura 5.8 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana com o menor rendimento obtido no processo de recobrimento em leito de jorro (59,20%): (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).

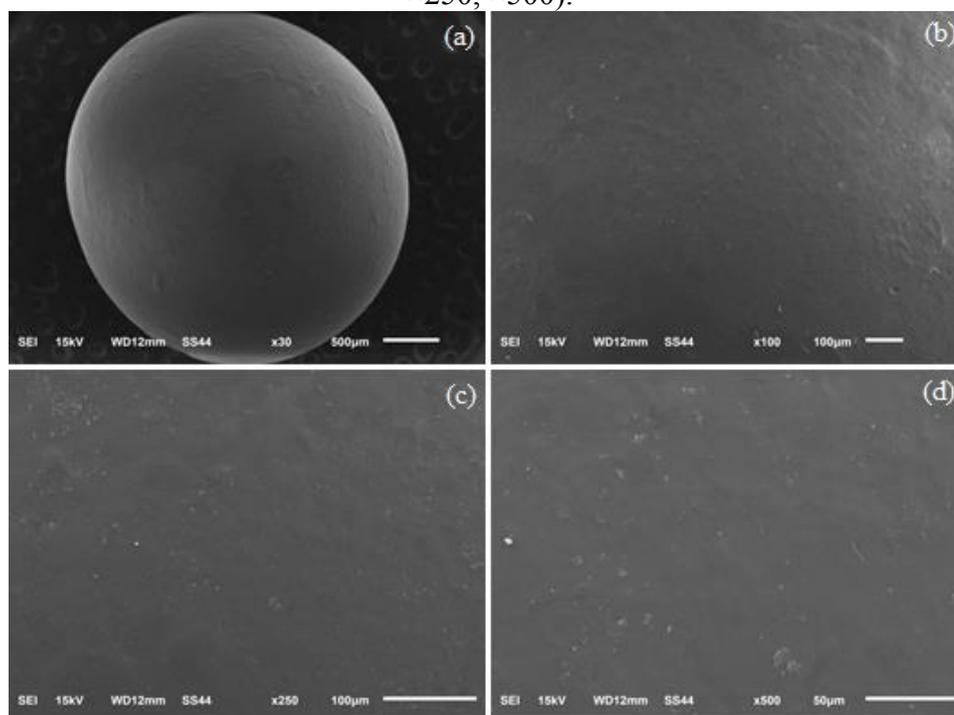
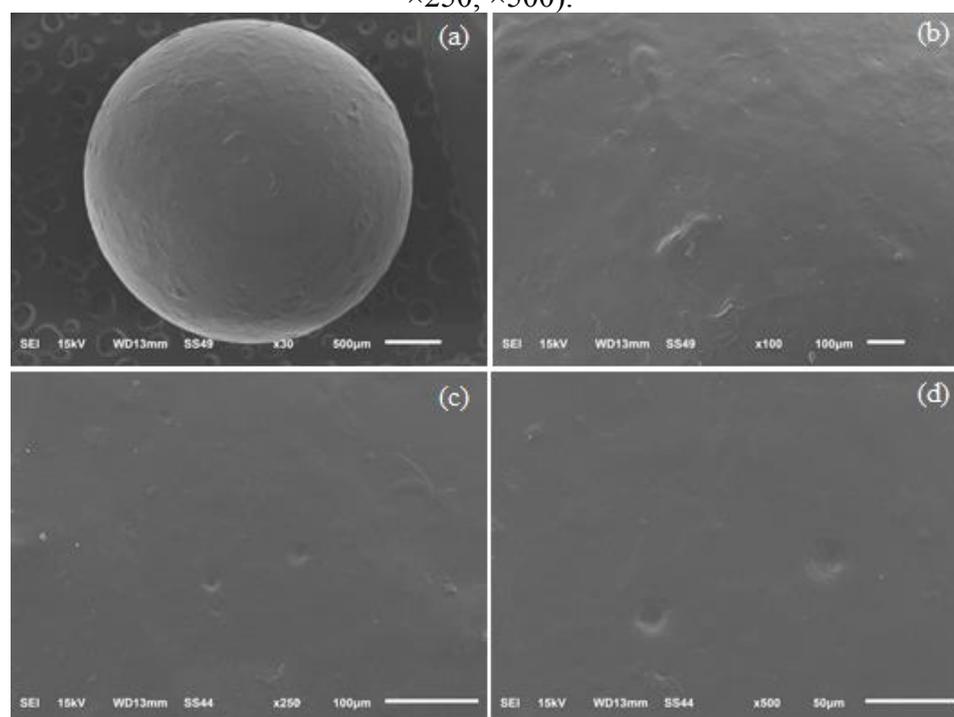


Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana com o maior rendimento obtido no processo de recobrimento em leito de jorro (85,94%): (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).



5.4.3.2. Análise EDS

Foram realizadas análises de espectrometria de energia dispersiva de raios-X para se verificar qualitativamente a composição superficial das partículas de vidro antes do recobrimento e após o recobrimento.

Antes do revestimento (Figura 5.10a), os elementos Si e O foram identificados na superfície das esferas. Estes são elementos típicos, relacionados com as unidades tetraédricas de Si-O-Si do gel vítreo (BHAGAT et al., 2006). Após o recobrimento (Figura 5.10b), a superfície apresentou os elementos C e N. O elemento nitrogênio na superfície da partícula é constituinte da molécula de quitosana, na forma de grupamentos amina livres que são os maiores responsáveis pelas propriedades atribuídas a quitosana (RINAUDO, 2006). Estes resultados confirmam a presença de quitosana sobre a superfície das esferas, assim como os resultados encontrados por Vieira (2014). A Tabela 5.7 apresenta os resultados da análise EDS em percentuais atômicos.

Figura 5.10 – Espectro elemental da superfície das esferas: (a) antes do recobrimento e (b) após o recobrimento.

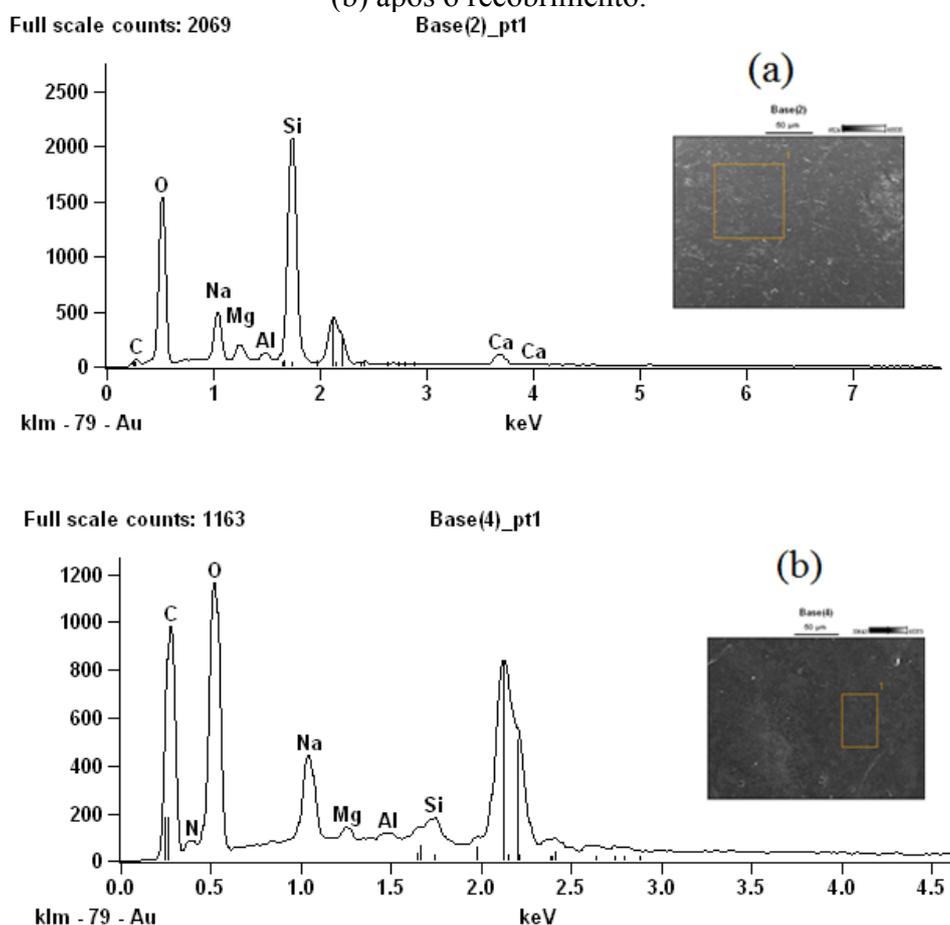


Tabela 5.7 - Análise EDS da partícula recoberta com quitosana em percentuais atômicos.

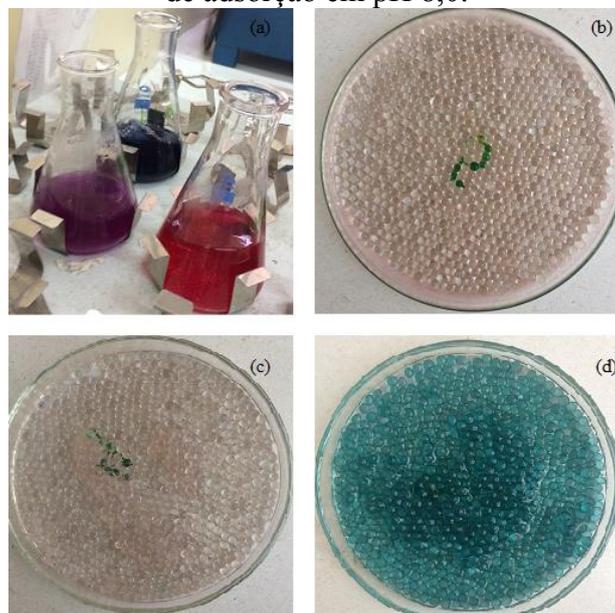
Elemento (%)	Sem recobrimento	Com recobrimento
Si	34,48	3,01
O	47,88	53,86
C	2,55	24,53
N	-	8,75
Al	1,06	0,26
Na	7,64	8,75
Ca	3,89	-
Mg	2,50	0,84

5.5. ADSORÇÃO

A partir das condições operacionais estabelecidas realizou-se ensaios preliminares em diferentes valores de pH para a solução de antocianina, e quantificação da absorbância com o acréscimo do tempo, para a posterior determinação dos intervalos de variação. Observou-se por meio da leitura da absorbância e visualmente que o processo de adsorção da solução de antocianina em partículas recoberta com quitosana é favorecido em valores de pH básicos, e que em torno de 30 min o ensaio atingia o equilíbrio, sendo este considerado quando a concentração de corante na fase líquida não apresentasse diferença entre três medidas consecutivas. Portanto, estabeleceu-se para a variação de pH os níveis 8 a 11, e o tempo de ensaio de 30 min.

A Figura 5.11 apresenta amostras de antocianinas nos diferentes valores de pH testados preliminarmente nos ensaios em batelada de adsorção com partículas de vidro recobertas com quitosana.

Figura 5.11 – Ensaio preliminares de adsorção: (a) Ensaio de adsorção com diferentes valores de pH de solução de antocianina; (b) Partículas após o ensaio de adsorção em pH 3,0; (c) Partículas após o ensaio de adsorção em pH 6,0; (d) Partículas após o ensaio de adsorção em pH 8,0.



5.5.1. Efeito do pH no processo de adsorção

A quitosana e a antocianina, em diferentes valores de pH, possuem variações em seus comportamentos e características. Em solução aquosa, as antocianinas se encontram comumente na forma de uma mistura de diferentes estruturas químicas em equilíbrio: cátion flavilium (vermelho), base anidra quinoidal (azul), pseudo-base carbitol (incolor), e chalcona (incolor ou levemente amarela). Em pH abaixo de 2, as antocianinas apresentam-se basicamente na forma catiônica, e com o aumento do pH, ocorre uma rápida desprotonação para formar a base quinoidal. As soluções contendo pigmentos com pH acima de 7,0, gradualmente mudam a coloração de tonalidade azul para amarela, como resultado indireto da formação de chalcona, via fissão do anel da anidrobases (HRAZDINA, 1977). Já em pH 4 e pH 6 os grupamentos amino do recobrimento de quitosana estão protonados (GUIBAL, 2004). Por outro lado, o aumento do pH do meio causa uma menor protonação da quitosana, levando o recobrimento a se aproximar da neutralidade em pH básico (GUIBAL, 2004; DOTTO et al., 2013). Portanto, existe uma interação maior entre o adsorvente (partícula recoberta) e adsorbato (antocianina) devido ao fato da antocianina em solução estar, em sua maioria, neutra ou carregada

negativamente, justificando assim a melhor faixa de pH apresentada nos ensaios preliminares.

5.5.2. Planejamento experimental para ensaios em batelada de adsorção

O processo de adsorção foi avaliado através dos resultados da matriz do delineamento experimental fatorial (2^3) utilizando como respostas o percentual de concentração de antocianina adsorvida e a capacidade de adsorção das partículas recobertas com quitosana. Na Tabela 5.8 são apresentadas as médias dos resultados obtidos para cada ensaio realizado em duplicata.

Tabela 5.8 - Matriz do delineamento experimental fatorial utilizada em duplicata para a resposta percentual de concentração de antocianina adsorvida na superfície das partículas recobertas.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO 2^3				
Massa de Quitosana (mg)	pH	Concentração Antocianinas (mg. L^{-1})	% Adsorvida	Capacidade de adsorção (mg. g^{-1})
150 (-1)	8 (-1)	100 (-1)	19,78	53,47
300 (+1)	8 (-1)	100 (-1)	31,21	22,92
150 (-1)	11 (+1)	100 (-1)	29,48	47,00
300 (+1)	11 (+1)	100 (-1)	37,38	20,87
150 (-1)	8 (-1)	150 (+1)	31,22	79,18
300 (+1)	8 (-1)	150 (+1)	38,13	37,28
150 (-1)	11 (+1)	150 (+1)	23,67	84,21
300 (+1)	11 (+1)	150 (+1)	44,18	35,27

*(-1) e (+1) são os níveis de variação dos fatores.

Como pode ser observado na Tabela 5.8, os valores obtidos para o percentual de adsorção estão em um intervalo que varia de 18 % a aproximadamente 44 %. Os valores máximos apresentados são relativamente próximos aos encontrados por Dotto et al., (2011) na remoção do corante azul brilhante em solução aquosa utilizando quitosana como adsorvente.

Neste trabalho, a máxima capacidade de adsorção foi de aproximadamente 85 mg g^{-1} para antocianina, obtido à temperatura ambiente (Tabela 5.8).

A capacidade máxima de adsorção é influenciada por diversos fatores, como por exemplo, características da quitosana, variáveis do processo, química do corante e condições da solução (CRINI; BADOT, 2008). A literatura mostra que o valor de “q” em sistemas de adsorção de corantes por quitosana pode variar entre 50 mg g⁻¹ e 2500 mg g⁻¹ (ANJOS et al., 2002; ANNADURAI et al., 2008; CHATTERJEE et al., 2007; CHEUNG et al., 2009; CRINI; BADOT, 2008; PICCIN et al., 2009; SAKKAYAWONG et al., 2007). Em vista disso pode-se afirmar que a quitosana utilizada neste trabalho apresentou considerável capacidade de adsorção.

5.5.3. Análise estatística para percentual e capacidade de adsorção

Através da análise estatística dos resultados obtidos, verificou-se a influência das condições operacionais do processo (variáveis independentes) no percentual de antocianina adsorvida na superfície das partículas recobertas com quitosana e na capacidade de adsorção. As Tabelas 5.9 e 5.10 mostram as influências dos efeitos principais e de suas interações para um limite de confiança de 95 % (p≤ 0,05).

Tabela 5.9 - Análise estatística dos efeitos para o percentual adsorvido (R²= 89,82%).

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Valor de p	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
Média/Interações	31,8866	0,7977	0,0000	30,0819	33,6913
(1) Massa quitosana (L)	11,6887	1,5955	0,0000	8,0792	15,2982
(2) pH (L)	3,5914	1,5955	0,0509	-0,0180	7,2009
(3) Conc. antocianina (L)	4,8376	1,5955	0,0142	1,2281	8,4471
(1L) e (2L)	2,5175	1,5955	0,1490	-1,0919	6,1270
(1L) e (3L)	2,0254	1,5955	0,2361	-1,5840	5,6348
(2L) e (3L)	-4,3447	1,5955	0,0234	-7,9542	-0,7352

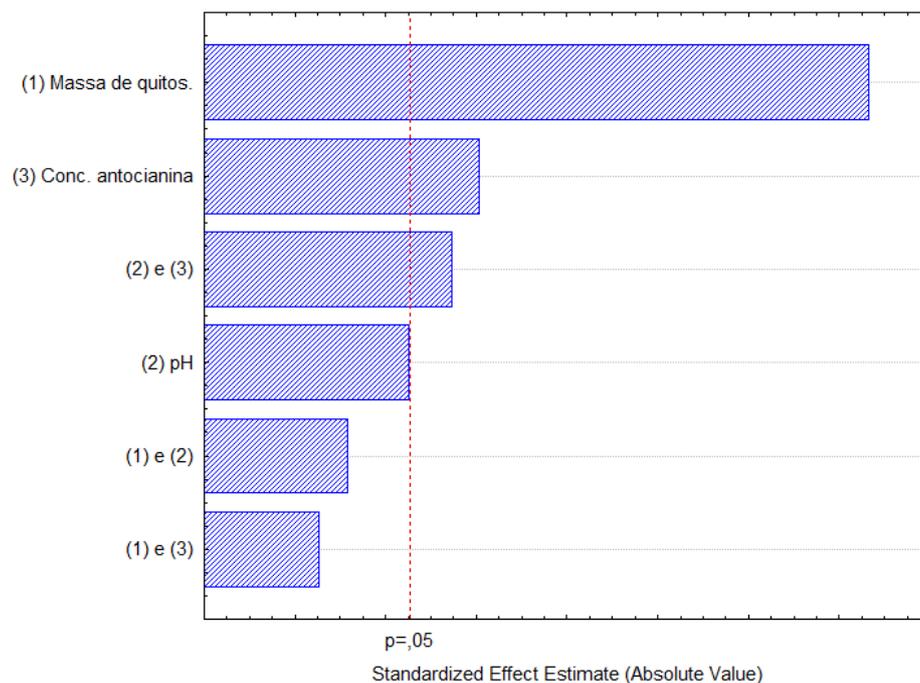
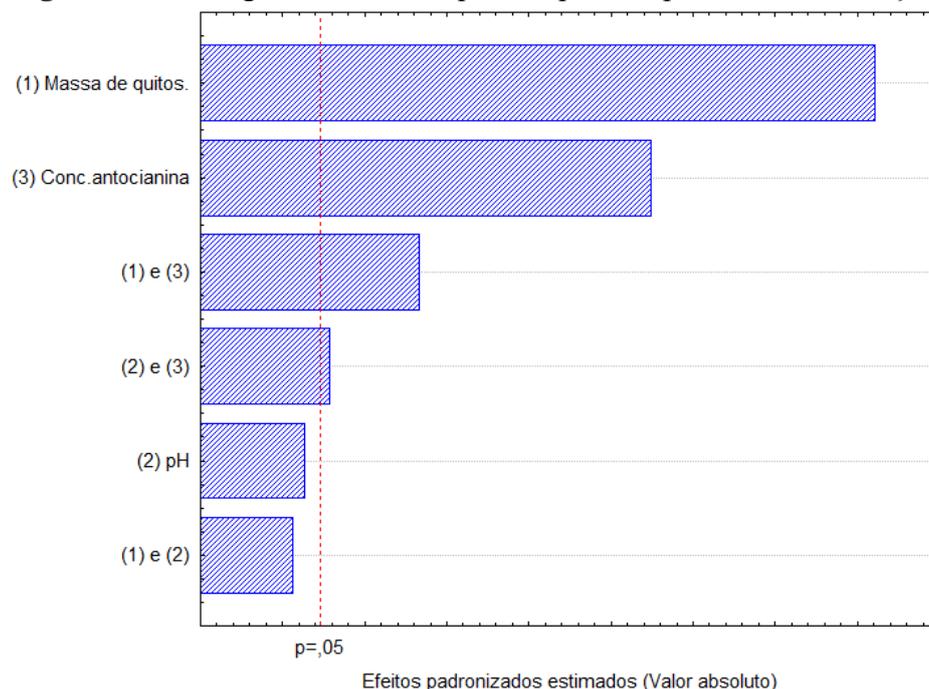
Tabela 5.10 - Análise estatística dos efeitos para a capacidade de adsorção ($R^2= 99,52\%$).

Fator	Efeito	Desvio Padrão	Valor de p	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
Média/Interações	47,5307	0,5113	0,0001	46,3741	48,6874
(1) Massa quitosana (L)	-36,8822	1,0226	0,0001	-39,1955	-34,5688
(2) pH (L)	-1,3761	1,0226	0,2113	-3,6895	0,9372
(3) Conc. antocianina (L)	22,9187	1,0226	0,0001	20,6054	25,2321
(1L) e (2L)	-0,6602	1,0226	0,5346	-2,9736	1,6532
(1L) e (3L)	-8,5398	1,0226	0,0001	-10,8531	-6,2264
(2L) e (3L)	2,8863	1,0226	0,0199	0,5729	5,1996

Observando a Tabela 5.9 verifica-se que as condições operacionais que tiveram efeitos significativos para o percentual de adsorção dos ensaios em batelada, com um limite de confiança de 95 %, foram: O termo linear (1) Massa de quitosana, o termo linear (3) Concentração de antocianinas e a interação entre os termos (2L) e (3L). Isto pode ser verificado através dos valores de “p”, que para uma confiança de 95% devem ser menores que 0,05 para que o efeito seja significativo. A partir da Tabela 5.9 também se pode verificar quais foram os efeitos positivos e negativos.

E para a capacidade de adsorção (Tabela 5.10) observa-se que o termo linear (1) Massa de quitosana, o termo linear (3) Concentração de antocianinas e a interação entre os termos (1L) e (3L) e (2L) e (3L) apresentam efeitos significativos. Pode-se verificar que a massa de quitosana e a interação entre a massa de quitosana e a concentração de antocianinas apresentaram efeitos negativos em relação a resposta capacidade de adsorção.

Através dos diagramas de Pareto (Figuras 5.12 e 5.13) é possível confirmar a significância dos efeitos principais e suas interações, onde os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \leq 0,05$).

Figura 5.12 - Diagrama de Pareto para resposta percentual de adsorção.**Figura 5.13 - Diagrama de Pareto para resposta capacidade de adsorção.**

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.9 e na Figura 5.12 observa-se que o efeito da massa de quitosana foi o mais pronunciado para o percentual de adsorção de antocianinas, sendo que esta influência foi positiva, ou seja, os resultados indicam que a adsorção aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente.

Estudo realizado por Cestari et al., (2004) na adsorção de corantes aniônicos por esferas de quitosana mostrou que a adsorção de corantes por quitosana é influenciada

pelas dimensões das cadeias carbônicas dos corantes, quantidade e posicionamento dos grupamentos sulfonados. Para os resultados do tratamento estatístico, o efeito linear da concentração do corante natural de antocianina foi significativo. Observou-se que o percentual de adsorção se comporta diretamente ao aumento da concentração de antocianinas, como visto por Lopes (2006), que concluiu que quanto maior a concentração de antocianinas, maior a quantidade adsorvida, desde que haja sítios adsorptivos disponíveis para tal.

O efeito de interação entre o pH e a concentração de antocianinas também se apresentou significativo para a resposta do processo, sendo que esta influência foi negativa, ou seja, o aumento destes fatores conjuntamente acarretará em uma diminuição do percentual adsorvido. Ainda a partir do diagrama de Pareto, observa-se que o fator pH se apresentou consideravelmente próximo de um valor significativo estatisticamente, ocorrência justificada devido ao pH em processo de adsorção ser um dos fatores que apresentam mais influência, pois interfere diretamente na especiação tanto do adsorbato quanto do adsorvente modificando a forma como interagem. De acordo com Gupta e Suhas (2009), estes grupos pode ser protonados ou desprotonados dependendo do pH do meio, fato que pode causar mudanças na eficiência de adsorção.

Já para na Tabelas 5.10 e na Figura 5.13 observa-se que os efeitos lineares da massa de quitosana e de antocianinas foram os mais pronunciado para a capacidade de adsorção, sendo que a influência da massa de quitosana foi negativa, ou seja, os resultados indicam que capacidade de adsorção diminui com o aumento da quantidade de adsorvente, o que condiz com o esperado para o fenômeno estudado. Já a concentração de antocianinas se comportou diretamente ao aumento da capacidade de adsorção, que quanto maior a concentração de antocianinas maior a capacidade de adsorção, sendo este efeito similar ao observado para o percentual de adsorção.

As Equações 5.2 e 5.3 mostram o percentual de adsorção e a capacidade de adsorção da antocianina, respectivamente, em função da massa de quitosana, pH, e concentração de antocianina. Os termos não significativos foram removidos das Equações.

$$\%Ads = 31,88 + 5,84 \cdot M_{Qts} + 2,41 \cdot C_{Ant} - 2,1723 \cdot pH \cdot C_{Ant} \quad (5.2)$$

$$q_e = 47,53 - 18,44 \cdot M_{Qts} + 11,46 \cdot C_{Ant} - 4,27 \cdot M_{Qts} \cdot C_{Ant} + 1,44 \cdot pH \cdot C_{Ant} \quad (5.3)$$

Para verificar a predição e a significância dos modelos estatísticos (Equações 5.2 e 5.3) foram utilizados análise de variância e teste F de Fischer. As Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam a análise de variância e o teste F de Fischer para os modelos estatísticos.

Tabela 5.11- Análise de variância do modelo empírico para percentual de adsorção.

	Soma	Graus de	Média		
	Quadrática	Liberdade	Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	715,62	3	238,54	15,47	3,49
Resíduos	185,00	12	15,41		
Falta de Ajuste	166,75	4	41,68	18,26	3,84
Erro Puro	18,26	8	2,28		
Total	1085,63				

$R^2=79,46\%$

Tabela 5.12 - Análise de variância do modelo empírico para capacidade de adsorção.

	Soma	Graus de	Média		
	Quadrática	Liberdade	Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	7867,28	4	1966,82	460,65	3,36
Resíduos	46,96	11	4,27		
Falta de Ajuste	42,14	3	14,05	23,45	4,07
Erro Puro	4,79	8	0,60		
Total	7961,17				

$R^2=99,40\%$.

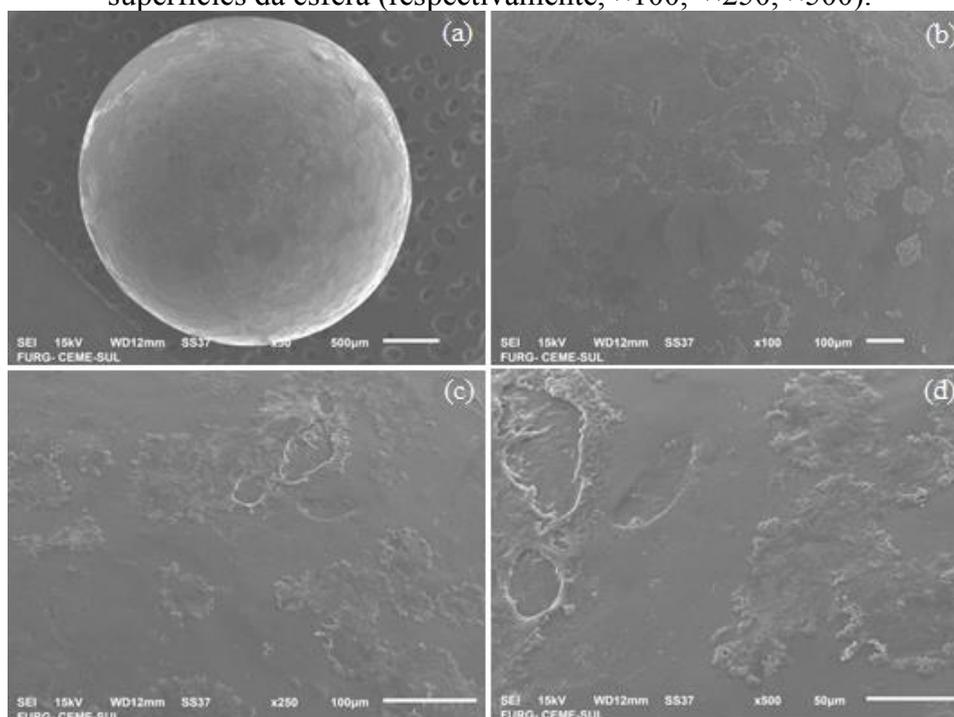
Na Tabela 5.11 (percentual de adsorção), o alto coeficiente de determinação ($R^2=0,79$) mostra que o modelo (Equação 5.2) é significativo, e o valor de F calculado cerca de 4 vezes maior que F Tabelado mostra que o modelo é preditivo. Comportamento semelhante pode ser observado na Tabela 5.12 (capacidade de adsorção) mostrando que o modelo empírico (Equação 5.3) é significativo ($R^2=0,99$) e preditivo (F calculado 137 vezes maior que F tabelado). Sendo os modelos significativos e preditivos.

5.5.4. Análise qualitativa após o processo de adsorção

5.5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

Após a realização do processo de adsorção do corante antocianina extraída do repolho roxo, empregando as esferas de vidro recobertas com quitosana, realizou-se a análise qualitativa das esferas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as imagens obtidas de algumas das condições estudadas encontram-se nas Figuras 5.14 e 5.15.

Figura 5.14 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana, com o maior rendimento obtido no processo de recobrimento em leite de jorro, após o ensaio em batelada de adsorção pela antocianina em pH 8: (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).

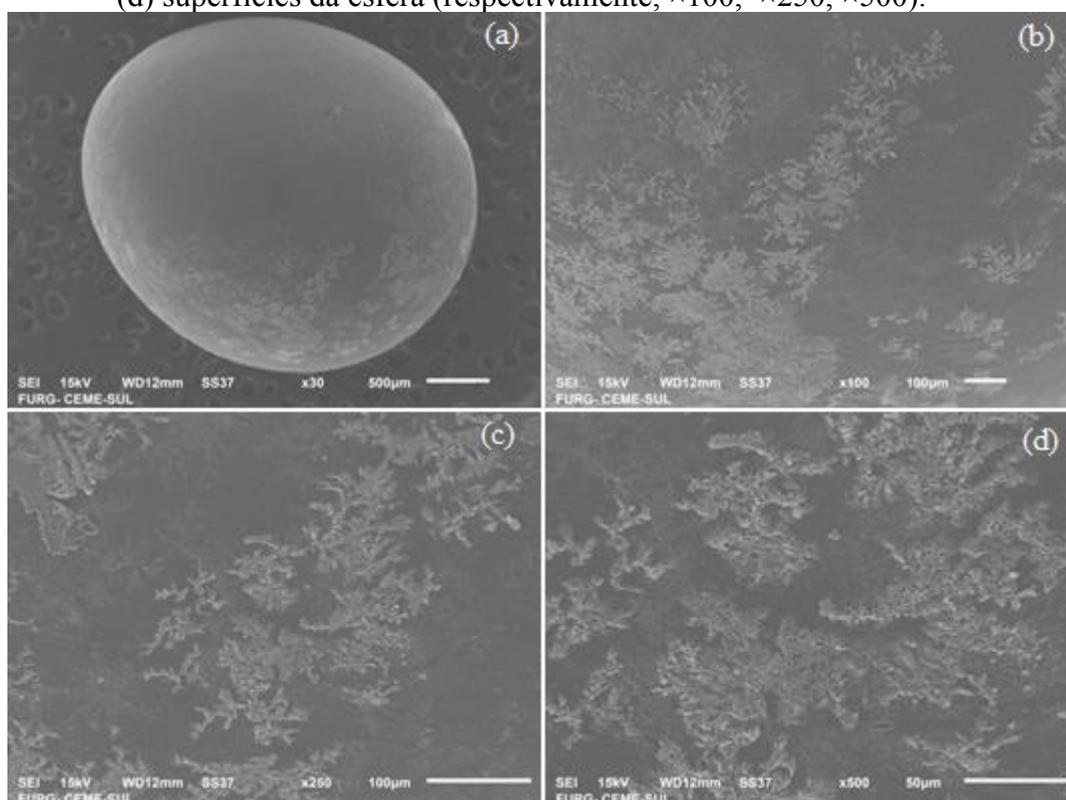


A partir da Figura 5.14 para o pH 8, pode-se observar que houve um desprendimento da camada mais superficial do recobrimento. Tal fato é coincidente ao constatado por Bueno (2016), que estudou a adsorção do corante reativo preto 5 em pH 6,0, em esferas recobertas com quitosana. O autor creditou o desprendimento às características do corante utilizado, pois em pH's mais altos e por ser de tamanho molecular reduzido, ele possui uma alta capacidade de adsorção pelos poros da quitosana. Com isso, pode ter ocorrido a saturação desses poros, diminuindo a capacidade da

quitosana no processo de adsorção, e com o tempo do processo pode ter havido o encharcamento da camada mais superficial do recobrimento e o seu consequentemente desprendimento, conforme pode ser observado pelas imagens apresentadas.

Observa-se também que apesar de ter desprendido a camada mais superficial o recobrimento das esferas de vidro, observou-se que havia outra camada abaixo desta e em nenhum momento a esfera apresentou-se sem camada de recobrimento posteriormente ao processo.

Figura 5.15 – Microscopia eletrônica de varredura das esferas recobertas por quitosana com o maior rendimento obtido no processo de recobrimento em leite de jorro, após o ensaio em batelada de adsorção pela antocianina em pH 11: (a) esfera isolada, (b), (c), (d) superfícies da esfera (respectivamente, $\times 100$, $\times 250$, $\times 500$).



Analisando a Figura 5.15 e comparado-a às imagens de microscopia eletrônica de varredura apenas para partícula recoberta (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9) nota-se que é possível observar que realmente houve interações entre o adsorvente e o adsorbato, devido a nova conformação do recobrimento, em que o corante ficou densamente e homogeneamente aderido na superfície da partícula de quitosana.

Percebe-se nas Figuras 5.14 e 5.15 que, para as condições de pH estudadas para o corante antocianina, efetivamente houve a remoção do referido corante por

adsorção pela quitosana nos ensaios em batelada. E em termos qualitativos, verifica-se que houve uma interação entre o adsorvente e o adsorbato, para ambas as esferas analisadas, e a confirmação de que a deposição de suspensão sobre as partículas foi multicamada, comprovando as vantagens da utilização do leito de jorro para esta finalidade.

6. CONCLUSÕES

Através do desenvolvimento deste trabalho verificou-se que o processo de recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro gerou resultados satisfatórios, tanto do ponto de vista do desempenho do processo como da qualidade do produto final.

Primeiramente, estabeleceu-se os parâmetros fluidodinâmicos de operação do leito de jorro, fixando em 0,5 kg a carga de esferas de vidro de diâmetro médio de 3 mm, por meio do estudo fluidodinâmico. A partir das curvas fluidodinâmicas, foram determinados os valores dos parâmetros fluidodinâmicos queda de pressão máxima (ΔP_M), que ficou em 1.680 Pa, queda de pressão no jorro estável (ΔP_S) de aproximadamente 700 Pa e o valor para vazão de jorro mínimo (W_{JM}), que ficou compreendido entre 0,018 e 0,020 Kg s^{-1} , tendo sido sendo utilizado como referência o valor de 0,019 Kg s^{-1} .

A partir do planejamento experimental do tipo 2^3 foi possível verificar que a temperatura de ar de jorro e a vazão da solução de recobrimento foram os fatores que apresentaram significância mais pronunciada em relação à resposta eficiência do processo de recobrimento, para um nível de confiança de 95%, além da obtenção de um modelo matemático estatístico para a resposta analisada.

Por meio da análise estatística dos resultados obteve-se as condições ideais para maior a eficiência do processo, sendo estas: temperatura de ar de jorro de 70°C, associada uma vazão relativa de ar de jorro de 1,7 e a 4 mL min^{-1} , de vazão de suspensão.

As micrografias da superfície das partículas recobertas mostraram que o recobrimento obtido, tanto nas condições operacionais de mínima quanto de máxima eficiência, envolveu toda partícula e apresentou distribuição homogênea e uniforme, e a partir da espectrometria pôde-se confirmar a presença de quitosana sobre a superfície das esferas.

No processo de adsorção em batelada de antocianinas extraídas do repolho roxo em esferas recobertas com solução 0,7 % (m/v) de quitosana, realizou-se também um planejamento experimental 2^3 , avaliando-se a influência dos fatores: massa de quitosana, pH e concentração de antocianinas, nas respostas percentual de adsorção e capacidade de adsorção. Desta forma, o pH 11,0 foi o mais adequado para a adsorção de antocianinas por partículas recobertas com quitosana, para um percentual de adsorção de 45 %, e a

capacidade de adsorção, apresentou valor máximo próximo a 85 mg g^{-1} . Isto pode ser justificado com base no comportamento da quitosana e das características da antocianina em diferentes valores de pH.

Os resultados apresentados mostram o grande potencial do uso de partículas recobertas com quitosana em leito de jorro, no processo de purificação parcial de antocianinas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As esferas de vidro recobertas com quitosana em diferentes condições no leito de jorro apresentaram resultados bastante satisfatórios, inclusive a sua aplicação na adsorção de antocianinas em batelada. Dessa forma, o aprofundamento do estudo das condições de adsorção seria um dos principais focos de estudo nos trabalhos futuros, além de outros. As sugestões para trabalhos futuros estão na utilização das esferas de vidro recobertas com quitosana a partir dos parâmetros estabelecidos por este trabalho para:

- a) Estudo da adsorção em leito fixo de antocianinas extraída do repolho roxo;
- b) Realização da cinética de adsorção de antocianinas;
- c) Realização das isotermas de equilíbrio da adsorção de antocianinas;
- d) Estudo de diferentes vazões de alimentação de antocianina no processo de adsorção em leito fixo;
- e) Caracterização da composição química do extrato extraído do repolho roxo antes e após o processo de adsorção;
- f) Comparação dos processos de adsorção da antocianina extraída do repolho roxo com o corante comercial de antocianina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEODATO, M. G. **Análise da fluidodinâmica de leito de jorro durante o recobrimento de partículas**. 2003. 208f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 2003.
- ALMEIDA, A. R. F. **Análise da secagem de pastas em leito de jorro**. Tese de Doutorado. São Carlos: UFSCar, 2009.
- ALMEIDA, C.; ROCHA, S. C. S. **Eficiência do processo de recobrimento de sementes de brócolos recobertas com polímero em leito de jorro**. Engenharia Agrícola. v. 28, p.305-314, 2008.
- ALSARRA, I. A.; BETIGERI, S. S.; ZHANG, H.; EVANS, B. A.; NEAU, S. H. **Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics**. Biomaterials, v. 23, p. 3637-3644, 2002.
- ALVES, C.C.A. **Deslocamento e adsorção de um pesticida (PCP) em um solo agrícola de santa Catarina: Estudo experimental e simulação**, 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1998.
- ANDERSEN, O. M.; JORDHEIM, M. The Anthocyanins. In: ANDERSEN, O. M.; MARKHAM, K. R. **Flavonoids: chemistry, biochemistry, and applications**. Boca Raton: CRC Press. cap. 10, p. 471-552. 2006.
- ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. **Interaction of Indigo Carmine Dye with Chitosan Evaluated by Adsorption and Thermochemical Data**. Journal of Colloid and Interface Science. 253: 243–246: 2002.
- ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. **Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis**. Journal of Colloid and Interface Science. 286: 36-42: 2008.
- AYUB, G. S. E. **Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Ureia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional**. 1997. 197f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 1997.
- ASSOCIATION OF THE OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official and tentative methods of analysis**. 16 ed. Arlington, 1995.
- BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: American Elsevier, p 579-662, 1972.
- BHAGAT, S. D.; KIM, Y. H.; AHN, Y. S.; YEO, J. G. **Textural properties of ambient pressure dried water-glass based silica aerogel beads: One day synthesis**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 96, p. 237–244, 2006.
- BOBBIO, F. O.; MERCADANTE, A. Z. **Anthocyanins in foods: Occurrence and physicochemical properties**. IN: SOCACIU, C. Food colorants: Chemical and functional properties. Boca Raton: CRC Press. v. 1. p. 241–276, 2008.

BRAGA, M. B. **Efeitos da molhabilidade e adesão em sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão no desempenho do recobrimento em leito de jorro.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 2012.

BRAGA, M. B.; ROCHA, S. C. S. **Effect of surface properties on particle growth kinetics for polymer coating in spouted bed.** Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1616-1621, 2012.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. **Anthocyanins as natural food colours – selected aspects.** Food Chemistry, v.58, n.1-2, p. 103-109, 1997.

BUENO, P. D. F. **Recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro e sua utilização na adsorção de corantes em solução aquosa.** 2016. 114f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

CAMARA, A. S. **Adsorção de cromo (VI) em leito fixo utilizando partículas de areia recobertas com quitosana.** 2014. 79f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MOTA, J. A. **The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design.** Journal of Hazardous Materials, v. 160, p. 337-343, 2004.

CHANG, M. Y.; JUANG, R. S. **Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of Chitosan and activated clay.** Journal Colloids Interface Science, v. 278, p. 18-25, 2004.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K. **Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. 299: 146–152: 2007.

CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. **Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles.** Bioresource Technology. 100: 1143–1148: 2009.

CONCEIÇÃO FILHO, R. S. **Recobrimento de sementes de soja com fertilizantes em leito de jorro.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1997.

CONSTANT, P. B. L. **Extração, caracterização e aplicação de antocianinas e açaí.** 199f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidodinâmicos.** São Paulo: Blucher, 2012.

CRINI, G.; BADOT, P. M.. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** Progress in Polymer Science, v. 33(4), p. 399-447, 2008.

DERNER, R. B. **Efeito de fontes de carbono no crescimento e na composição bioquímica das microalgas *Chaetoceros Muelleri* e *Thalassiosira Fluviatilis*, com ênfase no teor de ácidos graxos poliinsaturados.** 2006. 140f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

DONIDA, M. W. **Recobrimento Polimérico de Ureia em Leito de Jorro Bidimensional.** 2000. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2000.

DONIDA, M. W., ROCHA, S. C. S. **Coating of urea with an aqueous polymeric suspension in a two-dimension spouted bed.** Drying Technology, v. 20, n. 3, p. 685-704, 2002.

DONIDA, M. W. **Análise das Influências das Características do Sólido e da Suspensão no Processo de Recobrimento em Leito de Jorro.** 2004. 167f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2004.

DOTTO, G. L.; GONÇALVES, J. O.; CADAVAL, T. R. S. ; PINTO, L. A. A. **Biossorção de fenol utilizando nanopartículas de *Spirulina sp.* LEB 18: Aplicação do modelo de Weber e Morris.** In: XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2013), 2013, Maceió/AL. Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2013), 2013.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic.** Carbohydrate Polymers, v. 84, p. 231-238, 2011.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica.** Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. **Spouted and Spout-Fluid Beds.** Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

FOSSSEN, T.; CABRITA, L.; ANDERSEN, O. M. **Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region.** Food Chemistry, v. 63, n.4, p. 435-440, 1998.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. **Aspectos Tecnológicos de Processos de Recobrimento de Partículas.** In: Tópicos Especiais em Secagem. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII, p. 255-293.

FREITAS, L.; DOGAN, O. M.; JIM LIM, C.; GRACE, J. R.; BAI, D. **Identification of flow regimes in slot-rectangular spouted beds using pressure fluctuations.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 82, p. 60–73, 2004.

GILBERG, A.; STENBERG, E. **A new process for advanced utilization of shrimp waste.** Process Biochemistry, v.36, p.809-812, 2001.

GONÇALVES, J. O. **Remoção de corantes alimentícios em sistema aquoso binário utilizando quitosana modificada com cianoguanidina como adsorvente.** 2015. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

GUIBAL, E. **Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review.** Separation and Purification Technology, v. 38, p. 43-74, 2004.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review.** Journal of Environmental Management, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HEMATI, M., CHERIF, R., SALEH, K., PONT, V. **Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics.** Powder Technology, v. 130, p. 18-34, 2003.

HRAZDINA, G.; IREDALE, H.; MATTICK, L.R. et al. **Anthocyanin composition of Brassica oleracea cv. Red Danish.** Phytochemistry, v.16, n. 2, p. 297-299, 1977

JACKMAN, R. L. SMITH, J. L. **Anthocyanins and betalains.** in: HENDRY, G. A. F.; HOUGHTON, J. D. Natural Food Colorants. London: BlackieAcademic, p. 183-241, 1992.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. **A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan.** Carbohydrate Polymers, v. 54, p. 457–463, 2003.

KLEINBACH, E.; RIEDE, T. **Coating of solids.** *Chemical engineering and Processing*, v.34, p. 329-337, 1995.

KUCHARSKI, J.; KMIÉC, A. **Kinetics of granulation process during coating of tablets in a spouted bed.** Chemical Engineering Science, v. 44, p. 1627-1636, 1989.

LI, Y.; CHE, D.; LIU, Y..**CFD simulation of hydrodynamic characteristics in a multiple-spouted bed.**Chemical Engineering Science.80, p. 365 – 379, 2012.

LIU, Z.F; ZENG, G.M.; ZHONG,H.; YUAN,X.Z.; JIANG,L.L.; FU,H.Y.; MA, X.L.;ZHANG,J.C. **Effect of saponins on cell surface properties of Penicillium simplicissimum: Performance on adsorption of cadmium (II).** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 86, p. 364–369, 2011.

LIMA, P. M.. **Análise da fluidodinâmica e transferência de calor em leito de jorro com alimentação contínua de sólidos pela base.** São Carlos: UFSCar,2004.Dissertação de Mestrado.

LOPES, T.J, **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**. 2002. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

LOPES, T. J.; XAVIER, M. F. ; QUADRI, M. G. N. ; QUADRI, M. B. . **Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade**. Revista Brasileira de Agrociência, v. 13, p. 291-297, 2007.

LÓPEZ O.P.; JIMÉNEZ A.R.; VARGAS F.D. et al. **Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains – characteristics, biosynthesis, processing, and stability**. Critical Reviews Food Science Nutrition, v.40, n.3, p.173-289, 2000.

MARQUES, A. M. M. **Influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base**. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MARTINS, G. Z. et al. **Effect of process variables on fluid dynamics and adhesion efficiency during spouted bed coating of hard gelatine capsules**. Chemical Engineering and Processing, Lausanne, v. 47, p. 2238–2246, 2008.

MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. **Spouted Beds**. New York: Ed. Academic Press, 1974.

MATHUR, K. B.; GISHLER, P. E. **A technique for contacting gases with coarse solid particles**. AIChE Journal, v.1, p.157-164, 1965.

MELO, M. C. **Caracterização de regimes fluidodinâmicos de leito de jorro empregando medidas de flutuação de pressão**. 2015. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. **Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm**. Chemical Engineering and Processing, v. 50, p. 351-355, 2011.

MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M.J.; IZQUIERDO, M. A.; DE SALAZAR, A, O. **Effect of operating conditons on solids velocity in the spout, annulus and fountain of spouted beds**. Chemical Engineering Science, vol. 56, nº 11, p. 3585-3594, 2001.

OLIVEIRA, W. P.; FREIRE, J. T.; COURY, J. R. **Analysis of particle coating by spouted bed process**. International Journal of Pharmaceutics, v. 158, n. 1, p.1-9, 1997.

OLIVEIRA, W. P; PISSINATI, R.: **Enteric coating of soft gelatin capsules by spouted bed: effect of operating conditions on coating efficiency and on product quality**. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 55, p. 313-321, 2003.

OZELA, E. F. **Caracterização de flavonóides e estabilidade de pigmentos de frutos de bertalha (*Basella rubra*, L.)**. 2004. 88 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

PAULO FILHO, M. **Modelagem e simulação de processo descontínuo de recobrimento de partículas em leito de jorro**. 2005. 167p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PAZMIÑO-DURÁN, E. A.; GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E.; GLÓRIA, M. B. **Anthocyanins from banana bracts (*Musa X paradisiaca*) as potential food colorant**. Food Chemistry, v.73, n.3, p. 327-332, 2001.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**, 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1997.

PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. **Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis**. Journal of Food Engineering. 95: 16-20: 2009.

PISKOVA, E.; MORL, L. **Characterization of spouted bed regimes using pressure fluctuation signals**. Chemical Engineering Science. v. 63, p. 2307-2316, 2008.

PORTER, S. C.; HOGAN, J. E. **Tablet film-coating**. Pharmaceutic International, v. 5, no 5, p.122-127, 1984.

PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. **Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview**. Trends Food Science & Technology, v. 18, p. 2007, 117–131.

QUEIROZ FILHO, A.V. **Análise do Recobrimento de comprimidos em leito de jorro bidimensional para três posições de atomização da suspensão**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 1997.

RAUSCHER, M. D.; **The evolution of flavonoids and their genes**. In *The Science of Flavonoids* (ed. E.Grotewold), pp. 175–212. Springer, New York, NY, USA, 2006.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.

RINAUDO, M. **Chitin and chitosan: Properties and applications**. Progress In Polymer Science, v. 31. p. 603-632, 2006.

ROBERTS, G. A. F.; DOMSZY, J. G.. **Determination of the viscosimetric constants for chitosan**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 4, p. 374-377, 1982.

ROCHA, S. C. S. Recobrimento de comprimidos. In: **Tópicos Especiais Em Secagem**. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII, p. 297-330.

ROSA, G. S.; ROCHA, S. C. S. **Effect of process conditions on particle growth for spouted bed coating of urea.** Chemical Engineering and Processing. v. 49, p. 836-842, 2010.

ROSA, G. S.; ROCHA, S. C. S. **Use of vinasse to produce slow-release coated urea in spouted bed.** Canadian Journal of Chemical Engineering. v. 91, p. 589-597, 2013.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons: New York, 1984.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. **Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan.** Journal of Hazardous Materials. 145(1): 250-255: 2007.

SCHNEIDER, T.; BRIDGWATER, J. **The stability of wet spouted beds.** Drying Technology, v. 11(2), p. 277-301, 1993.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos.** 2002. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

SIMAL A. L.. **Estrutura e Propriedades dos Polímeros.** São Carlos-SP: Gráfica UFSCar, 2002.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** Kodansha Ltd, Tokyo e Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990. 295p.

TARANTO, O. P.; ROCHA, S. C. S.; RAGHAVAN, G. S.; AYUB, G. E. **Coating of tablets with polymeric suspension in two-dimensional spouted beds with or without draft plates.** PROCEEDINGS OF INTER-AMERICAN DRYING CONFERENCE (IADC), Brasil, p. 272-279, 1997.

TENOU, E.; PONCELET, D. **Batch and continuous fluid bed coating – review state of the art.** Journal of Food Engineering, v. 53, p. 325-340, 2002.

THOMMES, M.; et al.: **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation.** Pure Appl. Chem. 87(9-10): 1051–1069, 2015.

VIEIRA, M. G. A.; DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S. **Adhesion of an aqueous polymeric suspension to inert particles in a spouted bed.** Drying Technology, v. 22 (5), p. 1069-1085, 2004.

VIEIRA, M. L. G. **Quitosana Imobilizada em Suporte Inerte para a Adsorção de Corantes Alimentícios em Coluna de Leito Fixo.** 2014. 91 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – FURG, Rio Grande, 2014.

VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; NOBRE, L. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column.** Journal of Industrial Engineering Chemistry, v. 20, p. 3387–3393, 2014.

VIJAYA, Y.; POPURI, S. R.; BODDU, V. M., KRISHNAIAH, A. **Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption.** Carbohydrate Polymers., v. 72, p. 261–271, 2008.

VOLP, A. C. P.; RENCHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P., **Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde.** Revista Brasileira de Nutrição Clínica, v.23, n.2, p. 141-149, 2008.

VON DAAKE, H.; STEPHAN, D. **Performance enhancement of polycondensate based superplasticizers by encapsulation.** Chemical Engineering and Technology. DOI: 10.1002/ceat.201600391, 2017.

WAN, M. W.; KAN, C. C.; ROGEL, B. D.; DALIDA, M. L. P. **Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand.** Carbohydrate Polymers, v. 80, p. 891-899, 2010.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.** Carbohydrate Polymers, v. 83, p. 1446 -1456, 2011.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO L. A. A. **Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: use of response surface methodology.** Journal of Food Engineering: v. 80, p. 749-753, 2007.

XU, J.; BAO, X.; WEI, W.; SHI, G.; SHEN, S.; BI, H. T.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. **Statistical and frequency analysis of pressure fluctuations in spouted beds.** Powder Technology. v. 140, p. 141 – 154, 2004.

ZAKARIA, Z.; HALL, G. M.; SHAMA, G. **Lactic acid fermentation of scampi waste in a rotating horizontal bioreactor for chitin recover.** Process Biochemistry, v.33, n.1, p.1-6, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 : Curva de calibração da antocianina

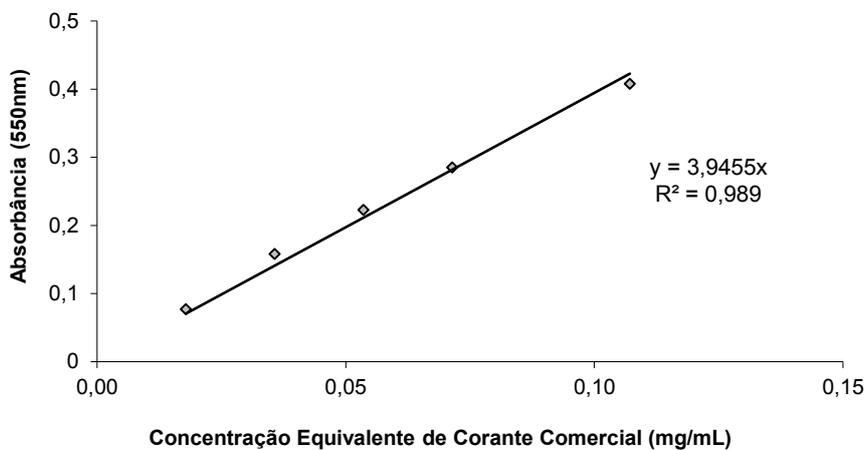
A amostra foi determinada no comprimento de onda em que ocorre a máxima absorvância para o corante comercial de antocianinas de repolho roxo, sendo este o valor de 550 nm, mantendo-se constante o valor de pH do meio igual a 3,0, conforme utilizado por Lopes (2002).

O gráfico da Figura 1, obtido com cinco pontos, forneceu valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,989. A regressão linear da curva resultou na equação 1.

$$y = 3,9455 \cdot x \quad (1)$$

Em que, [y] é a absorvância e [x] a concentração de corante.

Figura 1- Curva padrão do corante comercial.



Fonte: LOPES (2002).

APÊNDICE 2: Valores obtidos para os ensaios de recobrimento de partículas.

A Tabela 1 apresenta todos os valores obtidos experimentalmente para os ensaios de recobrimento de partícula com quitosana em leito de jorro, incluindo os que não foram utilizados no tratamento estatístico.

Tabela 1 - Valores obtidos experimentalmente para ensaios de recobrimento de partículas, incluído valores que não foram utilizados no tratamento estatístico.

Temperatura (°C)	Vazão de relativa de ar	Vazão da solução (mL min ⁻¹)	Quitosana aderida (%)
70	1,3	4	73,78
70	1,3	4	70,80
70	1,3	4	70,86
70	1,5	4	63,47
70	1,5	4	64,28
70	1,5	4	65,11
70	1,7	4	85,79
70	1,7	4	82,26
70	1,7	4	89,79
70	1,3	6	67,22
70	1,3	6	59,27
70	1,3	6	84,65
70	1,5	6	53,74
70	1,5	6	57,14
70	1,5	6	57,46
70	1,7	6	61,42
70	1,7	6	61,97
70	1,7	6	57,59
70	1,3	8	79,46
70	1,3	8	76,79
70	1,3	8	78,12
70	1,5	8	69,90
70	1,5	8	78,90
70	1,5	8	74,40

70	1,7	8	71,30
70	1,7	8	71,96
70	1,7	8	74,27
80	1,3	4	72,03
80	1,3	4	71,72
80	1,3	4	73,48
80	1,5	4	70,03
80	1,5	4	69,46
80	1,5	4	67,88
80	1,7	4	83,92
80	1,7	4	76,89
80	1,7	4	81,94
80	1,3	6	75,08
80	1,3	6	75,44
80	1,3	6	76,08
80	1,5	6	66,91
80	1,5	6	73,82
80	1,5	6	67,60
80	1,7	6	65,10
80	1,7	6	62,89
80	1,7	6	67,32
80	1,3	8	67,53
80	1,3	8	54,87
80	1,3	8	66,51
80	1,5	8	57,20
80	1,5	8	55,67
80	1,5	8	57,58
80	1,7	8	67,20
80	1,7	8	83,62
80	1,7	8	78,56
90	1,3	4	67,32
90	1,3	4	62,97
90	1,3	4	68,37

90	1,5	4	57,65
90	1,5	4	65,77
90	1,5	4	56,16
90	1,7	4	78,88
90	1,7	4	78,38
90	1,7	4	79,49
90	1,3	6	62,23
90	1,3	6	62,51
90	1,3	6	62,33
90	1,5	6	63,83
90	1,5	6	65,34
90	1,5	6	63,83
90	1,7	6	76,99
90	1,7	6	63,08
90	1,7	6	70,04
90	1,3	8	64,47
90	1,3	8	80,19
90	1,3	8	66,32
90	1,5	8	65,06
90	1,5	8	64,00
90	1,5	8	70,08
90	1,7	8	59,74
90	1,7	8	54,77
90	1,7	8	63,10
