



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA (FEQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPGEQ)
MESTRADO ACADEMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NIAN IURY FERRÃO QUEIROZ

**RECOBRIMENTO DE PIMENTA-DO-REINO (*Piper Nigrum L.*), EM
LEITO DE JORRO, COM SUSPENSÃO POLIMÉRICA DE AMIDO DE
MANDIOCA, PLASTICIZADA COM ETANOL.**

BELÉM - PA

2024

NIAN IURY FERRÃO QUEIROZ

**RECOBRIMENTO DE PIMENTA-DO-REINO (*Piper Nigrum L.*), EM LEITO DE
JORRO, COM SUSPENSÃO POLIMÉRICA DE AMIDO DE MANDIOCA,
PLASTICIZADA COM ETANOL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química, Química orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil.

Coorientador: Prof. Dr. José de Arimatéia Rodrigues Do Rego.

**BELÉM - PA
2024**

QUEIROZ, Nian Iury Ferrão

Recobrimento de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.), em leite de jorro, com suspensão polimérica de amido de mandioca, plasticizada com etanol. / Nian Iury Ferrão Queiroz. – Belém, 2024.

79f.: il., color. ; 31cm.

Orientação: Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil.

Coorientação: Prof. Dr. José de Arimatéia Rodrigues Do Rego.

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2024.

1. Assunto. I. Brasil, Davi do Socorro Barros. II. Universidade Federal Do Pará. Programa de pós-graduação em engenharia química. III. Título.

NIAN YURI FERRÃO QUEIROZ

PROCESSO DE RECOBRIMENTO DE PIMENTA DO REINO (PIPER NINGRUM L.), EM LEITO DE JORRO, COM SUSPENSÃO POLIMÉRICA DE AMIDO DE MANDIOCA PLASTICIZADA COM ETANOL.

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 13/12/2024

BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente



DAVI DO SOCORRO BARROS BRASIL
Data: 19/12/2024 09:15:08-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPGEO/ITEC/UFPA – Orientador)

Documento assinado digitalmente



JOSE DE ARIMATEIA RODRIGUES DO REGO
Data: 19/12/2024 13:40:57-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. José de Arimatéia Rodrigues do Rego
(ICEN/UFPA - Coorientador)

Documento assinado digitalmente



LENIO JOSE GUERREIRO DE FARIA
Data: 04/01/2025 18:26:24-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)

Documento assinado digitalmente



ELISANGELA LIMA ANDRADE
Data: 21/12/2024 20:13:51-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dra. Elisângela lima Andrade
(CRO VI - Membro)

Documento assinado digitalmente



SHIRLEY CRISTINA CABRAL NASCIMENTO
Data: 21/12/2024 12:15:00-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. Shirley Cristina Cabral Nascimento
(FEQ/ITEC/UFPA- Membro)

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, aos meus professores, a Faculdade de engenharia química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** em primeiro lugar pela vida, sabedoria, discernimento, **força, foco e fé.**

À Universidade Federal do Pará – **UFPA**, pela oportunidade.

Aos meus grandes mestres: Professor Doutor **Davi do Socorro Barros Brasil** e ao Professor Doutor **Lênio José Guerreiro de Faria**, pela orientação e confiança na realização deste trabalho.

Aos meus pais e irmãos por tudo que representam em minha vida.

A Professora. Dra. **Samira Leão** por não medir esforços para obtenção de bolsa de mestrado sem a qual não conseguiria manter-me no Programa.

A Professora. Dra. **Shirley Nascimento** pelas suas inúmeras contribuições.

A minha tutora de estágio **Cintia Ferrari** pelo incentivo e carinho, uma pessoa a qual tenho grande respeito e admiração.

Ao meu grande amigo, que tive a oportunidade de ter conhecido no mestrado, **Edielson Barbosa**, que sempre esteve presente em momentos difíceis na pós graduação.

A minha atual companheira **Ana Cristina**, pessoa a qual compartilhou bons momentos durante a pós graduação.

Aos meus amigos e colegas de faculdade pela vivencia ao longo desses dois anos.

Ao Prof. Dr. **José Rego**, pelas colaborações realizadas durante a realização do trabalho.

Ao Prof. **Dr. Dilson** pela grande colaboração na análise viscosimétrica da solução de recobrimento

Aos alunos de Engenharia Química que compõe o Laboratório de Biofilmes da Amazônia, todo apoio no início deste trabalho, que foram de suma importância para que eu chegasse até aqui.

Aos amigos Rodrigo, Najma, Maylon, Matheus, Daniel, Pietra, Victória, pelas incontáveis colaborações na execução deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a técnica de recobrimento da pimenta-do-reino utilizando leite de jorro, com foco em sua aplicabilidade na indústria alimentícia. O estudo explorou as variáveis operacionais, como a vazão de suspensão, a temperatura e a vazão do soprador, utilizando a metodologia de superfície de resposta dentro de um planejamento Box-Behnken. O intuito foi avaliar as interações entre as variáveis do processo de recobrimento, por meio de uma distribuição uniforme do revestimento sobre os grãos de pimenta-do-reino. Este estudo investigou o comportamento fluidodinâmico e físico-químico de sementes de pimenta-do-reino recobertas com um biofilme à base de fécula de mandioca, aplicando o processo de leite de jorro. As sementes foram classificadas no grupo D da classificação de Geldart, indicando boa propensão à fluidização, e apresentaram excelente fluidez, facilitando o processo de recobrimento. A esfericidade das sementes (0,98) e sua densidade (1,45 g/cm³) influenciaram diretamente o comportamento no leito, permitindo uma mínima fluidização com velocidade de 43,42 cm/s e queda de pressão de 7,13 cmH₂O. A interação molecular entre o amido da fécula e o etanol gerou biofilmes com flexibilidade e resistência mecânica. No entanto, a volatilidade do etanol exige controle durante o processo de secagem para manter a qualidade do biofilme durante o recobrimento. O processo de leite de jorro mostrou-se eficiente na aplicação do revestimento, e a análise de função desejabilidade indicou que os critérios estabelecidos foram atendidos satisfatoriamente. Os resultados confirmam a viabilidade técnica de aplicar revestimentos biopoliméricos em sementes de pimenta-do-reino, contribuindo para o desenvolvimento de alternativas biodegradáveis, alinhadas às demandas ambientais.

Palavras chaves: Leite de jorro, Recobrimento, Pimenta-do-reino.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the black pepper coating technique using a fluidized bed, focusing on its applicability in the food industry. The research explored the optimization of operational parameters, such as suspension flow rate, temperature, and blower flow rate, using the response surface methodology within a Box-Behnken design. The goal was to improve the efficiency of the coating process, ensuring uniform distribution of the coating over the black pepper grains. This study investigated the fluid dynamic and physicochemical behavior of black pepper seeds coated with a cassava starch-based biofilm, applying the spouted bed process. The seeds were classified in group D of the Geldart classification, indicating good fluidization potential and excellent flowability, facilitating the coating process. The sphericity of the seeds (0,98) and their density (1,45 g/cm³) directly influenced their behavior in the bed, allowing minimal fluidization at a velocity of 38,32 cm/s and a pressure drop of 7,13 cmH₂O. The molecular interaction between the starch and ethanol generated biofilms with flexibility and mechanical strength. However, ethanol's volatility requires control during the drying process to maintain the biofilm's quality. The spouted bed process proved efficient for coating application, and the desirability function analysis indicated that the established criteria were satisfactorily met. The results confirm the technical feasibility of applying biopolymer coatings to black pepper seeds, contributing to the development of biodegradable alternatives aligned with environmental demands.

Keywords: Fluidized bed, Coating, Peppercorn.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das atividades desenvolvidas na pesquisa.....	30
Figura 2 - Viscosímetro rotacional modelo Haake VT 550.....	38
Figura 3 - Conjunto cilindro coaxial copo SV e Spindle SV1.....	38
Figura 4 - Leito fluidizado modelo FBD 3.0, e suas dimensões.....	42
Figura 5 - Área efetiva de distribuição de ar.....	43
Figura 6 - Altura de matéria prima vegetal em leito modelo FBD 3.0	44
Figura 7 - Dimensão espacial da base cônica com 800 g de pimenta.....	44
Figura 8 - Pimenta recoberta com solução filmogênica e corante verde.....	45
Figura 9 - Pimentas recobertas com corante verde em volumes de 150 mL e 500 mL, e sem corante com volume de 500 mL, respectivamente.....	45
Figura 10 - Classificação das sementes de pimenta.....	47
Figura 11- Análise de umidade.....	48
Figura 12 - Análise de atividade e água.....	48
Figura 13 - Microscópio eletrônico	48
Figura 14 - Tambor rotativo.....	53
Figura 15 - microscopia eletrônica.....	54
Figura 16 - Análise de superfície de resposta e contorno para umidade.....	68
Figura 17 - Análise de superfície de resposta e contorno para umidade.....	68
Figura 18 - Função desejabilidade para otimizar as respostas AW e UMD.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fluidez de sólidos em relação ao ângulo de repouso.....	36
Tabela 2 - variáveis da matriz de experimento box-behnken.....	46
Tabela 3 - variáveis codificadas da matriz de experimento box-behnken.....	46
Tabela 4 – Classificação de partículas de acordo com Geldart (1973)	47
Tabela 5 - dados das constantes tabeladas d2 e d3.....	50
Tabela 6 - Delineamento Fatorial de Box-Behnken na forma padronizada, as variáveis independentes originais e codificadas e as respostas atividade de água (AW) e umidade (UMD).....	63
Tabela 7 - Estimativa dos efeitos para a variável de resposta AW.....	64
Tabela 8 - Anova para resposta AW.....	66
Tabela 9 -Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade.....	69

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{EL} - Área específica do leito

A_{SE} - Área superficial específica (1/mm)

A_P - Área da partícula (mm²)

A_T - Área total das partículas que constituem o leito (cm²)

N - Número de partículas

D_{EQ} - Diâmetro médio equivalente da partícula - (cm)

ρ_S - massa específica do sólido - (g/cm³)

D_c - Diâmetro do corpo cilíndrico do leito (cm)

m_S - Massa de sólidos - (g)

h_{mf} - Altura do leito na mínima fluidização - (cm)

R_P - Raio da partícula (cm)

V_L - Volume total do leito (cm³)

ε - Porosidade do leito

π - valor de PI

M - Massa total de partículas que constituem o leito (g)

m_f - Massa do fluido (g)

m_P - Massa da partícula (g)

G - Gravidade (cm/s²)

μ - Viscosidade absoluta (Pa.s)

ε_{mf} - Porosidade de mínima fluidização

V_P - Volume da partícula (cm³)

V - Volume total das partículas que constituem o leito (cm³)

ρ_{AP} - Massa específica aparente do leito

ϕ - Esfericidade

ΔP_{mf} - Queda de pressão na mínima fluidização (dyn/cm²)

D_{EQ} - Diâmetro equivalente (cm)

U_{MJ} - Velocidade de mínima fluidização (cm/s)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. Aspectos gerais	14
2.1. Pimenta-do-reino (<i>Piper Nigrum</i> L.)	14
2.2. Mandioca	15
2.2.1. Demanda Brasileira de Fécula	17
2.2.3. Elaboração e Tecnologia de Fabricação de Filmes à Base de Amido.....	19
2.3. Leito fluidizado	22
2.4. Caracterização de materiais	24
2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
2.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	25
2.4.3. Difração de raio X.	26
3. OBJETIVOS	29
3.1. Geral	29
3.2. Específicos	29
4. METODOLOGIA APLICADA	30
4.1. Fluxograma das atividades realizadas na pesquisa	30
4.2. Estudo e caracterização física da partícula e do leito	30
4.2.1. Diâmetro Médio Equivalente do Sólido.	31
4.2.2. Massa específica real, aparente e bulk.....	31
4.2.3. Esfericidade.	32
4.2.4. Área superficial específica.....	32
4.2.5. Densidade aparente.....	32

4.2.6. Porosidade do leito.	33
4.2.7. Porosidade de mínima fluidização <i>emf</i>	34
4.2.8. Área específica do leito.	34
4.2.9. Raio hidráulico.....	34
4.2.10. Partículas com dimensões homogêneas.	35
4.2.11. Ângulo de Repouso.....	35
4.2.12. Peso de mil sementes.	36
4.2.13. Análise de superfície.....	36
4.2.14. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.	36
4.2.15. Difração de raios X – biofilmes amido-etanol.....	37
4.3. Estudo da suspensão de recobrimento.	37
4.3.1. Massa Específica.	37
4.3.2. Viscosidade.	37
4.4. Leito fluidizado FBD 3.0.	39
4.4.1. Estudo do sistema experimental do leito de jorro.....	42
4.4.2. Estudo fluidodinâmico com cargas diferentes sem ar de atomização.	42
4.4.3. Correlações utilizadas no estudo.	43
4.5. Planejamento experimental.	45
4.6. Diagrama de Geldart.	47
4.7. Controle de processo da pimenta do reino.	47
4.7.1. Analisador de umidade.	47
4.7.2. Analisador de atividade de água.	48
4.7.3. Analisador de microscopia óptica (eletrônica).	48
4.7.4. Perda de umidade durante as corridas.	49
4.8. Cartas de controle.	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	51
5.1.2. Ângulo de Repouso.....	53

5.1.3. Peso de mil sementes, PMS.	53
5.1.4. Análise de superfície da pimenta do reino.	54
5.1.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	54
5.1.6. Difração de raio x (DRX) do biofilme amido – etanol.	56
5.1.7. Análise térmica.	57
5.1.8. Viscosidade.	58
5.2. Leito fluidizado FBD 3.0.	59
5.2.1. Estudo fluidodinâmico com cargas diferentes sem ar de atomização.	59
5.2.2. Cartas de controle.	61
5.2.3. Resultados experimental do processo de recobrimento da pimenta do reino em leito de jorro.	63
5.2.4. Efeito das variáveis de entrada na resposta AW.	64
5.2.5. Efeitos principais, quadráticos e de interação e coeficientes do modelo proposto.	64
5.2.6. Análise de variância (ANOVA):	65
5.2.7. Modelo de segunda ordem proposto para a resposta AW.	66
5.2.8. Análise de resíduo.	66
5.2.9. Análise de contornos.	67
6. CONCLUSÃO.	70
REFERÊNCIAS.	72

1. INTRODUÇÃO.

A pimenta-do-reino (*Piper nigrum L.*) é um dos condimentos mais consumidos e valorizados globalmente, sendo amplamente utilizado tanto na culinária quanto em aplicações industriais, como nas áreas de carnes, cosméticos e perfumaria. Entretanto, a manutenção da qualidade e segurança desse produto enfrenta desafios significativos devido aos métodos tradicionais de processamento, especialmente na secagem e armazenamento em condições tropicais. Fatores como alta umidade, temperaturas elevadas e contaminação por microrganismos podem comprometer sua durabilidade e integridade.

A exposição das sementes de pimenta-do-reino à secagem solar em ambientes frequentemente inadequados pode ser um fator contribuinte para o aumento da incidência de microrganismos potencialmente patogênicos nas plantações. Nessas áreas, a presença de elementos como solo, matéria orgânica em decomposição, água, ar e poeira pode intensificar a proliferação de espécies fúngicas. Esse fenômeno, combinado com as condições sazonais típicas de ambientes tropicais, caracterizadas por alta pluviosidade, umidade e temperatura, cria um ambiente propício para o desenvolvimento de fungos que disseminam micotoxinas (Friborgo et al, 1996; Martins et al, 2001; Erdogan, 2004).

Nesse contexto, o recobrimento em leito de jorro surge como uma alternativa promissora para superar esses obstáculos. Esse processo consiste na aplicação de uma camada protetora nas sementes, utilizando uma tecnologia de jorro para garantir uniformidade e eficiência. Além de proteger contra contaminações e restrições, o recobrimento pode prolongar a vida útil do produto, mantendo suas características organolépticas.

A escolha do leito de jorro é particularmente relevante devido à sua capacidade de fornecer altas taxas de transferência de calor e massa, além de permitir o controle preciso das condições de processamento. Estudos nessa área são fundamentais para otimizar os parâmetros operacionais, avaliar as soluções econômicas e ambientais do método, e garantir que o recobrimento não interfira nas qualidades finais do produto.

Esse trabalho busca explorar o potencial dessa tecnologia como uma solução sustentável e inovadora para a valorização da cadeia produtiva da pimenta-do-reino, contribuindo para fortalecer a competitividade do Brasil no mercado global de condimentos.

Este trabalho teve como objetivos principais: analisar o comportamento fluidodinâmico característico dos regimes de fluidização e jorro, identificar a carga de sementes que melhor

representa o comportamento fluidodinâmico em cada regime; determinar, experimentalmente, as parâmetros relacionados ao leito de jorro, como queda de pressão máxima, velocidade mínima de jorro, queda de pressão em regime de jorro estável e queda de pressão na condição de mínimo jorro; obter, para o leito fluidizado, os valores experimentais da queda de pressão e da velocidade mínima de fluidização; selecionar as correlações empíricas da literatura que melhor estimam as parâmetros obtidas experimentalmente, avaliando os desvios relativos; e, por fim, avaliar o processo de recobrimento da espécie *piper nigrum*. L pelo método de leito de jorro, utilizando experimentos estatisticamente planejados, que possam contribuir para a proteção da semente sem que mude as características orgânicas do produto e que possibilite aumentar a vida útil do mesmo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Aspectos gerais

2.1. Pimenta-do-reino (*Piper Nigrum* L.).

A pimenta do reino é uma semente (*Piper Nigrum* L.), membro da família Piperacea, e se caracteriza por ter o formato esférico, com algumas rugosidades quando secas e apresentam cerca de 4,5 mm de diâmetro (BRASIL, 2006) Existem estágios de maturação da pimenta do reino dentre eles a pimenta verde, vermelha e branca que são utilizadas para consumo humano.

Trata-se de uma planta perene, com características arbustivas e trepadeiras, originária de regiões extensivamente adaptadas aos climas tropicais. Os frutos provenientes dessa trepadeira possuem significativo valor comercial, podendo ser utilizados tanto inteiros quanto moídos. São um componente essencial no preparo de diversas refeições, desempenhando o papel de condimentos, como pimenta preta, pimenta branca e pimenta verde em conserva. Além de seu uso na culinária, essa espécie encontra aplicação como condimento na alimentação e nas indústrias de carne e perfumaria, conforme evidenciado por (Maistre, 1969 e Correa, 1984).

A relevância econômica e social da prática da cultura da pimenta-do-reino está intrinsecamente ligada ao amplo consumo global dessa especiaria. Ela é reconhecida como uma espécie de "banco verde", pois os agricultores a utilizam como meio de incrementar a renda familiar. Isso se deve aos preços substanciais obtidos tanto no mercado local quanto no internacional, resultando em uma receita anual de aproximadamente 50 milhões de dólares. Além disso, durante o período de safra, essa atividade gera emprego para aproximadamente 70 a 80 mil pessoas, exclusivamente no Estado do Pará, conforme informações da (EMBRAPA, 2005).

De acordo com a (EMBRAPA, 2005), os principais destinos da pimenta brasileira incluem os Estados Unidos, Holanda, Argentina, Alemanha, Espanha, México e França. Enquanto a Índia, líder mundial na produção de pimenta-do-reino, consome 50% da produção global, o Brasil utiliza apenas 10%, seja na forma de grãos inteiros, grãos moídos, ou em combinações com outros condimentos, especialmente cominho. Além disso, a pimenta é incorporada em patês, molhos, maionese e diversos produtos embutidos, como salame, salsicha, mortadela e presunto. Durante muitos anos, o consumo interno no Brasil ficou abaixo de 5%, mas a melhoria das condições econômicas da população, impulsionada pela recuperação da

economia, estimulou um aumento no consumo, especialmente na categoria de produtos embutidos.

Na Região Norte, a cultura da pimenta assume uma posição de destaque tanto em termos econômicos quanto sociais. Sendo um produto destinado à exportação, a pimenta é considerada uma espécie de "banco verde", ou seja, um recurso que os agricultores utilizam para incrementar a renda familiar, dada sua valorização tanto no mercado nacional quanto internacional. Do ponto de vista social, essa cultura se destaca como uma importante fonte de emprego, visto que cada tonelada de pimenta-do-reino colhida corresponde a um posto de trabalho no campo.

No contexto do Estado do Pará, a pimenta-do-reino figura como o segundo produto agrícola de maior valor exportado, sendo classificada como uma commodity, com preço estabelecido no mercado internacional. Mesmo diante da diminuição na produção nos últimos anos, atribuída ao surgimento de doenças como a fusariose, que afetam o ciclo produtivo da cultura, a pimenta-do-reino mantém sua relevância econômica. Essa condição destaca a importância significativa dessa cultura para pesquisas acadêmicas nas instituições da Região Norte, conforme evidenciado por relatórios da FAPESPA (2015).

Considerando a potencial contaminação da pimenta-do-reino durante os processos de secagem ao sol, torna-se necessário adotar novos métodos de proteção para esta especiaria, classificada como uma commodity. Nesse contexto, a aplicação de amido em soluções filmogênicas para o revestimento de partículas emerge como uma abordagem promissora. Esses revestimentos denominados de filmes de proteção ou biofilmes, são obtidos quando são submetidos a uma suspensão aquosa de amido e um aumento gradual de temperatura. Nota-se a sua transformação em uma substância gelatinosa, com aparência esbranquiçada, ao ultrapassar a faixa de 52 a 65°C. Essa substância é constituída por dois polissacarídeos principais: a amilose, de cadeia linear, e a amilopectina, que apresenta ramificações (Bangyekan et al., 2006).

Nesse contexto, a utilização do revestimento de partículas encontra aplicação no setor agrícola. O revestimento de sementes, ao alterar a forma, tamanho e aparência das sementes recobertas, contribui para prolongar a vida útil e o tempo de armazenamento dessas sementes (Taylor; Harman, 1990).

2.2. Mandioca.

A mandioca pertence a classe das Dicotiledôneas, da subclasse *Archiclamydeae*, da ordem *Euphorbiales*, da família *Euphorbiaceae*, da tribo *Manihoteae*, ao gênero *Manihot* e à

espécie *Manihot esculenta* Crantz (Farias *et al.*, 2006). Dentro do gênero *Manihot*, aproximadamente 98 espécies foram identificadas. A *Manihot esculenta* Crantz, é a única espécie deste gênero cultivada comercialmente para a produção de raízes comestíveis e possui as seguintes sinonímias: *M. utilissima*, *M. edulis* e *M. aipi*. Na América Latina, é conhecida como mandioca e yuca; na América do Norte e em países europeus, é chamada de cassava, manioc, manioca e tapioca; enquanto em nações asiáticas e africanas, é referida como suahili, mhogo e omowgo (Farias *et al.*, 2006).

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) destaca-se como uma espécie de significativa relevância econômica, embora seu consumo esteja mais concentrado nas regiões Nordeste, Norte e Centro-Oeste do Brasil. Entretanto, sua presença abrange todo o território nacional. As variedades de mandioca podem ser categorizadas em dois grupos: as mansas e as bravas. Este vegetal emerge como uma excelente opção para a alimentação animal, especialmente durante o período seco do ano, de junho a outubro, quando os pastos diminuem em quantidade e qualidade (Nardon, 2007).

Apesar da produção de mandioca ser mais modesta em volume, a Ásia construiu grandes instalações industriais nos últimos anos, com destaque para os setores de fécula e pellets, concentrando-se especialmente no mercado internacional. A Tailândia, em particular, se destaca como o epicentro industrial, com significativos investimentos no setor agrícola e na construção de fábricas modernas. Essa evolução posiciona a Tailândia como líder mundial na produção e exportação desses dois produtos. Atualmente, as exportações tailandesas representam aproximadamente 85% do mercado global, com destinos principais na União Europeia e China.

Por outro lado, a América Latina, outrora líder na produção global de mandioca, experimentou um retrocesso significativo. Após a década de 1970, sua participação caiu de 30% para apenas 8%, sendo o Brasil o país mais impactado. Nesse período, a produção brasileira reduziu-se de 30 milhões de toneladas para uma média de 18 milhões nas últimas safras. Apesar dessa diminuição na produção, o Brasil mantém uma posição de liderança, contribuindo com uma média de 70 a 75% dos 24 milhões produzidos na América Latina. (SEAB/DERAL, 2021).

O cultivo da mandioca é disseminado por todas as regiões e municípios do Brasil, contudo, a produção mais expressiva concentra-se nas regiões Norte e Nordeste do país. Na safra de 2020/21, a Região Norte contribuiu com 35,2%, o Nordeste com 19,7%, o Sul com 24,1%, o Sudeste com 13,5%, e o Centro-Oeste com 7,5%. Devido aos fatores climáticos,

particularmente as frequentes secas, o Nordeste, que já foi líder na produção de mandioca, vem diminuindo sua participação. (SEAB/DERAL, 2021).

As regiões Norte e Nordeste compartilham semelhanças notáveis, especialmente no sistema de agricultura familiar, com prevalência de pequenas propriedades direcionadas à produção de farinha, consumo humano in natura e uma parcela menor destinada à alimentação animal. Ambas ostentam um número significativo de farinheiras, variando de pequeno a médio porte, empregando uma considerável força de trabalho. É importante ressaltar que nos últimos anos houve melhorias notáveis no setor industrial, com diversas fábricas de farinha aumentando sua produção em escala e mantendo elevados padrões de qualidade. (SEAB/DERAL, 2021).

2.2.1. Demanda Brasileira de Fécula

Embora a fécula brasileira mantenha competitividade no cenário internacional, sua presença nas exportações ainda é relativamente modesta em comparação com outros países, especialmente diante da hegemonia da Tailândia, que lidera em termos de volumes negociados com outras nações. Com reduzidos volumes exportados, dificilmente superior a 2%, praticamente toda a produção é destinada ao mercado interno. (SEAB/DERAL, 2021).

Informações de exportação e importação de mandioca, segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) as projeções indicam uma safra menor em comparação ao ano anterior, devido à redução da produtividade. Além disso, as questões climáticas, como a escassez e o excesso de chuvas em diferentes regiões produtoras, têm contribuído para desafios na oferta de raiz de mandioca no mercado interno. A escassez de raízes foi o fator predominante na formação de preços ao longo de 2022, caracterizado por elevações acentuadas em todas as regiões produtoras. Entretanto, em 2023, esse movimento está perdendo força, abrindo espaço para incrementos modestos nos preços ou até mesmo para reduções.

No que diz respeito ao mercado internacional, o crescimento das exportações já é uma realidade, apresentando perspectivas positivas de desenvolvimento. Há a possibilidade de atender à demanda de países cujos mercados ainda não estão totalmente consolidados, como evidenciado no caso do Paraguai. No entanto, a cadeia produtiva da mandioca enfrenta desafios, notadamente a inconsistência na produção, relacionada a problemas na oferta de raízes para abastecimento das indústrias e à volatilidade dos preços. (CONAB, 2023).

2.2.2 – Amido

O amido é um dos principais produtos resultantes da cadeia de subprodutos da mandioca. Conforme Mali et al. (2010), o amido é um componente natural presente em diversas espécies vegetais, sendo uma das cinco principais fontes comerciais de amidos, juntamente com a batata, milho, arroz, trigo e mandioca. Este composto apresenta-se na forma de um pó branco, inodoro e insípido, utilizado como ingrediente para gerar uma variedade de produtos em diversas áreas da indústria (Ariente et al., 2005).

O amido constitui o polissacarídeo de reserva nos vegetais, armazenado na forma de grânulos que exibem um grau específico de organização molecular. Essa organização confere aos grânulos uma natureza parcialmente cristalina, ou semicristalina, caracterizada por níveis de cristalinidade variando entre 20 a 45%. O amido é composto por dois tipos distintos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, que apresentam estruturas e funcionalidades singulares. A amilose, um polímero linear, é constituída por unidades de D-glicose conectadas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com um grau de polimerização variando de 200 a 3000, dependendo da origem do amido. Por sua vez, a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6) (Ellis et al., 1998). Alterações nas proporções entre esses componentes, assim como em suas estruturas e propriedades, podem resultar em grânulos de amido com características físico-químicas e funcionais distintas, impactando suas aplicações na indústria.

Devido à sua natureza semicristalina, os grânulos de amido exibem birrefringência quando observados através de microscópio óptico sob luz polarizada. A porção linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila, originando as regiões cristalinas nos grânulos. A região amorfa é constituída pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (Souza; Andrade, 2000). Conforme Zobel (1964), as regiões cristalinas dos grânulos proporcionam padrões específicos de difração de raios X, definidos por espaçamentos interplanares e intensidades relativas das linhas de difração, variando conforme a fonte botânica do grânulo.

A produção de filmes com base no amido se fundamenta nas características químicas, físicas e funcionais da amilose, possibilitando a formação de géis e a habilidade de criar filmes. Em solução, as moléculas de amilose, devido à sua estrutura linear, tendem a se alinhar paralelamente, aproximando-se o suficiente para estabelecer ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Esse processo conduz à diminuição da afinidade do

polímero pela água, favorecendo a produção de pastas opacas e filmes resilientes (Wurzburg, 1986).

Para criar um material termoplástico à base de amido, é essencial desestruturar a sua formação granular semicristalina, formando uma matriz polimérica uniforme e predominantemente amorfa (Van Soest; Vliegenthart, 1997; Souza; Andrade, 2000; Liu, 2005). Os fenômenos que possibilitam a desorganização dos grânulos de amido são a gelatinização e a fusão. A gelatinização representa a transformação irreversível do amido granular em uma pasta viscoelástica, ocorrendo na presença de excesso de água e resultando na quebra da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo pelo rompimento das ligações de hidrogênio que inicialmente mantinham sua integridade. Já quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica a quebra dos grânulos é denominado fusão, demandando temperaturas mais elevadas do que a gelatinização. Após a gelatinização, as moléculas de amido podem começar a se associar novamente por meio de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais organizada. Em condições propícias, essa estrutura pode retomar sua cristalinidade, sendo esse conjunto de alterações conhecido como retrogradação ou recristalização (Zobel, 1964; Van Soest et al.; 1996). A recristalização é o fenômeno preponderante no envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços. As condições de armazenamento, de forma geral, afetam a velocidade de recristalização, e o fenômeno da transição vítrea, discutido a seguir, destaca-se como um parâmetro significativo na determinação da velocidade de recristalização do amido.

2.2.3. Elaboração e Tecnologia de Fabricação de Filmes à Base de Amido.

A estrutura microscópica e as características dos filmes de amido estão intrinsecamente ligadas ao tipo de material empregado durante seu processo de fabricação (Cuq; Gontard; Guilbert, 1995). Quando produzidos em ambiente laboratorial, eles se constituem após a solubilização do amido em um solvente, resultando em uma solução filmogênica (Donhowe; Fennema, 1994), a qual é posteriormente aplicada sobre um suporte e submetida ao processo de secagem para a evaporação do solvente. Esse método é conhecido como técnica de "casting".

Na abordagem do tipo casting, após a gelatinização térmica dos grânulos em excesso de água, a amilose e a amilopectina dispersam-se na solução aquosa. Durante o processo de secagem, esses componentes se reorganizam, formando uma matriz contínua que resulta na criação dos filmes. Conforme observado por Bader e Goritz (1994a, 1994b, 1994c), as

condições de secagem desempenham um papel crucial na estrutura cristalina dos filmes de amido, afetando, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas e de barreira. Em temperaturas acima de 60°C, filmes secos apresentam um processo de secagem mais rápido em comparação com a retrogradação ou recristalização, responsável pelo envelhecimento dos filmes. Isso resulta em materiais mais estáveis ao armazenamento do que aqueles secos em temperaturas mais baixas. A umidade relativa durante a secagem também é um fator significativo: filmes secos sob maiores umidades relativas exibem estruturas com maior grau de cristalinidade e teor de umidade residual mais elevado. Esses parâmetros tornam os filmes mais susceptíveis a alterações durante o armazenamento e uso, conforme indicado por Rindlav-Westling (1998).

O gerenciamento da espessura nos filmes produzidos por casting é uma etapa que demanda cuidado e, até o momento, representa um parâmetro pouco explorado. Conforme destacado por Carvalho (1997), Sobral (2000a, 2000b), Mali et al. (2004a) e Galdeano (2007), essa variável exerce uma influência significativa nas propriedades mecânicas, especialmente na resistência à perfuração e na permeabilidade ao vapor de água de filmes hidrofílicos. A tendência é que filmes com espessuras maiores apresentem maior resistência à perfuração e maior permeabilidade ao vapor de água. Teoricamente, de acordo com a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) em filmes plásticos sintéticos varia inversamente com a espessura, enquanto a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve permanecer constante (Cuq et al., 1996). No entanto, Schwartzberg (1986) argumenta que a transmissão de água através de materiais hidrofílicos é mais complexa devido à não linearidade de suas isotermas de sorção. Vários autores (Banker, 1966; Hagenmaier; Shaw, 1990; Gennadios; Weller; Gooding, 1994; Sobral, 2000a, 2000b; Mali et al., 2004a; Galdeano, 2007) observaram o efeito da espessura na PVA de filmes hidrofílicos, relatando a formação de filmes com capacidades distintas de retenção de água e, conseqüentemente, permeabilidades variáveis, dependendo da espessura.

Conforme mencionado por Sobral (2000b), na produção de filmes por casting, o controle da espessura está amplamente condicionado à viscosidade da solução filmogênica. Em situações em que a solução exibe alta viscosidade, comportando-se como fluidos de Bingham (não fluindo por ação de seu próprio peso), a aplicação deve ser realizada com um equipamento apropriado, mantendo uma espessura adequada da solução sobre o suporte para possibilitar a determinação da espessura do filme após a secagem. Quando lidando com soluções mais

diluídas, o controle da espessura é alcançado por meio do conhecimento da gramatura do material resultante. Essa técnica demanda uma supervisão cuidadosa da geometria do suporte e da altura da estufa, a fim de evitar disparidades na espessura originadas por irregularidades durante o processo de secagem.

Outro parâmetro amplamente debatido é o teor de plastificante utilizado nos filmes de amido. Os efeitos que esses plastificantes têm sobre as propriedades funcionais dos filmes dependem não apenas de sua concentração, mas também do tipo de plastificante utilizado (Cuq et al., 1995; Mchugh; Krochta, 1994; Mali et al., 2005). No caso dos filmes à base de amido, os plastificantes mais comuns são os polióis, como glicerol e sorbitol, sendo que os efeitos induzidos pelo glicerol são mais pronunciados do que os causados pelo sorbitol (Mali et al., 2005; Chang; Karim; Seow, 2006; Shimazu; Mali; Grossmann, 2007). Quando há a intenção de reduzir a natureza hidrofílica dos filmes de amido, ácidos graxos podem ser empregados como plastificantes.

Os plastificantes diminuem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo descontinuidades e zonas quebradiças. Isso resulta em materiais com temperaturas de transição vítrea (T_g) mais baixas, facilitando a transição de um estado vítreo, mais rígido e com menor mobilidade molecular, para um estado borrachento ou gomoso, caracterizado por maior flexibilidade e mobilidade. A redução da T_g impacta nas propriedades mecânicas, levando a uma diminuição na força de perfuração e ao aumento da deformação nos filmes (Biliaderis, 1992; Gontard; Guilbert; Cuq, 1993; Van Soest; Vliegthart, 1997).

Na verdade, os plastificantes exercem impacto sobre todas as propriedades funcionais dos filmes, não se limitando apenas às propriedades mecânicas. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) tende a aumentar com a elevação do teor de plastificantes hidrofílicos, como é o caso dos polióis, especialmente o glicerol. Segundo McHugh e Krochta (1994), o aumento na concentração de glicerol resulta em um acréscimo na permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos. Em outras palavras, o glicerol se associa às moléculas do biopolímero, promovendo maior mobilidade e reduzindo a densidade entre suas moléculas, facilitando assim a transmissão dos gases através do material.

A utilização de plastificantes pode resultar em um fenômeno conhecido como antiplastificante, onde, dependendo da concentração empregada, ocorre um efeito oposto ao esperado. Em vez de aumentar a flexibilidade e hidrofílicidade, pequenas concentrações de plastificante (abaixo de 20 g/100 amido) podem interagir com a matriz polimérica sem

proporcionar aumento suficiente na mobilidade molecular. Isso resulta no aumento do grau de interações e rigidez da matriz, sendo este fenômeno altamente sensível às condições de armazenamento (Gaudin et al., 1999, 2000; Mali et al., 2005; Shimazu; Mali; Grossmann, 2007; Chang; Karim; Seow, 2006).

2.3. Leito fluidizado

Os processos produtivos são de fundamental importância para as empresas em geral, pois estão diretamente ligados a eficiência e produtividade, as indústrias modernas utilizam inúmeras técnicas e diversos equipamentos para elaboração de seus processos, dentre elas a fluidização, a qual envolve a interação entre fluido e sólido, e podem ser aplicadas em diversas operações como revestimento de partículas, mistura, craqueamento catalítico, catálise de reações diversas, adsorção, aglomeração de pós, aquecimento e resfriamento de sólidos, congelamento entre outras. (FOUST *et al.*, 1982).

A fluidização ocorre quando um fluxo de fluido, sendo este gás ou líquido, ascendente através de um leito de partículas que adquire velocidade suficiente para carregar os grânulos, sem que as partículas sejam arrastadas junto ao fluido, esta técnica tem como vantagens elevados coeficientes de transferência de calor e massa, a homogeneidade entre as partículas sólidas a área superficial das partículas fica disponível para a transferência de massa. A eficiência de um leito fluidizado está diretamente ligado a velocidade mínima de fluidização em que acima dessa velocidade os sólidos são arrastados junto com o fluido e abaixo dessa velocidade o leito não consegue fluidizar. (Parikh *et al.*, 1997).

O leito fluidizado é constituído por um soprador de ar, circular, composto por uma tela metálica com aberturas de 0,250 mm, ou menores para que não ocorra o contrafluxo de materiais particulados, estas telas também são responsáveis pela distribuição uniforme de ar para a câmara de processamento (cilindro de recobrimento), as telas possuem área aberta com valores que variam de 4 a 30 %. (Parikh, 1991a).

O uso ideal da técnica depende também do sistema de injeção do fluido (aspersão), que é responsável pela uniformização das gotículas do líquido aglutinante, do padrão da injeção do fluido, da velocidade aspergida no processo e o bocal que é de fundamental importância para que não haja entupimento durante o fluxo de líquido introduzido na câmara de recobrimento. (Parikh *et al.*, 1997). As principais disposições dos aspersores são *top spray* (parte superior),

tangencial spray (tangencial) e o *botton spray* (parte inferior), normalmente os aspersores são utilizados de acordo com as características do processo.

O padrão de fluidização pode ser modificado, devido a carga estática e a coesividade entre as partículas, pois ambas interferem no processo de fluidização, sendo que a vazão de ar de entrada que passa pelas partículas sólidas no leito, é responsável pela quebra dessa coesividade e carga estática em uma determinada velocidade, gerando um movimento que se iguala ao peso das partículas, estas condições são definidas como fluidização inicial. (Parikh *et al.*, 1997).

O recobrimento de matérias primas vegetais, dentre suas inúmeras funções, é utilizado para proteção em meio a condições ambientais desfavoráveis, a exemplo da umidade, intemperismo e incidência de luz solar, tendo como objetivo preservar as características da matéria prima tais como cheiro, sabor e cor. (Parikh *et al.*, 1997). O Revestimento de matérias primas aumenta a estabilidade para acondicionamento e transporte, tendo em vista que alguns polímeros impossibilitam a permeabilidade de vapores de água ou de outros gases do ambiente. O recobrimento de matérias primas vegetais podem ser descrito, também, como uma composição homogênea pelicular formada por agentes filmógenos poliméricos sintéticos de baixa espessura.

As partículas sólidas, de formas suspensas pelo fluxo de ar disposto pela coluna de leito fluidizado entram em contato direto com as partículas atomizadas do líquido polimérico de revestimento, tendo como resultado a formação pelicular em sua superfície. A aleatoriedade exercida dentro do leito entre as partículas forma zonas de secagem e umidificação no leito com trocas térmicas e de material, tendo um ar quente de fluidização com maior velocidade que a fluidização mínima, resultando em uma secagem e revestimento simultâneo. (Panda *et al.*, 2001).

As variáveis críticas de processo junto com as experiências do operador, segundo Larsen e col. (2003), são de fundamental importância no estudo do revestimento de partículas, pois o estudo dessas variáveis deve ser estudado para se alcançar os resultados esperados. Dentre as variáveis, estão a taxa de aspersão, o fluxo de ar do processo, a temperatura e umidade de ar de entrada.

O líquido utilizado para a formação do filme, durante o recobrimento em leito fluidizado, é introduzido sobre as partículas, criando um revestimento úmido sobre este. A

evaporação da superfície da partícula para o ar, é determinada pela diferença entre a pressão de vapor da água na superfície líquida e da pressão de vapor da água no ar circundante.

A solução filmogênea disposta sobre a superfície da partícula, geralmente é composta por um polímero, junto com outros adjuvantes, como plastificantes, esse líquido é aspergido ao redor do produto a revestir, que quando seca na superfície, deixa uma espessura fina ao redor das partículas, sendo está um depósito polimérico.

Segundo Eckersley e Rudin, (1990), durante a aspersão do líquido de recobrimento, as partículas do polímero são depositadas sobre a superfície das partículas sólidas, que entram em contato uma com as outras produzindo uma disposição de empacotamento denso devida à evaporação do solvente e à tensão interfacial entre o líquido e o polímero. Com isso, forças capilares guiam as partículas à coalescência, unindo-as. Frequentemente, a adição de um plastificante é necessária para reduzir a temperatura mínima de formação do filme (TMF), aumentando a mobilidade das partículas poliméricas e facilitando a sua coalescência.

O recobrimento pelicular das partículas sólidas pode ser caracterizado através da rápida evaporação do solvente durante a aspersão do líquido de revestimento, com posterior adição dos polímeros nas superfícies das partículas, e consecutiva coalescência.

2.4. Caracterização de materiais.

2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se destaca como um instrumento altamente versátil para a observação e análise de características microestruturais em objetos sólidos. Sua utilidade é primariamente derivada da notável resolução que pode alcançar durante a observação, frequentemente na ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais e ainda mais aprimorada em dispositivos de pesquisa avançada, que conseguem superar 1 nanômetro.

Além da resolução, a capacidade tridimensional de visualização das amostras é uma característica fundamental do MEV, resultante da ampla profundidade de campo oferecida. Essa técnica permite a análise em pequenos aumentos, com uma grande profundidade de foco, complementando eficazmente a informação proporcionada pela imagem óptica.

O princípio subjacente a um MEV envolve a utilização de um feixe de elétrons de diâmetro reduzido para explorar a superfície da amostra ponto a ponto, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica sincronizada com o feixe incidente. O feixe é guiado por bobinas

de deflexão, permitindo a varredura da superfície da amostra em uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe com a superfície da amostra, e o detector converte esse sinal em informações visuais no monitor.

A maioria dos MEVs utiliza um filamento de tungstênio aquecido como fonte de elétrons, operando em uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão entre o filamento e o ânodo, focalizando-se sobre a amostra por meio de três lentes eletromagnéticas. A interação do feixe com a amostra gera elétrons e fótons, capturados por detectores e convertidos em sinal de vídeo. A profundidade de detecção, ou resolução espacial, depende da energia das partículas ou raios que atingem o detector, sendo este ajustável para diferentes tipos de sinais emitidos pela amostra. Os sinais mais utilizados para a formação de imagens são originários de elétrons secundários e retroespalhados.

2.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica analítica conhecida como espectroscopia de infravermelho (IR) aproveita a absorção de radiação infravermelha por compostos químicos para a identificação e caracterização de suas propriedades moleculares. A radiação infravermelha constitui uma forma de energia situada na região do espectro eletromagnético entre as ondas de rádio e a luz visível.

Amplamente utilizada para análises de materiais, a espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta valiosa, aplicável a diversos compostos orgânicos e inorgânicos, como polímeros, proteínas, carboidratos, lipídios e minerais. Essa técnica desempenha um papel crucial na identificação de compostos, na determinação de suas estruturas químicas e na quantificação de suas concentrações em soluções.

A espectrometria de infravermelho baseia-se nas alterações nos estados energéticos vibracionais resultantes da interação fóton-matéria na faixa do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}). A uma temperatura superior ao zero absoluto, átomos e moléculas estão em constante vibração mútua. A absorção de radiação infravermelha fornece informações cruciais sobre essas vibrações, intrínsecas a cada átomo e molécula.

Cada átomo possui três graus de liberdade ao longo dos eixos x, y e z de um plano cartesiano. Para uma molécula com N átomos, o sistema apresenta 3N graus de liberdade. Destes, três são destinados ao movimento de translação, enquanto outros três são necessários para o movimento de rotação molecular. Restam, então, 3N-6 graus de liberdade para vibrações

em moléculas não lineares (ou $3N-5$ para moléculas lineares). Esses graus de liberdade correspondem aos modos vibracionais normais da molécula.

Os modos vibracionais normais envolvem oscilações harmônicas simples de cada núcleo molecular em torno de sua posição de equilíbrio. Em um espectro de absorção, as bandas podem incluir overtones (frequências múltiplas das vibrações normais) e bandas de combinação. As vibrações moleculares podem ser de estiramento ou deformação angular, simétricas ou assimétricas, e a radiação infravermelha absorvida se converte em modos vibracionais específicos para cada molécula.

2.4.3. Difração de raio X.

A descoberta dos raios X ocorreu em 1895, enquanto o físico Wilhelm Conrad Röntgen estudava tubos de raios catódicos (Tipler Paul a., L. R. A; 2014). Röntgen, afim de bloquear raios visíveis provenientes do tubo, isolou-o dentro de uma caixa de papelão preto (Caruso Francisco, O. V; 2006). No entanto, ele observou um fenômeno: uma placa coberta de platinocianeto de bário, distante do tubo, estava iluminada em fluorescência. Tal fluorescência não poderia ser causada pelos raios catódicos, já que estes se propagam no ar por poucos centímetros. Além do mais, os raios viajavam em linha reta e não sofriam influência pela presença de um campo magnético e, ainda, não foi possível verificar fenômenos de refração e interferência, normalmente associados a ondas. Devido, então, a sua origem desconhecida, Röntgen deu a estes raios o nome, até então provisório, de raios X (Caruso Francisco, O. V; 2006).

Mais tarde, Röntgen verificou o poder de penetração destes raios e compreendeu que eles eram provenientes dos raios catódicos colidindo com as paredes de vidro do tubo. Os raios X, apesar de bloqueados por finas folhas metálicas, possuem poder de penetração em materiais como a madeira, por exemplo, muito maior do que qualquer outra onda eletromagnética. Foi justamente esta característica que tornou possível a utilização dos raios X na medicina, pouco tempo após a publicação do primeiro artigo de Röntgen (Caruso Francisco, O. V; 2006). Entretanto, só por volta de 1912 foi possível a realização de difração dos raios X e, portanto, a confirmação de que os raios X são uma forma de radiação eletromagnética. Como estes raios possuem comprimento de onda da ordem de 0,1 nm, o alemão Max von Laue propôs utilizar uma estrutura cristalina como rede de difração, sob afirmação de que a distância entre os átomos de um cristal é da ordem do comprimento de onda dos raios X. Cerca de um ano mais tarde,

William L. Bragg desenvolveu uma analogia simples para analisar o fenômeno de difração por um cristal. Esta técnica proposta por Bragg tornou-se importante pois, a partir dela, foi possível ser feita a caracterização precisa das estruturas de sólidos cristalinos (Tipler Paul a., L. R. A; 2014).

A partir de 1857, com o aperfeiçoamento das técnicas de trabalhos com vidro e das máquinas de fazer vácuo, desenvolvidas por Johann Heinrich Geissler, começaram a surgir condições que favoreciam estudos e experimentos com os chamados tubos de raios catódicos, termo criado pelo físico Eugene Goldstein, utilizados para o conhecimento da estrutura da matéria (Caruso Francisco, O. V; 2006). Estes tubos consistiam de um tubo de vidro ligado a uma bomba de vácuo, onde uma diferença de potencial era aplicada entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica no interior do tubo (Caruso Francisco, O. V; 2006). Desde então, diversos experimentos foram feitos utilizando esses tubos. Joseph John Thompson, por exemplo, em 1897, mediu a razão entre a carga e a massa dos raios catódicos, chegando à conclusão de que a massa das partículas contidas nesses raios seria 1836 vezes menor que a do íon de hidrogênio. Mais tarde, estas partículas ficaram conhecidas como elétrons. (Tipler Paul a., L. R. A; 2014).

A descoberta dos raios X se deu, igualmente, a partir de experimentos utilizando os tubos de raios catódicos, pelo alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895. Phillip Lenard, em 1894, estudou o que acontecia com os raios catódicos fora do tubo, descobrindo que eles se propagavam por até poucos centímetros do tubo, tanto no ar quanto em outros gases, além de serem capazes de impressionar chapas fotográficas e de tornar certos materiais fluorescentes, como o platinocianeto de bário. Röntgen, então, decidiu estudar a fluorescência dos materiais. Ele introduziu o tubo em uma caixa de papelão preto, de modo que os raios de luz visível e ultravioleta seriam bloqueados e apenas os raios catódicos seriam colimados para a direção das substâncias a serem estudadas. Sem nenhuma interferência luminosa na sala, Röntgen percebeu que um cartão coberto por platinocianeto de bário havia se iluminado. No entanto, como Lenard já havia constatado, os raios catódicos se propagavam por poucos centímetros no ar, enquanto o cartão iluminado estava a uma maior distância do tubo (Caruso Francisco, O. V; 2006). Röntgen fez testes em distâncias cada vez maiores, colocando o cartão até aproximadamente dois metros do tubo, e percebeu que o efeito permanecia (Martins, R. D. A. A; 1998). Ele observou, ainda, que os raios produzidos no ponto onde os elétrons atingiam o tubo de vidro não sofriam deflexão na presença de um campo magnético, além de não conseguir

encontrar fenômenos de reflexão e refração, comportamento normalmente observados em ondas. Por estes motivos, Röntgen chamou estes raios, até então misteriosos, de raios X. O cientista percebeu, também, que os raios X podiam atravessar objetos opacos e que todos os materiais, em certo grau, eram transparentes a estes raios. Devido a esta propriedade, os raios X começaram a ser utilizados na medicina quase que instantaneamente após a publicação do primeiro artigo de Röntgen (Tipler Paul A., L. R. A; 2014).

Segundo a teoria eletromagnética, qualquer carga elétrica produz ondas eletromagnéticas ao ser freada ou acelerada. Desta forma, pensava-se que os raios X eram ondas eletromagnéticas produzidas pelos elétrons ao colidirem com os átomos do alvo, dentro do tubo de raios catódicos (Tipler Paul a., L. R. A; 2014). Assim que estudos envolvendo raios X demonstraram que seus comprimentos de onda seriam da ordem de 10^{-10} m, da mesma ordem que o espaçamento entre os átomos de um material sólido, Max von Laue propôs que, se os raios X de fato fossem ondas eletromagnéticas, quando estes excitassem os átomos de um cristal, fazendo com que eles oscilassem, a radiação espalhada seria resultado da interferência de várias fontes coerentes, devido ao arranjo atômico ordenado do cristal. Em palavras mais claras: o cristal se comportaria como uma rede de difração tridimensional para os raios X (Caruso Francisco, O. V; 2006). Os primeiros experimentos foram realizados por Walter Friedrich e Paul Knipping, dois alunos de von Laue, onde um feixe de raios X incidia em um cristal e, por trás do cristal, era colocada uma chapa fotográfica. Ao verificar a chapa fotográfica, via-se um padrão de difração, o que confirmava a teoria de von Laue: os raios X possuem natureza ondulatória (Sasaki, J. M; 2000). A difração de raios X tornou-se importante para a determinação de estruturas cristalinas, especialmente após 1912, quando William Henry Bragg e William Lawrence Bragg propuseram um método simples, porém eficiente, para analisar a difração dos raios X pelos cristais (Tipler Paul A., L. R. A; 2014).

3. OBJETIVOS.

3.1. Geral.

Estudo do recobrimento das sementes de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.), com suspensão polimérica a base de amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) e etanol, em leite de jorro modelo FBD 3.0.

3.2. Específicos.

- Caracterização física, química e por MEV o amido de mandioca comercial;
- Caracterização física das sementes (*Piper nigrum* L.);
- Classificação das sementes de acordo com o diagrama de Geldart;
- Avaliação das propriedades qualitativas das sementes (*Piper nigrum* L.);
- Avaliação da estrutura da superfície das sementes;
- Avaliação dos biofilmes por análise de MEV e Raios X;
- Caracterização da suspensão de trabalho;
- Realização de testes preliminares de recobrimento de sementes de pimenta-do-reino com suspensão aquosa a base de amido-etanol;
- Obtenção e análise da fluidodinâmica do processo;
- Determinação da carga de sementes de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.);
- Realizar o recobrimento das sementes de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.);
- Analise das respostas físicas do processo de recobrimento de sementes de pimenta-do-reino com suspensão aquosa amido-Etanol via Box-Behnken;
- Avaliação do processo de peliculização via Desejabilidade;
- Efeitos do processo de peliculização de sementes de pimenta-do-reino com suspensão aquosa amido-etanol;
- Analise das sementes peliculizadas por MEV e microscopia óptica;
- Analise da proteção das sementes de pimenta-do-reino peliculizadas com filme amido-Etanol;
- Estudo do controle estatístico de processo por meio das cartas de controle.

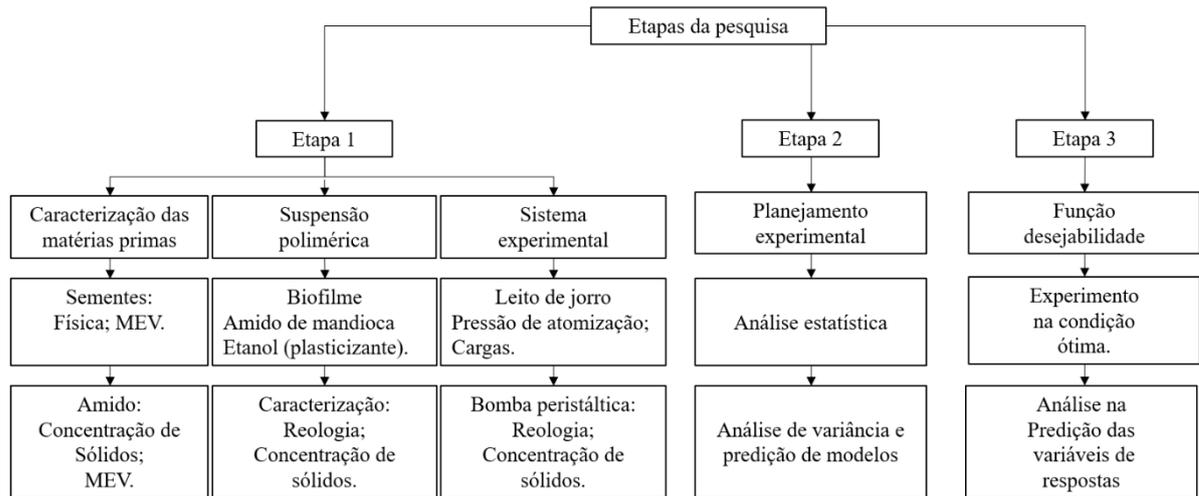
4. METODOLOGIA APLICADA.

4.1. Fluxograma das atividades realizadas na pesquisa.

O diagrama de processo delinea as fases da pesquisa em curso, divididas em três partes distintas.

A representação gráfica dessas atividades está disponível na Figura 1.

Figura 1 - Representação das atividades desenvolvidas na pesquisa



Fonte: Autor, 2023

Na primeira fase, destaca-se a caracterização tanto da semente de pimenta-do-reino quanto do amido de mandioca, juntamente com os ajustes no sistema experimental por meio de testes preliminares. A segunda etapa concentra-se no planejamento experimental, visando a análise das variáveis e suas respostas, culminando na obtenção dos parâmetros avaliados pela função de desejabilidade. Na terceira e última etapa, o experimento foi realizado nas condições ótimas identificadas, incluindo a avaliação da atividade de água da matéria-prima em estudo.

4.2. Estudo e caracterização física da partícula e do leito.

A semente de pimenta-do-reino (*Piper nigrum l.*), uma trepadeira do gênero Piper, foi adquirida no ano de 2022/2023 por produtores rurais de igarapé açu, Pará. Após a colheita, a matéria-prima passou por uma fase de pré-secagem para a redução da umidade antes de ser encaminhada ao Laboratório de Biofilmes da Amazônia (LABA) da FEQ/UFPA. Após chegada das sementes, foram realizados o estudo e a caracterização física do material e do leito de jorro.

4.2.1. Diâmetro Médio Equivalente do Sólido.

A análise granulométrica das sementes foi conduzida, conforme as diretrizes de McCabe, Smith e Harriott (1993), utilizando peneiras do tipo Tyler/mesh com aberturas de 8, 9, 10 e 12. O processo de separação foi realizado através do agitador Produtest, operando a 220 V – 5A, 60 ciclos, ½ HP, 1ª Fase, Nº 404, por um período de 30 minutos. O diâmetro médio das partículas sólidas foi determinado utilizando a equação de Sauter (d_p), conforme expresso na Equação 1.

$$d_p = \frac{1}{\sum \Delta x / D_n} \quad (1)$$

4.2.2. Massa específica real, aparente e bulk.

A avaliação da massa específica real, aparente e a bulk das sementes de pimenta-do-reino foram conduzidas em triplicata no Laboratório de Biofilmes da Amazônia (LABA) da FEQ/UFPA. As massas específicas real e aparente foram determinadas utilizando o método de picnometria de comparação, conforme recomendado por Webb e Orr (1997), enquanto a massa específica de bulk foi obtida por meio de balões volumétricos. A massa específica real exclui tanto os poros das partículas quanto os espaços interpartículas, sendo a razão entre a massa e o volume real do produto (Singh e Heldman, 2009). Já a massa específica aparente é determinada pela razão entre a massa de sólidos e o volume total das partículas, incluindo os poros, mas excluindo os espaços interpartículas (Mohsenin, 1970). Por sua vez, a massa específica de bulk é definida como a razão entre a massa das partículas e o volume que elas ocupam. Esta última depende da geometria, do tamanho e das propriedades superficiais da partícula, levando em consideração o volume de vazios (Lewis, 1993), sendo sempre menor que a massa específica real da partícula, uma vez que considera o volume de vazios interpartículas. Existem duas definições para a massa específica de bulk: a massa específica de bulk solta, medida ao colocar os sólidos em um leito de volume conhecido sem nenhuma vibração, e a massa específica de bulk empacotada, medida após a vibração ou empacotamento dos sólidos no leito. A massa específica de bulk de um material depende tanto da massa específica do sólido quanto da geometria, conforme expresso pela Equação 2.

$$\rho_{Bulk} = \frac{\text{massa das partículas}}{\text{volume ocupado pelas partículas e os espaços vazios entre elas}} \quad (2)$$

4.2.3. Esfericidade.

A esfericidade foi determinada considerando a área da esfera igual ao da partícula com o mesmo volume que a partícula, então para qualquer partícula, conhecendo-se o diâmetro equivalente é possível determinar a esfericidade do material.

$$\phi = \frac{\pi D_{EQ}^2}{A_p} \quad (3)$$

Em que:

$$D_{EQ} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_p}{\pi}} \quad (4)$$

Substituindo (4) em (3), tem-se:

$$\phi = \frac{\pi \left(\sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_p}{\pi}} \right)^2}{A_p} \quad (5)$$

4.2.4. Área superficial específica.

É a característica relacionada com a forma geométrica da partícula. Isolando a área da partícula da Equação (5), e substituindo na área superficial da partícula que é uma relação entre área e volume: $A_{se} = \frac{A_p}{V_p}$, tem-se:

$$A_{se} = \frac{\pi \cdot D_{EQ}^2}{\phi \cdot V_p} \quad (6)$$

Para uma esfera de mesmo volume que a partícula, tem-se:

$$A_{se} = \frac{\pi \cdot D_{EQ}^2}{\frac{\phi \cdot \pi \cdot D_{EQ}^2}{6}} \quad (7)$$

E resolvendo a Equação (7), tem-se que a área superficial específica para qualquer partícula, é dada por:

$$A_{se} = \frac{6}{\phi \cdot D_{EQ}} \quad (8)$$

4.2.5. Densidade aparente.

A densidade aparente segundo Mohsenin, 1970, é a razão entre a massa do leito (partículas mais vazias), e o volume ocupado pelo leito (volume da partícula mais a do fluido)

$$\rho_{Ap} = \frac{m_p \cdot m_f}{V_L} \quad (9)$$

Em que M , é a massa total de partículas que constituem o leito, m_f é a massa de fluido estático, e V_L é o volume total do leito em que as partículas estão presentes que pode ser calculada através da equação do volume do tronco de cone que está destacada na Figura 9 e pode ser observada na Equação 10.

$$V_L = \frac{1}{3} \pi \cdot h \cdot (R^2 + r^2 + R \cdot r) \quad (10)$$

A expressão ρ_{Ap} do leito é proporcional as frações correspondentes de partículas e de vazios no leito.

$$\rho_{Ap} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p + \varepsilon \cdot \rho_f \quad (11)$$

4.2.6. Porosidade do leito.

A porosidade do leito, fornece a fração de vazios, volume não ocupado pelos sólidos, no volume do leito de partículas.

$$\varepsilon = \frac{V_{vazios}}{V_L} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{V_L - V}{V_L} \quad (13)$$

Sabendo que a massa específica é uma relação entre massa e volume, e isolando V_L da Equação 13, e substituindo na Equação 14 da porosidade obtém-se uma expressão em função das massas e massas específicas aparentes e da partícula, conforme observada na Equação 14.

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_p \cdot \rho_{Ap}}{(m_p \cdot m_f) \rho_p} \quad (14)$$

A partir da Equação 14, e isolando a porosidade, obtém-se uma nova equação para a porosidade ε , que leva em conta apenas a massa específica do leito, da partícula e do fluido que ocupa os vazios, que pode ser observada conforme Equação 15.

$$\varepsilon = \frac{\rho_{Ap} - \rho_p}{\rho_f - \rho_p} \quad (15)$$

Quando o fluido é o ar $m_f \ll M$ e $\rho_f \ll \rho_p$, então m_f e ρ_f podem ser negligenciados gerando a Equação 16.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{Ap}}{\rho_p} \quad (16)$$

4.2.7. Porosidade de mínima fluidização ε_{mf} .

Levando em consideração a equação 16, foi possível determinar a porosidade de mínima fluidização que pode ser observada conforme Equação 16.1.

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_s}{\rho_s (A \cdot h_{mf})} \quad (16.1)$$

4.2.8. Área específica do leito.

A área específica do leito é a razão entre a área superficial total das partículas do leito e o volume total do leito, e com a porosidade definida, pode-se obter a expressão para determinar a área específica de um leito de partículas conforme observado na Equação 17.

$$A_{EL} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\phi \cdot D_{EQ}} \quad (17)$$

Para partículas esféricas a área superficial específica do leito será definida por meio da Equação 18.

$$A_{EL} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{D_{EQ}} \quad (18)$$

4.2.9. Raio hidráulico.

O raio hidráulico é um parâmetro importante na estimativa de perda de carga no escoamento em meios porosos, e pode ser representado pela Equação 19. E obtém-se a Equação 20, através da substituição de A_{EL} na equação abaixo.

$$R_H = \frac{\varepsilon}{A_{EL}} \quad (19)$$

$$R_H = \frac{D_{EQ} \cdot \phi \cdot \varepsilon}{6 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (20)$$

Para partículas esféricas, o raio hidráulico do leito será definido por meio da Equação 21.

$$R_H = \frac{D_{EQ} \cdot \varepsilon}{6 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (21)$$

O diâmetro equivalente do leito pode ser tratado por diâmetro hidráulico, que por definição é $D_H = 4R_H$, em que D_H é um parâmetro considerado no cálculo de Reynolds no escoamento através de meios porosos.

4.2.10. Partículas com dimensões homogêneas.

Considerando o leito com partículas de tamanhos uniformes, o número de partículas (N), será dado pela Equação 22 e 23.

$$N = \frac{\text{massa das partículas}}{\text{massa de uma partícula}} \quad (22)$$

$$N = \frac{M}{m_p} = \frac{M}{\rho_p \cdot V_p} \quad (23)$$

A área total das partículas que constituem o leito A_L , pode ser obtida correlacionando N , com a área superficial de cada partícula.

$$A_L = N \cdot A_p \quad (24)$$

Igualando a A_{s_e} da Equação 8 a área superficial específica da definição, e isolando A_p , obtém-se a expressão que relaciona a área da partícula com o volume da partícula, esfericidade e o diâmetro equivalente da partícula, conforme observado na Equação 25.

$$A_p = \frac{6 \cdot V_p}{D_{EQ} \cdot \phi} \quad (25)$$

Substituindo a Equação 25 na 24, obtém-se como resultado a equação da área total das partículas que constituem o leito A_L , igual a:

$$A_L = N \cdot \left(\frac{6 \cdot V_p}{D_{EQ} \cdot \phi} \right) \quad (26)$$

Substituindo N , da equação 23 na 26, obtém-se a área total ocupada pelas partículas.

$$A_L = \frac{6M}{\rho_p \cdot D_{EQ} \cdot \phi} \quad (27)$$

4.2.11. Ângulo de Repouso.

O ângulo de repouso dinâmico refere-se ao comportamento superficial das partículas. Os testes correspondentes foram conduzidos no Laboratório de Biofilmes da Amazônia (LABA) utilizando o método do tambor rotativo. Esse método permitiu a caracterização e classificação das partículas com relação à sua capacidade de escoamento, conforme descrito na Tabela 1 (Wouters e Geldart, 1996; Jong et al., 1999). Para estimar o valor médio desse ângulo, foram realizadas 10 medidas experimentais.

Tabela 1 - Fluidez de sólidos em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de repouso	Escoabilidade
> 60	Sem fluidez
> 60	Coesivo
45 a 60	Fluidez regular
30 a 45	Boa fluidez
10 a 30	Excelente fluidez
< 10	Aerado

Fonte: Autor, 2023

4.2.12. Peso de mil sementes.

A determinação do peso de mil sementes seguiu a metodologia descrita em Brasil (2009). Foram utilizadas dez repetições de 100 sementes, selecionadas da porção de sementes classificadas como normais no teste de pureza. Após a separação e descarte das sementes danificadas, grupos de 100 sementes saudáveis foram pesados para estimar os desvios-padrão, proporcionando uma quantificação da variabilidade das sementes.

4.2.13. Análise de superfície.

As sementes de pimenta-do-reino, tanto in natura quanto recobertas conforme a matriz de experimentos, foram avaliadas quanto à uniformidade utilizando o método proposto por Becher e Schlünder (1998). Para as sementes recobertas, foram obtidas imagens por meio de um microscópio óptico Stereozoom da marca Cole Parmer®. No caso das análises em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as análises morfológicas dos materiais, em suas diferentes etapas foram analisadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o MEV de bancada, da Hitachi, modelo TM3000, disposto no LabMev Matcam – UFPA, campus Belém. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagem de 5kV.

4.2.14. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

As vibrações moleculares da amostra em estudo, foi realizada por um espectroscópio modelo vertex 70v da marca BRUKER, as medidas foram em ambiente utilizando ATR, foi utilizado CO₂ entre 2390 – 2290 cm⁻¹. A análise foi realizada pelo laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (LEVAP/ UFPA).

4.2.15. Difração de raios X – biofilmes amido-etanol.

A cristalinidade do amido de mandioca e dos biofilmes foi determinada por difração de raios X. Para realizar as análises, as amostras em pó e os filmes foram colocados em porta amostra circular e analisadas em difratômetro da marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, do laboratório de difração de raio X, do programa de pós graduação em física (PPGF), da UFPA, equipado com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye, tubo de cobre, com radiação Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), faixa angular ($^{\circ}2\theta$) = 5-110°, voltagem do tubo = 40 kV, corrente do tubo = 40 mA, fenda divergente = 0,6mm, fenda Soller = 2,5°, Filtro $K\beta$ de Ni, com parâmetros de coleta padrão com faixa angular ($^{\circ}2\theta$) = 5-90°, passo angular de 0,02° e tempo por passo de 0,1s. Para cálculos do índice de cristalinidade do amido e dos biofilmes das suspensões aquosas amido-etanol foram determinados de acordo com o método utilizado por Hulemam et al (1999).

4.3. Estudo da suspensão de recobrimento.

A formulação da solução filmogênica para o recobrimento seguiu a metodologia proposta por Oliveira et al. (2011), com modificações específicas. Após serem submetidas a uma lavagem em álcool etílico absoluto para a remoção de substâncias gordurosas, as féculas foram filtradas e secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por um tempo de 380 minutos. Após o resfriamento em dessecadores à temperatura ambiente, as féculas foram armazenadas em recipientes plásticos lacrados a vácuo, com umidade aproximada de 10%.

4.3.1. Massa Específica.

A massa específica da suspensão foi realizada no laboratório de biofilmes da Amazônia (LABA) determinada em triplicata por picnometria, utilizando-se picnômetros, previamente calibrados, de 50 mL, com base na relação entre a massa de suspensão e o volume do picnômetro.

4.3.2. Viscosidade.

Para a avaliação da viscosidade dinâmica, empregou-se um Viscosímetro rotacional (modelo VT 550 da HAAKE Viscoteste), conforme representado na Figura 2. Este equipamento dispõe de distintos modelos de spindles, cujas geometrias variam de acordo com a viscosidade de cada fluido. Neste estudo, optou-se pela configuração cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV1, conforme ilustrado na Figura 3. As amostras foram inicialmente colocadas em um banho termostático, acoplado ao viscosímetro, onde se estabeleceu uma temperatura constante de

28°C. Durante a análise, a taxa de cisalhamento foi variada entre 0 a 600s⁻¹ ao longo de 180 segundos. A execução e os resultados da análise foram programados e obtidos, respectivamente, por meio do software do equipamento (Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Measuring and Evaluation Software).

Figura 2 - Viscosímetro rotacional modelo Haake VT 550.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 3 - Conjunto cilindro coaxial copo SV e Spindle SV1.



Fonte: Autor, 2023.

4.4. Leito fluidizado FBD 3.0.

O leito fluidizado/jorro FBD 3.0, segundo o fabricante, é um sistema modulado em escala piloto para desenvolvimento de processos de secagem, mistura, extração, granulação e revestimento. Ideal para utilização nas áreas farmacêutica, química, engenharia química, engenharia de alimentos, agroindústria, dentre outras. Além de robusto, versátil e compacto, o FBD 3.0 é de simples operação. A sua câmara em aço inox com escotilha, visor e lanterna LED torna fácil a visualização de todos os processos realizados pelo equipamento.

A câmara também é composta por um filtro de manga com limpeza automática por contra fluxo de ar pressurizado e temporizador dos tempos de abertura/fechamento da purga. O equipamento possui conexões do tipo niple TC, facilitando a montagem, vedação e assepsia das peças e também um sistema de descarga de sólidos.

O equipamento tem a sua estrutura de comando construída em chapa de aço com tratamento anticorrosivo e pintura eletrostática a pó. As partes que entram em contato com os materiais envolvidos na secagem são todas em aço inoxidável ou vidro boro silicato. Aquecimento elétrico por resistência, medidas e controle de temperatura pela entrada e saída e indicação da temperatura do produto por sensor do tipo PT 100 com precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Controle de vazão do material atomizado (para secagem, revestimento ou aglomeração) por bomba peristáltica digital, com indicação em mL/min. Soprador do tipo centrífugo de médias vazões e pressão para o ar de secagem. Sistema de controle e variação da vazão de ar com sistema de medição em tempo real por tubo de Pitot.

Dois bicos atomizadores duplo fluido (pneumáticos) tipo mistura externa construídos em aço inox acompanham o FBD 3.0. Pode-se utilizar a atomização de forma inferior (*bottom spray*) ou superior (*top spray*); o equipamento padrão fornece ambas opções. Possui válvula reguladora de pressão e rotâmetro para medição de vazão do ar comprimido para o bico atomizador.

Possui um painel dedicado para controle e automação com sistema CLP, tela HMI touch screen e saída USB para captura de dados, comando, emissão de relatório do processo em planilha. É equipado com botão de emergência para maior segurança e proteção do sistema, além de alarmes e intertravamentos de segurança em casos de alta temperatura ou baixa vazão de ar (medida pelo sistema de tubo Pitot).

O corpo do equipamento é constituído pelo sistema de atomização, base de atomização, câmara de fluidização, acoplamento do filtro, anéis de vedação, telas de separação, tampa da

câmara de fluidização, ciclone, mangueira corrugada e vidro de boro silicato para coleta de particulados, e podem ser observadas conforme Quadro 1.

Quadro 1 - partes do equipamento e suas respectivas descrições.

ITEM	PARTES DO EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
Base de atomização sem tela de distribuição de ar		É a peça que acopla a base cônica com ângulo de 60 graus, e inicia a distribuição do ar do soprador.
Base de atomização com tela de distribuição de ar		A tela de distribuição de ar permite que o fluxo de ar que vem do soprador seja constante e uniforme.
Base cônica com ângulo de 60° graus		Parte do equipamento que comporta a massa de matéria prima em estudo. (pimenta do reino)
Corpo cilíndrico em aço inox/ corpo do leito de jorro		Parte do equipamento que é possível observar o comportamento da fluidização da matéria prima em estudo.
Bico de atomização		O bico de atomização fica acoplado no centro da base de atomização para que haja distribuição do fluido de recobrimento
Bomba peristáltica		A bomba peristáltica fica acoplada no painel de controle.

Fonte: Autor, 2023.

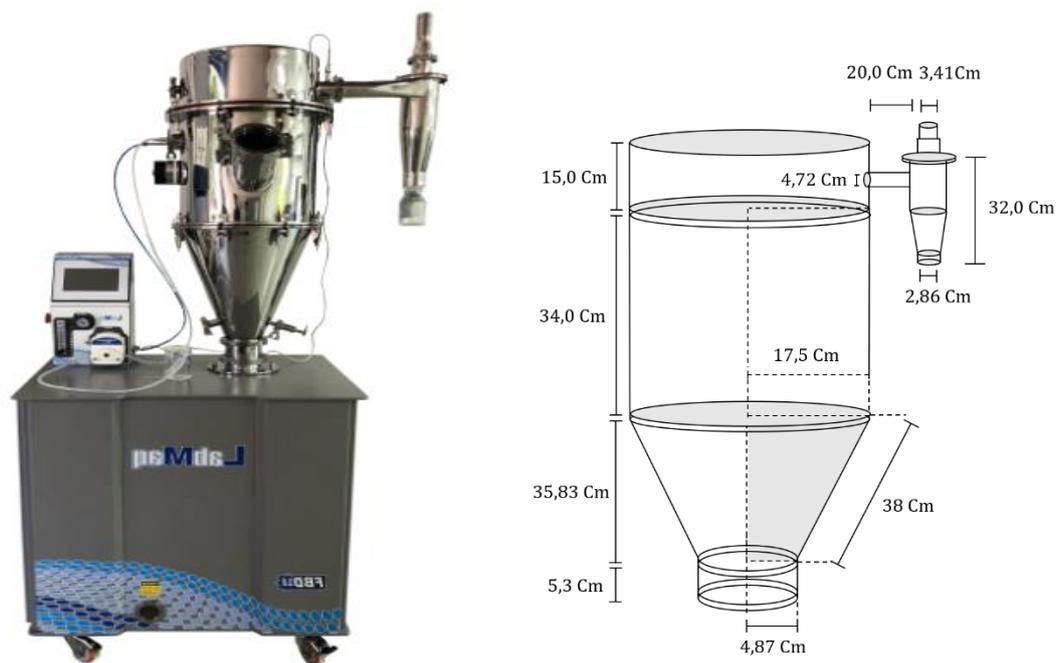
ITEM	PARTES DO EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
Tampa da câmara de fluidização		É a peça que acopla na parte superior do corpo cilíndrico em aço inoxidável.
Ciclone coletor de particulados.		Ciclone coletor de particulados, que fica acoplado na parte lateral do tampão do corpo cilíndrico.
Tela de separação		A tela de separação tem como objetivo, separar o material particulado pequeno do produto em estudo.
Vidro de borossilicato		Parte do equipamento que é possível coletar partículas pequenas.

Fonte: Autor, 2023.

Para o estudo de recobrimento da pimenta do reino, no leito modelo FBD 3.0, utilizou-se o arranjo crescente de base de atomização com tela de distribuição de ar e bico atomizador, seguido por base cônica com ângulo de 60°, corpo cilíndrico em aço inox/ corpo do leito de jorro, com acoplagem de tela de separação, seguido de tampa da câmara de fluidização e ciclone coletor de particulados com vidro de borossilicato. Esse arranjo permitiu realizar o estudo do revestimento da pimenta do reino in natura, e pode ser observado conforme Figura 4.

O recobrimento da pimenta do reino, constituiu-se, inicialmente de testes preliminares para determinação das condições de recobrimento, e determinou-se também com o uso de um paquímetro as dimensões do equipamento, e podem ser observadas conforme Figura 4.

Figura 4: Leito fluidizado modelo FBD 3.0, e suas dimensões.



Fonte: Autor, 2023.

4.4.1. Estudo do sistema experimental do leito de jorro.

Realizou-se um ensaio experimental de fluidodinâmica no leito sem partículas para se determinar qual é a perda de carga obtida com o leito vazio. A queda de pressão no leito de jorro corresponde à pressão da placa distribuidora (leito sem sólidos) mais a do movimento das partículas (leito com sólidos). Assim, realizou-se um experimento para determinar uma curva da queda de pressão do leito sem partículas em função da vazão do ar. Este dado é importante para a determinação da real perda de carga do leito com partículas durante o experimento. A curva fluidodinâmica com leito vazio foi obtida através de um tubo de pitot, acoplados ao leito, tendo uma tomada de pressão na parte traseira do equipamento.

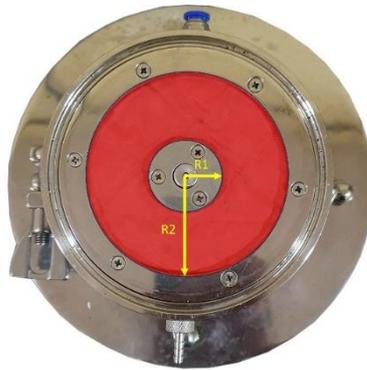
4.4.2. Estudo fluidodinâmico com cargas diferentes sem ar de atomização.

As análises fluidodinâmicas com cargas de 600, 800 e 1000 gramas, de sementes de pimenta do reino, foram realizadas sem ar de atomização. Os gráficos com os comportamentos fluidodinâmicos foram obtidos com o aumento e diminuição gradativo da vazão sendo tomados a cada momento a queda de pressão referentes à perda de carga no tubo de pitot e observada no painel de controle tendo as tomadas de pressão nos pontos da base do cone, com raio R_2 igual a 5,09 e raio R_1 igual a 1,5 que por meio da Equação 29, da coroa circular, foi possível

determinar a área efetiva de contato da passagem de ar que pode ser observada na Figura 5 destacada em vermelho. A área real de distribuição de ar na base do leito é de 74,47 cm².

$$A = (R_2^2 - R_1^2)\pi \quad (28)$$

Figura 5 - Área efetiva de distribuição de ar.



Fonte: Autor, 2023.

4.4.3. Correlações utilizadas no estudo.

A correlação para determinação da velocidade superficial no jorro mínimo foi a de Mathur e Gishler (1955). A utilizada na determinação na queda de pressão máxima foi a de Becker (1961), já a correlação utilizada para a determinação do jorro estável foi a de Pallai e Németh (1969) e para determinação da queda de pressão de mínimo jorro, utilizou-se a correlação de Malek e Lu, (1965).

Foram estimados, a partir das curvas características, e dados experimentais os parâmetros fluidodinâmicos das partículas em leito de jorro, como: queda de pressão máxima (ΔP_{max}), queda de pressão no jorro estável (ΔP_{je}), queda de pressão no jorro mínimo (ΔP_{mj}) e velocidade de jorro mínimo (U_{mj}), porosidade (ϵ) e expansão do leito (E) para os estudos fluidodinâmicos realizados neste trabalho, e podem ser observados conforme Equação 29 e 30.

$$\epsilon = \frac{V_{t0} - V_s}{V_{t0}} = 1 - \frac{m_p}{\rho_p A H} \quad (29)$$

$$E = \frac{H - H_{mj}}{H_{mj}} \cdot 100 \quad (30)$$

Em que, H é a altura do leito de partículas na condição estática e, H_{mj} é a altura do leito na condição de mínimo jorro.

As alturas foram determinadas através de um medidor acoplado na base de atomização sem tela de distribuição de ar conforme observado na Figura 6a, 6b e 6c:

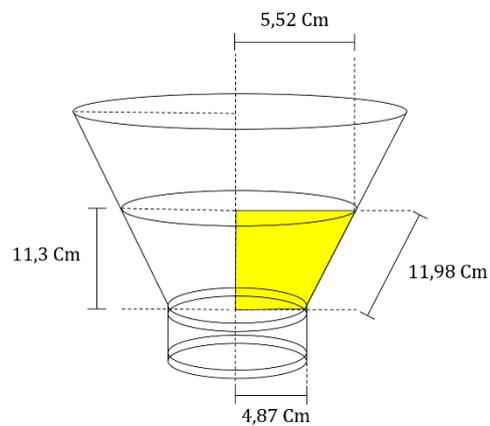
Figura 6 - Determinação da altura de matéria prima vegetal em leito modelo FBD 3.0



Fonte: Autor, 2023

A quantidade de pimenta utilizada nos testes foi de 800 g, e essa massa dentro da base cônica com ângulo de 60° graus permitiu determinar as dimensões e parâmetros a serem estudados e podem ser exemplificados conforme Figura 7.

Figura 7 - Dimensão espacial da base cônica com 800 g de pimenta.



Fonte: Autor, 2023.

Para determinação da quantidade de solução a ser utilizada no recobrimento, utilizou-se os dados com relação a caracterização da partícula e estudo do leito, porém realizaram-se, também, testes preliminares, com corante verde, para determinação da quantidade de solução a ser utilizada no recobrimento conforme Figura 8, e observado na Figura 9:

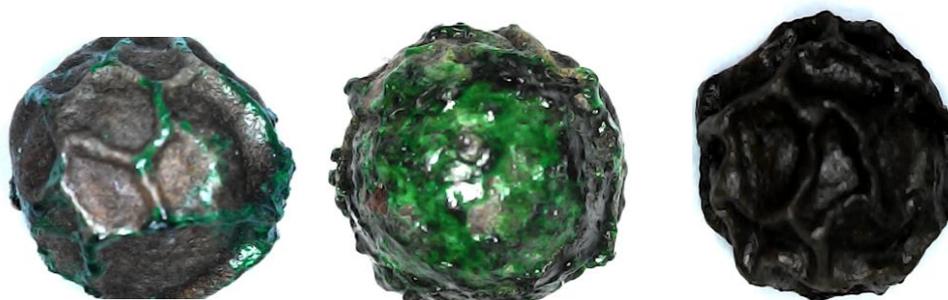
Figura 8 - Pimenta recoberta com solução filmogênica e corante verde.



Fonte: Autor, 2023.

Os volumes de líquido utilizados para os testes preliminares foram de 150 mL e 500 mL, com corante verde, em amostras de 800g, por batelada, de pimenta do reino. E utilizou-se para um teste, sem corante, o volume de solução de recobrimento de 500mL para uma quantidade de 800g de pimenta do reino.

Figura 9 - Pimentas recobertas com corante verde em volumes de 150 mL e 500 mL, e sem corante com volume de 500 mL, respectivamente.



Fonte: Autor, 2023.

4.5. Planejamento experimental.

Para desenvolver um modelo matemático quadrático capaz de prever o melhor recobrimento em relação às variáveis operacionais de entrada, a saber, temperatura (X_1), vazão de suspensão (X_2) e vazão do soprador (X_3), aplicou-se o planejamento de Box-Behnken (1960). Os níveis correspondentes das variáveis de entrada, tanto em sua forma original quanto codificada, são apresentados na Tabela 2. A matriz de experimento do Box-Behnken, consistindo em 15 corridas experimentais, é detalhada na Tabela 3. A análise estatística do experimento foi conduzida utilizando o software STATISTICA 14.0®, com um intervalo de

confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Dessa maneira, foi possível obter um modelo estatístico capaz de prever a região ótima do processo dentro da faixa definida pelos níveis das variáveis de entrada, utilizando a metodologia de superfície de resposta.

Tabela 2 - variáveis da matriz de experimento box-behnken.

Variáveis de entrada	Unidades	Códigos	Níveis		
			1	0	1
Temperatura (T)	°C	X1	60	70	80
Vazão da suspensão (VS)	ml/min	X2	10	15	20
Vazão do soprador (SP)	m ³ /min	X3	2,1	2,2	2,3

Fonte: Autor, 2023.

Tabela 3- variáveis codificadas da matriz de experimento box-behnken.

Corridas (Execução)	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X1	X2	X3	(T)	(VS)	(SP)
01	-1	-1	0	60	10	2,2
02	+1	-1	0	80	10	2,2
03	-1	+1	0	60	20	2,2
04	+1	+1	0	80	20	2,2
05	-1	0	-1	60	15	2,1
06	+1	0	-1	80	15	2,1
07	-1	0	+1	60	15	2,3
08	+1	0	+1	80	15	2,3
09	0	-1	-1	70	10	2,1
10	0	+1	-1	70	20	2,1
11	0	-1	+1	70	10	2,3
12	0	+1	+1	70	20	2,3
13	0	0	0	70	15	2,2
14	0	0	0	70	15	2,2
15	0	0	0	70	15	2,2

Fonte: Autor, 2023.

4.6. Diagrama de Geldart.

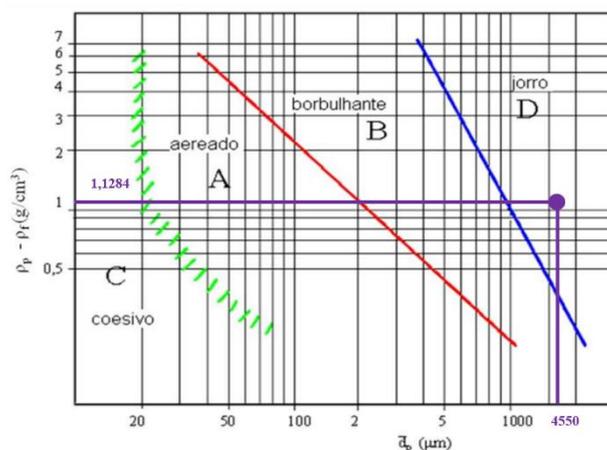
A classificação das partículas foi estudada de acordo com o diagrama de Geldart que foi desenvolvida em 1973, cujo objetivo era determinar os tipos de processo de fluidização com gás mais adequado, baseado na diferença entre a massa específica da partícula e a do fluido ($\rho_p - \rho_f$), versus o diâmetro da partícula, d_p . A classificação pode ser identificada conforme na Tabela 4 e observada na Figura 10.

Tabela 4 – Classificação de partículas de acordo com Geldart (1973).

Grupo	Características
A	Quando fluidizadas por ar apresentam fluidização não borbulhante começando a U_{mf} , seguida por fluidização borbulhante a medida que aumenta a velocidade
B	Apresentam fluidização borbulhante
C	Partículas muito finas, pó coesivos, os quais são incapazes de fluidizar
D	Partículas grandes com a habilidade de produzir leitos de jorro

Fonte: Autor, 2023.

Figura 10 – Classificação das sementes de pimenta de acordo com Geldart (1973).



Fonte: Autor, 2023.

4.7. Controle de processo da pimenta do reino.

4.7.1. Analisador de umidade.

Após recobrimento de cada batelada do processo, em leito fluidizado, realizou-se a análise de umidade com os parâmetros de 120 °C, por um período de 30 minutos, esses

parâmetros foram estipulados de acordo com a curva de secagem elaborada, tendo como referência a análise de umidade em estufa a 105 ° pelo tempo de 24 horas.

4.7.2. Analisador de atividade de água.

Após recobrimento de cada batelada do processo, em leito fluidizado, realizou-se a análise de atividade de água no aparelho modelo Lab Start – aw (NOVASINA), sendo este, operando no modo automático até que a leitura da amostra fosse determinada.

Os aparelhos que foram utilizados na determinação de umidade e de atividade de água podem ser observados conforme Figura 11 e Figura 12, respectivamente.

Figura 11 - Análise de umidade.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 12 - Análise de atividade de água.



Fonte: Autor, 2023.

4.7.3. Analisador de microscopia óptica (eletrônica).

O microscópio óptico utilizado para observação das amostras foi o *digital microscope electronic magnifier*, com zoom de 200 a 1600 vezes. As amostras foram submetidas a microscopia para visualização superficial, no intuito de observar a melhor aderência da solução na matéria prima em estudo, o aparelho pode ser observado conforme Figura 13.

Figura 13 - Microscópio eletrônico.



Fonte: Autor, 2023.

4.7.4. Perda de umidade durante as corridas.

A umidade perdida durante o recobrimento foi estimada através da reprodutibilidade das corridas sem a solução filmogênica, seguindo um balanço de massa entre a quantidade inicial de pimenta e as quantidades de pimenta, resíduo gerado durante o processo e a umidade perdida, sendo a massa de entrada igual a 800 g e o volume de solução de 500 ml para o recobrimento da pimenta do reino.

4.8. Cartas de controle.

São ferramentas da qualidade usadas para verificar se as variáveis do processo estão sobre controle estatístico, tendo como linha de referência os limites superiores e inferiores de controle, os quais significam dizer que o processo é estável e que ao longo do tempo segue sempre uma mesma distribuição de probabilidade, em que o uso de uma distribuição normal segue ao longo do tempo uma mesma média e um mesmo desvio padrão. A carta de controle descreve o comportamento das amostras entorno da média e do desvio padrão, sendo o desvio padrão a amplitude do controle de processo. E pode ser determinado conforme Equação 32, 33 e 34.

$$LSC = \bar{X} + 3 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (32)$$

$$LM = \bar{X} \quad (33)$$

$$LIC = \bar{X} - 3 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (34)$$

Em que \bar{X} é a média de todas as médias das amostras, já o σ representa o desvio padrão e n representa o tamanho da amostra. A estimativa do desvio padrão pode ser determinada pela Equação 35.

$$\sigma = \frac{\bar{x}}{d_2} \quad (35)$$

Os limites de controle do gráfico R, pode ser determinado por meio da Equação 35, em que há uma relação direta da média, do desvio e da constante tabelada d_3 , que varia de acordo com o tamanho das amostras e pode ser observado conforme Tabela 8.

Tabela 5 - dados das constantes tabeladas d_2 e d_3 .

n	d_2	d_3
2	1,128	0,853
3	1,693	0,888
4	2,059	0,88
5	2,326	0,864
6	2,534	0,848
7	2,704	0,833
8	2,847	0,82
9	2,97	0,808
10	3,078	0,797

Fonte: Autor, 2023.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1. Matéria prima.

5.1.1. Caracterização física das sementes.

Os dados obtidos por meio das equações do estudo da partícula e das propriedades do leito podem ser observados no Quadro 2.

Quadro 2 - Dados obtidos por meio do estudo da partícula para carga de 800 g.

Diâmetro médio equivalente da partícula - (cm)	d_p	0,45	Porosidade de mínima fluidização	ε_{mf}	0,344
Massa específica do sólido - (g/cm ³)	ρ_s	1,45	Volume da partícula (cm ³)	V_p	0,095
Diâmetro do corpo cilíndrico do leito (cm)	D_c	9,74	Volume total das partículas que constituem o leito (cm ³)	V	2021,28
Massa de sólidos - (g)	m_s	800	Área da partícula (mm ²)	A_p	0,64
Altura do leito na mínima fluidização - (cm)	h_{mf}	11,3	Área total das partículas que constituem o leito (cm ²)	A_T	13528,72
Raio da partícula (cm)	R_p	0,225	Área específica do leito	A_{EL}	0,486
Volume total do leito (cm ³)	V_L	958,84	Número de partículas	N	21276,6
Porosidade do leito	ε	0,425	Área superficial específica (1/mm)	A_{SE}	6,58
Valor de PI	π	3,14	Massa específica aparente do leito	ρ_{AP}	0,834
Massa total de partículas que constituem o leito (g)	M	800	Esfericidade	ϕ	0,98
Massa do fluido (g)	m_f	0,01	Queda de pressão na mínima fluidização (dyn/cm ²)	ΔP_{mf}	10538,32
Massa da partícula (g)	m_p	0,0376	Queda de pressão na mínima fluidização (cmH ₂ O)	ΔP_{mf}	7,13
Gravidade (cm/s ²)	G	981	Diâmetro equivalente (cm)	D_{EQ}	0,5662
Viscosidade absoluta (Pa.s)	μ	0,00018	Velocidade de mínima fluidização (cm/s)	U_{mf}	43,42

Fonte: Autor, 2023.

O leito de jorro é uma tecnologia amplamente utilizada em processos industriais, especialmente na secagem, granulação, revestimento e mistura de partículas. Suas propriedades são essenciais para determinar a eficiência e o desempenho desses processos, sendo necessário o estudo da caracterização da partícula que está diretamente relacionada ao diâmetro médio equivalente da partícula que influencia diretamente o volume da partícula e a área da partícula, um diâmetro maior ou menor altera tanto o volume quanto a área, afetando o número total de partículas no leito e a área de superfície disponível para interação com o fluido. Esses valores, em conjunto, ajudam a determinar a esfericidade, que mede o quão perto a partícula está de uma forma esférica ideal. A massa específica do sólido e a massa específica aparente do leito mostram a densidade do material em comparação com o volume que ele ocupa no leito.

A diferença entre esses valores reflete a porosidade do leito, que representa a fração de volume ocupada pelo fluido. A porosidade do leito está relacionada à porosidade de mínima fluidização. A porosidade de mínima fluidização é a porosidade do leito no ponto em que ele começa a se comportar como um fluido. Uma menor porosidade de mínima fluidização sugere que menos espaço entre as partículas é necessário para iniciar a fluidização. O número de partículas e o volume total das partículas estão interligados com o volume de cada partícula e a massa total dos sólidos. Esses valores determinam a distribuição de partículas no leito e, portanto, afetam a área total das partículas.

A queda de pressão na mínima fluidização está diretamente relacionada à velocidade de mínima fluidização. Para que o leito entre em fluidização, a força ascendente do fluido deve superar o peso das partículas, o que é indicado pela queda de pressão. A velocidade do fluido precisa ser suficiente para atingir essa condição, sem arrastar as partículas para fora do leito. Estes parâmetros são também influenciados pela viscosidade do fluido, que afeta a resistência ao movimento do fluido através do leito. A área superficial específica e a área específica do leito são medidas que relacionam a área disponível para interação entre as partículas e o fluido. Essas propriedades são cruciais para processos de transferência de massa e calor, além de influenciar a eficiência do processo de fluidização. A esfericidade indica que as partículas são quase esféricas, o que facilita o movimento fluido entre as partículas e melhora a uniformidade da fluidização.

Partículas com alta esfericidade tendem a apresentar menor resistência ao movimento, permitindo uma fluidização mais uniforme e previsível. Todos esses parâmetros interagem para

determinar o comportamento do leito fluidizado, como estabilidade, uniformidade, e eficiência no transporte de calor e massa. Por exemplo, a altura do leito na mínima fluidização e o volume total do leito são críticos para calcular a capacidade do sistema e a escala de operações necessárias para um determinado processo. A análise dos valores revela como diferentes propriedades das partículas e do leito influenciam a condição de fluidização. Entender essas inter-relações é fundamental para otimizar o processo de recobrimento. A capacidade de controlar e prever o comportamento do leito permite melhorar a eficiência e a eficácia desse processo.

5.1.2. Ângulo de Repouso.

O ângulo de repouso dinâmico encontrado pelos testes correspondentes que foram conduzidos no Laboratório de Biofilmes da Amazônia (LABA) utilizando o método do tambor rotativo, permitiu a caracterização e classificação das partículas com relação à sua capacidade de escoamento. A estimativa do valor médio desse ângulo foi de aproximadamente 30° , conforme observado na Figura 14, tornando-a uma partícula de boa a excelente fluidez.

Figura 14 - Tambor rotativo.



Fonte: Queiroz, 2023.

5.1.3. Peso de mil sementes, PMS.

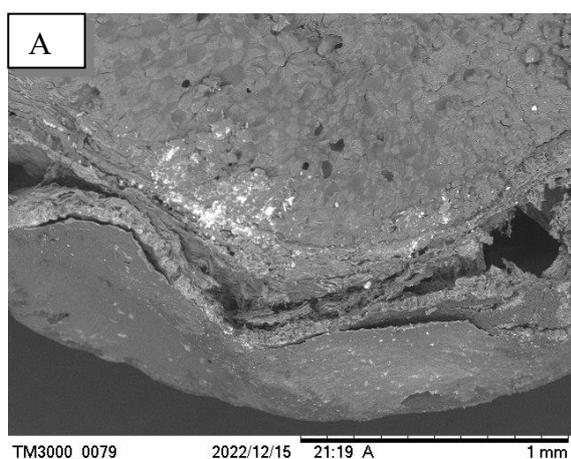
Para a determinação do PMS, foi realizado a pesagem de 10 repetições de 100 sementes em triplicatas e posteriormente determinaram-se os cálculos da variância, desvio padrão e

coeficiente de variação, sendo que este último deve ser menor que 4%, e por fim deve-se multiplicar a média por 10 para obter o PMS. É importante ressaltar que todos os valores estão acima da média mais duas vezes o desvio padrão, e abaixo da média mais duas vezes o desvio padrão, resultando então no valor médio de 4,48 com erro padrão da média de mais ou menos 0,02 e coeficiente de variação igual 0,03.

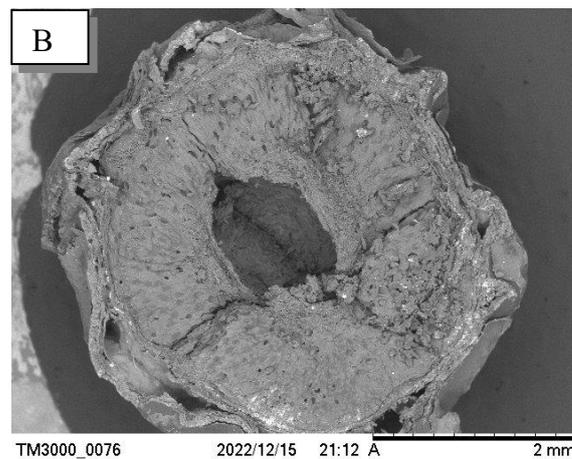
5.1.4. Análise de superfície da pimenta do reino.

As sementes de pimenta-do-reino também foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de superfície revelou a uniformidade das sementes, que, quando colhidas, exibiam formas esféricas distintas. Ampliando a visualização em 30x com o MEV, foi possível observar o enrugamento da capa de proteção das sementes, apresentando espaços hexagonais a sub-hexagonais (Figura 15A). Em um corte transversal da semente, foi evidenciada a presença de espaços vazios no interior, possivelmente decorrentes da perda de umidade durante o processo de secagem ao sol (Figura 15B).

Figura 15 - microscopia eletrônica de varredura



Fonte: Autor, 2023.

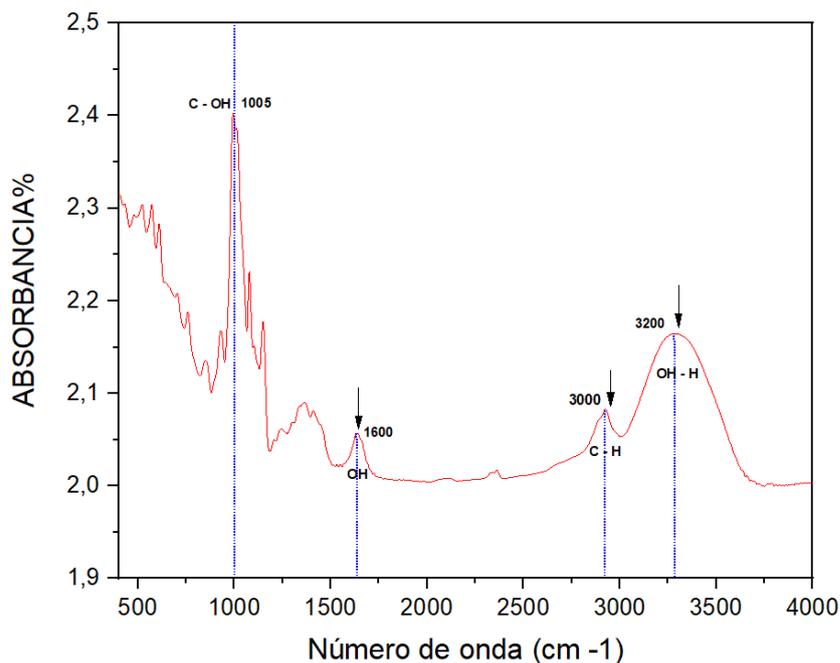


Fonte: Autor, 2023.

5.1.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Foram analisados os espectros dos polímeros amido - etanol, a fim de compreender a interação vibracional entre os grupos funcionais do amido e os grupos -OH presentes no polioli (Gráfico 1). Em estudos de espectroscopia FTIR, alterações no deslocamento, extensão e intensidade das bandas indicam interações moleculares entre grupos químicos. Tais mudanças podem sugerir uma boa miscibilidade dos polímeros nas matrizes (Xu, Li, Kennedy, Xie, & Huang, 2007).

Gráfico 1 - Análise espectroscópica do biofilme amido etanol.



Fonte: Autor, 2023

As características espectrais típicas do biocompósito (Amido) são identificadas nas regiões de 3000-3500, correspondendo ao grupo hidroxila e ao estiramento OH ligado a H do amido de mandioca. As bandas de vibração em 2900 cm^{-1} indicam o alongamento C-H relacionado aos grupos CH_2 das unidades de glicose no amido.

A diminuição na intensidade observada no biofilme de amido + etanol, na região de 3200 cm^{-1} , indica, possivelmente, que o etanol, por ser volátil, pode não ter sido detectado nesta faixa específica. Isso se deve ao fato de que o espectro apresenta, na região de 3200 cm^{-1} , evidências de ligações de hidrogênio na estrutura química do etanol, explicando as características polares próticas do etanol puro (Mudalip et al., 2013).

A banda de absorção em torno de 1.600 cm^{-1} , observada na vibração OH do polímero de amido nos biofilmes, indica a presença de moléculas residuais de água ligadas. Os grupos funcionais, como éster OH e CO, sugerem que os biofilmes à base de amido exibem notáveis propriedades de biodegradabilidade (Rusianto et al., 2019). Descobertas semelhantes foram relatadas por (Pereira et al. 2021), que identificaram bandas em torno de 2.900-3.400 cm^{-1} e aproximadamente 1.000 cm^{-1} em filmes de amido de mandioca.

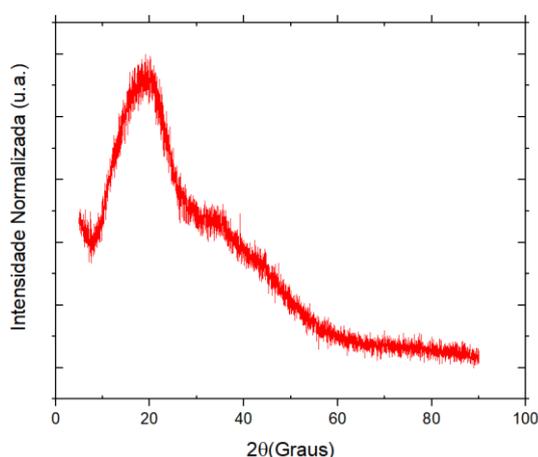
Os picos identificados na região de aproximadamente 1000 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O, Shriner & Fuson, 1983) apontam para a interação entre o polímero amido e o plastificante (C-OH) etanol nas matrizes. As alterações na intensidade dos espectros FTIR

indicam que os grupos constituintes -OH e C-O do amido estabelecem ligações cruzadas com o -OH presente nos polióis, contribuindo para a formação da rede polimérica nos biofilmes.

5.1.6. Difração de raio x (DRX) do biofilme amido – etanol.

A análise de difração de raios X (DRX) do biofilme de amido etanol revelou padrões característicos que indicam a presença de uma estrutura semi-cristalina, conforme observado no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Análise de DRX do biofilme de amido etanol.



Fonte: Autor, 2023

Os picos de difração observados nos ângulos 2θ em torno de 17° e 23° são típicos de amidos parcialmente cristalinos, conforme descrito por Lopez-Rubio et al. (2008). Além disso, a intensidade relativa dos picos sugere que a incorporação de etanol promoveu uma ligeira reorganização molecular dentro da matriz de amido, possivelmente devido à formação de complexos de amido-etanol que interferem na cristalinidade do polímero. A largura dos picos também indica a presença de regiões amorfas significativas, refletindo a natureza híbrida do biofilme.

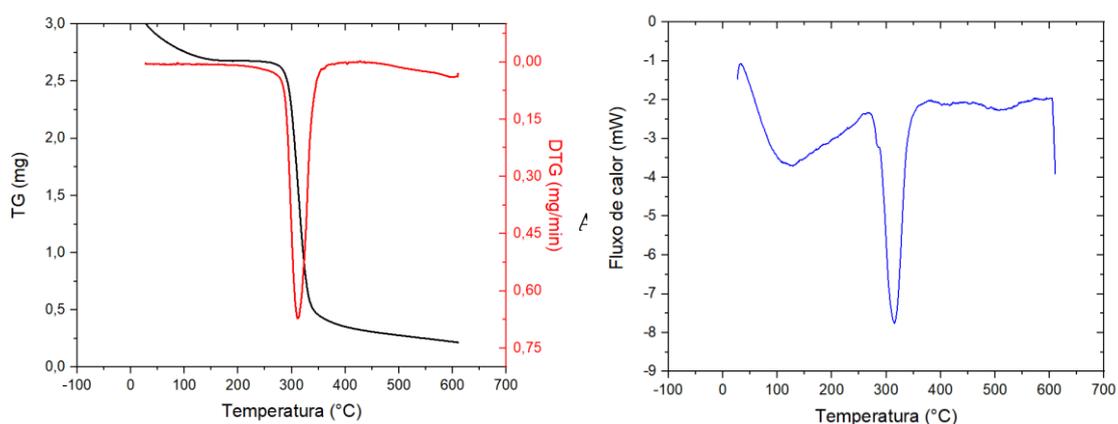
Os resultados da DRX corroboram a hipótese de que a adição de etanol ao amido altera suas propriedades estruturais, criando um biofilme com características distintas em termos de cristalinidade. A observação de picos em 17° e 23° sugere que, mesmo com a modificação, a estrutura básica do amido é mantida, mas com uma reorganização suficiente para modificar suas propriedades mecânicas e de barreira. Isso é consistente com os estudos de Fama et al. (2009), que relataram que a introdução de agentes plastificantes como o etanol pode resultar em biofilmes com melhor flexibilidade e menor rigidez. Assim, a DRX fornece uma visão crucial sobre como a modificação química impacta a microestrutura do biofilme, oferecendo

caminhos para otimizações futuras na formulação de materiais biodegradáveis baseados em amido.

5.1.7. Análise térmica.

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para examinar a decomposição da amostra submetida a um processo contínuo de aquecimento, considerando as variações de massa em relação à temperatura, conforme observado no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Análise térmica do biofilme de amido etanol.



Fonte: Autor, 2023

A amostra de amido etanol (ET - OH), passou por ensaio térmico, gerando uma curva de perda de massa. Observou-se que a temperatura inicial de perda de massa para a amostra ET-OH ocorreu logo no início do processo, à temperatura ambiente. A perda inicial de massa geralmente está associada à presença de umidade nas amostras.

A amostra ET - OH apresentou uma perda de massa em dois estágios distintos, semelhante ao que é relatado na literatura para filmes à base de amido e etanol. No primeiro estágio, a amostra perdeu cerca de 10% de massa até aproximadamente 150 °C. No segundo estágio, a amostra teve um comportamento diferente, com perdas de massa variando de 75% a 85% até cerca de 350 °C.

Estudos indicam que, durante a segunda fase de decomposição térmica de biofilmes, a presença de Etanol na amostra contribui para aumentar a estabilidade do material. Isso resulta na necessidade de uma temperatura ligeiramente mais elevada para a decomposição, resultando em uma menor massa residual (García et al., 2009; Liu et al., 2009). Adicionalmente, conforme observado por Nascimento (2012), por volta de 300 °C, ocorre a degradação do amido,

resultando na eliminação de grupos de hidrogênio e na decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido.

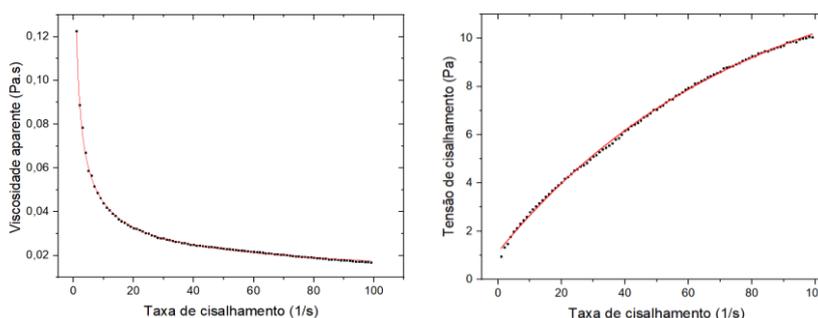
A análise térmica diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica experimental que mede as diferenças de calor absorvido ou liberado por uma amostra em relação a uma amostra de referência, à medida que ambas são aquecidas, resfriadas ou mantidas a uma temperatura constante. A DSC é amplamente utilizada para investigar as transições térmicas e as propriedades térmicas dos materiais.

O termograma apresentado no Gráfico 3 ilustra o primeiro aquecimento, a etapa de resfriamento e o segundo aquecimento da amostra. Para fins de análise, foi considerada exclusivamente a curva referente ao primeiro aquecimento, a fim de não interferir no histórico térmico da amostra. Durante a etapa de aquecimento, observam-se o pico endotérmico da amostra formulada, relacionados às temperaturas de fusão dos biofilmes. Essa temperatura está associada ao derretimento da fase cristalina dos biofilmes, ocorrendo durante a retrogradação do amido. A diminuição da temperatura de fusão indica uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas, acompanhada por uma diminuição do seu volume livre (Gutiérrez et al., 2018).

5.1.8. Viscosidade.

Por meio do estudo da viscosidade do fluido foi possível determinar o tipo de fluido, sendo esse considerado pseudoplástico, conforme observado no Gráfico 4.

Gráfico 4 - viscosidade aparente e tensão de cisalhamento.



Fonte: Autor, 2023.

É possível observar que os Fluidos pseudoplásticos são um tipo de fluido não-newtoniano, o que significa que sua viscosidade não é constante, mas varia com a taxa de cisalhamento. No caso dos fluidos pseudoplásticos, a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, conforme observado no Gráfico 4. Caracterizam-se por uma resposta

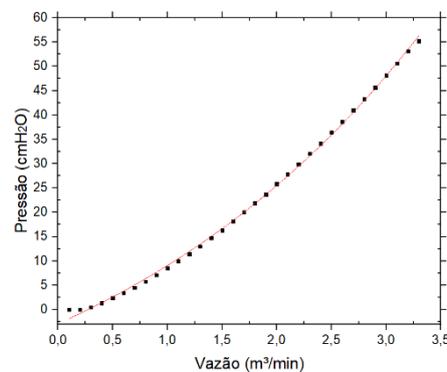
não linear ao estresse de cisalhamento. Quando uma força de cisalhamento é aplicada a esses fluidos, sua viscosidade aparente diminui, permitindo que eles fluam mais facilmente.

5.2. Leito fluidizado FBD 3.0.

5.2.1. Estudo fluidodinâmico com cargas diferentes sem ar de atomização.

As análises fluidodinâmicas com cargas de 600, 800, 1000 gramas, de sementes de pimenta do reino, foram realizadas sem ar de atomização, e podem ser observados conforme Gráfico 5 e para analisar a fluidodinâmica, empregaram-se três cargas distintas (600, 800 e 1000 g), Gráfico 6 e gráfico 7.

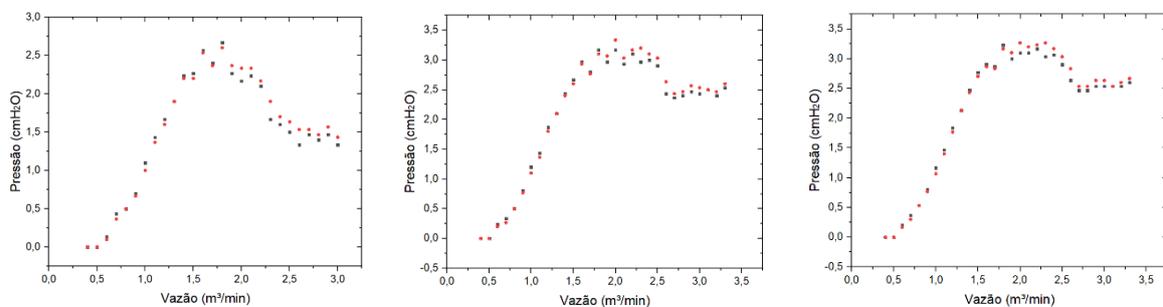
Gráfico 5 - Queda de pressão no leito vazio.



Fonte: Autor, 2023.

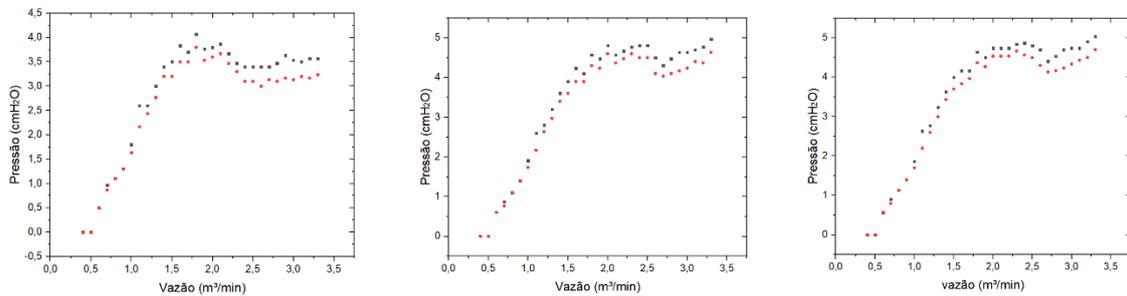
Os gráficos com os comportamentos fluidodinâmicos foram obtidos com o aumento e diminuição gradativo da vazão sendo tomados a cada momento a queda de pressão referentes à perda de carga no tubo de pitot e observada no painel de controle tendo as tomadas de pressão nos pontos da base do cone, com diâmetro interno de 4,87 cm, e no topo do leito, para a determinação da carga a ser utilizada no planejamento dos experimentos.

Gráfico 6 - Diferentes cargas de partículas sem pressão de atomização com as massas de 600, 800 e 1000 g. com as cores vermelhas de ida e pretas de volta.



Fonte: Autor, 2023.

Gráfico 7 - Diferentes cargas de partículas com pressão de atomização com as massas de 600, 800 e 1000 g. com as cores vermelhas de ida e pretas de volta.



Fonte: Autor, 2023.

Durante as avaliações, a determinação da carga de trabalho ótima baseou-se na estabilidade contínua do regime fluidodinâmico. Entretanto, notou-se que todas as cargas exibiram um desempenho satisfatório, mantendo parâmetros fluidodinâmicos proporcionais às suas respectivas massas.

Os valores dos parâmetros fluidodinâmicos estão resumidos no Quadro 3, onde se nota um aumento na velocidade de mínima fluidização. Essa elevação é evidenciada pelos valores de 37,29; 38,32 e 39,66 cm/s, correspondentes às cargas de 600, 800 e 1000 g, respectivamente. Esse padrão foi observado em todos os parâmetros, indicando que a carga exerce uma influência direta sobre os aspectos fluidodinâmicos. Tal comportamento foi também identificado por Santana (2016) ao avaliar o recobrimento de sementes de linhaça e a fluidodinâmica diante do aumento de carga dessas partículas.

Quadro 3 - Valores dos parâmetros fluidodinâmicos para diferentes cargas

Carga (g)	U_{mj} (cm/s)	ΔP_{mj} (cmH ₂ O)	ΔP_{je} (cmH ₂ O)	ΔP_{max} (cmH ₂ O)	$\Delta \varepsilon_{mj}$ (adm)	ΔH_{mj} (cm)	E (%)
600	37,29	2,56	2,57	3,36	0,968	10,64	2,83
800	38,32	2,37	2,71	3,54	0,972	11,24	0,87
1000	39,66	2,27	2,90	3,80	0,975	12,04	0,083

Fonte: Autor, 2023.

Ao examinar o desempenho do parâmetro de expansão do leito, o qual está intrinsecamente ligado ao aumento do leito de partículas durante a fluidodinâmica, especialmente em relação à altura mínima durante a fluidização, notou-se que o acréscimo na carga de sementes influenciou diretamente na expansão do leito. Este fenômeno parece ter

ocorrido devido à resistência mais pronunciada que o leito ofereceu à passagem do ar, resultando em uma redução na expansão conforme a carga de sementes aumentava. Quanto à porosidade do leito de partículas na condição de mínimo jorro, observou-se um comportamento inverso em comparação com a expansão. Esse fenômeno pode ser atribuído à necessidade de aumentar a velocidade do ar de entrada para manter a fluidodinâmica do leito a cada incremento na carga, resultando em uma maior fração de vazios no leito.

5.2.2. Cartas de controle.

As cartas de controle do processo de recobrimento da pimenta do reino, foram realizadas com os resultados plotados em gráficos gerados pelo equipamento do leito de jorro FBD 3.0. tendo como resultados diversos pontos coletados no processo em tempos de um segundo em um segundo. Os dados do comportamento da vazão e da pressão foram analisados de acordo com os limites superiores de controle, e limites inferiores de controle conforme cada vazão de ar estipulada no planejamento experimental, exemplificado nos Gráficos que seguem:

Gráfico 3 - Carta de controle X – barra da vazão de ar do soprador 2,1 m³/min e amplitude da vazão de ar do soprador 2,1 m³/min.

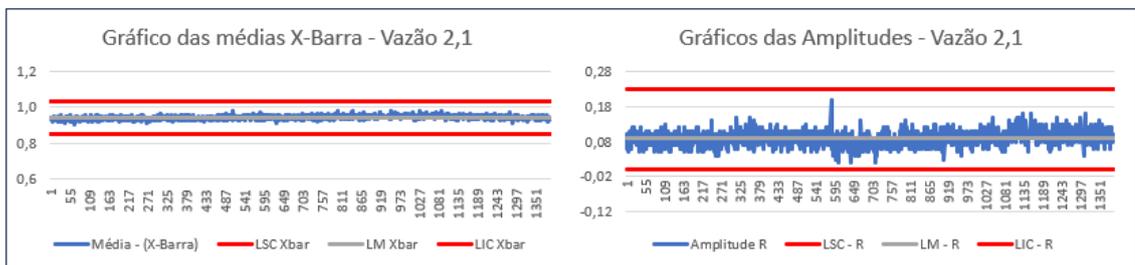
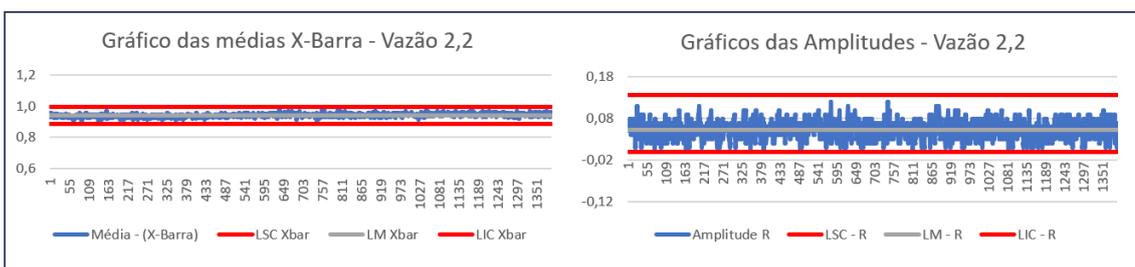


Gráfico 4 - Carta de controle X – barra da vazão de ar do soprador 2,2 m³/min e amplitude da vazão de ar do soprador 2,2 m³/min.



Fonte: Autor, 2023.

Gráfico 5 - Carta de controle X – barra da vazão de ar do soprador 2,3 m³/min e amplitude da vazão de ar do soprador 2,3 m³/min.

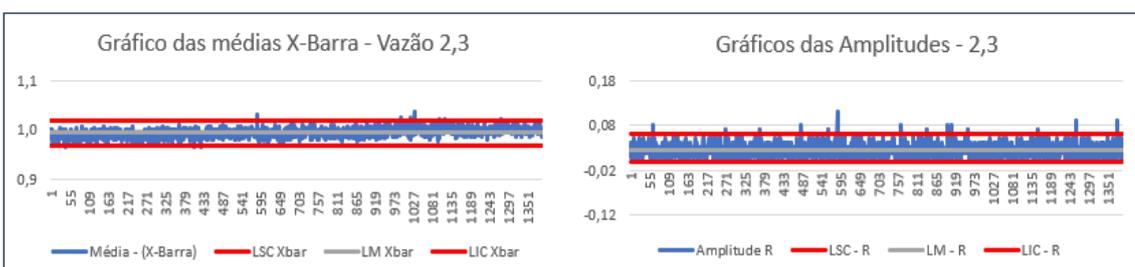
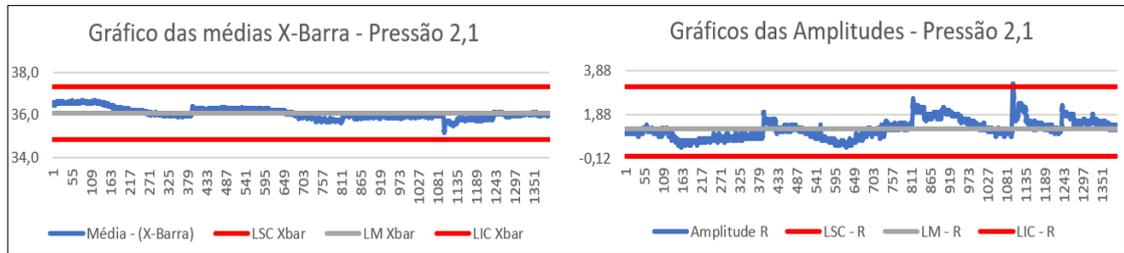
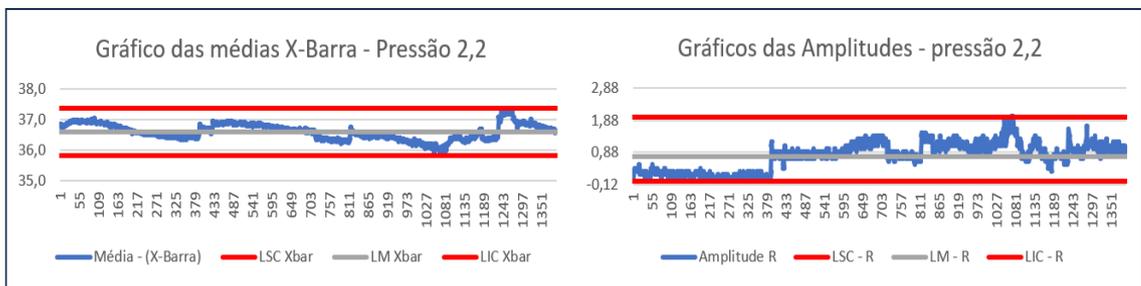


Gráfico 6 - Carta de controle X – barra da pressão interna com vazão 2,1 m³/min e de amplitude da pressão interna com vazão 2,1 m³/min.



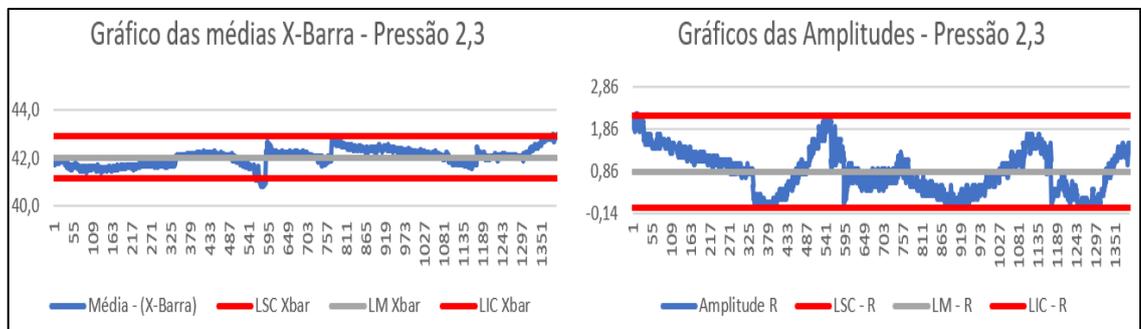
Fonte: Autor, 2023.

Gráfico 7 - Carta de controle X – barra da pressão interna com vazão 2,2 m³/min e de amplitude da pressão interna com vazão 2,2 m³/min.



Fonte: Autor, 2023.

Gráfico 8 - Carta de controle X – barra da pressão interna com vazão 2,3 m³/min e da pressão interna com vazão 2,3 m³/min.



Fonte: Autor, 2023.

É possível observar nos gráficos X-barra e nos de controle de amplitude, que os 1393 pontos de amostragem dos ensaios de fluidização com pimenta do reino, estão todos dentro dos limites de controle de processo, respeitando as médias e os desvios padrões que foram estipulados dentro do espaço amostral. O gráfico X-barra e o de controle de amplitude, totalizaram 8 e 14 pontos fora dos limites de controle, respectivamente. Porém todos os pontos se distribuem aleatoriamente em torno da média e do desvio padrão, conforme observado. Esses pontos representam aproximadamente 99,42% e 99% dentro dos limites de controle.

5.2.3. Resultados experimental do processo de recobrimento da pimenta do reino em leito de jorro.

Para o estudo do recobrimento da pimenta do reino em leito de jorro utilizou-se o planejamento de Box-Behnken (1960), totalizando 15 corridas experimentais. A matriz de experimento, especificada na Tabela 6, mostra as corridas na ordem padronizada e a ordem aleatória de execução, os níveis das variáveis de entrada nas formas codificada e original, além dos valores experimentais das variáveis de resposta: atividade de água (AW) e teor de umidade (UMD). Verifica-se na Tabela 6 que os valores mínimo e máximo das respostas foram: 0,18 e 0,54 para a atividade de água e 5,24 e 10,17 para o teor de umidade, obtidos experimentalmente nas corridas 04 e 10 e nas corridas 02 e 10, respectivamente.

Tabela 6 - Delineamento Fatorial de Box-Behnken na forma padronizada, as variáveis independentes originais e codificadas e as respostas atividade de água (AW) e umidade (UMD).

Corridas (Execução)	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Respostas	
	1	2	3	(T)	(VS)	(SP)	(AW)	(UMD)
01	-1	-1	0	60	10	2,2	0,27	7,30
02	+1	-1	0	80	10	2,2	0,21	5,24
03	-1	+1	0	60	20	2,2	0,45	8,25
04	+1	+1	0	80	20	2,2	0,18	5,98
05	-1	0	-1	60	15	2,1	0,37	7,91
06	+1	0	-1	80	15	2,1	0,46	8,22
07	-1	0	+1	60	15	2,3	0,41	7,31
08	+1	0	+1	80	15	2,3	0,26	6,99
09	0	-1	-1	70	10	2,1	0,26	6,02
10	0	+1	-1	70	20	2,1	0,54	10,17
11	0	-1	+1	70	10	2,3	0,25	7,09
12	0	+1	+1	70	20	2,3	0,31	6,61
13	0	0	0	70	15	2,2	0,25	6,08
14	0	0	0	70	15	2,2	0,25	6,61
15	0	0	0	70	15	2,2	0,25	6,44

Fonte: Autor, 2023.

Para a análise e interpretação dos dados, com base nas saídas do Software STATISTICA® 14.0, foi adotado um nível de significância de $\alpha = 0,05$ (confiança de 95%). Foi proposto um modelo polinomial completo de segunda ordem para o ajuste dos dados em ambas as respostas consideradas. O processo de análise e tratamento dos dados para atividade de água (AW) e uniformidade de umidade (UMD) envolve a quantificação dos efeitos das variáveis de entrada nas respostas, análise de regressão e cálculo dos coeficientes do modelo proposto. Além disso, a análise inclui a avaliação da qualidade desse modelo, a interpretação das superfícies de resposta e das curvas de nível, juntamente com a otimização experimental utilizando a função de desejabilidade global.

5.2.4. Efeito das variáveis de entrada na resposta AW.

Os efeitos, tanto individualmente quanto em interação binária, dentro do domínio experimental e com o nível de significância estabelecido, são avaliados por meio da estimativa dos efeitos (conforme apresentado na Tabela 11), da representação gráfica por meio do Diagrama de Pareto (ilustrado na Gráfico 9).

5.2.5. Efeitos principais, quadráticos e de interação e coeficientes do modelo proposto.

Os efeitos das variáveis isoladas e combinadas e os coeficientes de correlação do modelo proposto e seus respectivos erros padrão, para a resposta AW, são apresentados na Tabela 7.

Observa-se na Tabela 7 que somente os efeitos das variáveis de vazão de suspensão (X2) vazão do soprador (X3), na forma linear e quadrática, são estatisticamente significativos para a resposta AW, pois seus efeitos comparativos ao erro são maiores, em módulo.

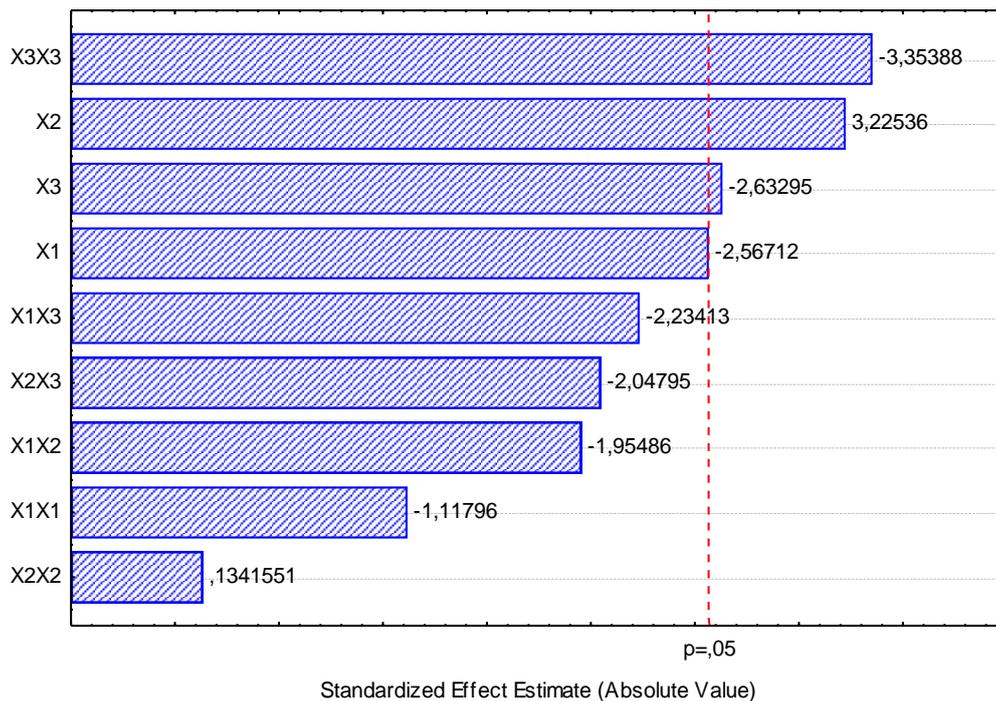
Tabela 7 - Estimativa dos efeitos para a variável de resposta AW.

Fator	Efeito + Erro padrão	Coefficiente + erro padrão
Média	0,33083 +/- 0,01550	0,330833 +/- 0,01550
Efeitos principais		
X1	-0,0975 +/- 0,03798	-0,04875 +/- 0,01899
X2	0,1225 +/- 0,03798	0,06125 +/- 0,01899
X3	-0,1000 +/- 0,03798	-0,05000 +/- 0,01899
Efeitos quadráticos		
X1 ²	-0,03125 +/- 0,02795	-0,015625 +/- 0,01397
X2 ²	0,00374 +/- 0,02795	0,001874 +/- 0,01397

X3 ²	-0,09375 +/- 0,02795	-0,046875 +/- 0,01397
Interação binária		
X1X2	-0,105 +/- 0,05371	-0,0525 +/- 0,02685
X1X3	-0,120 +/- 0,05371	-0,0600 +/- 0,02685
X2X3	-0,110 +/- 0,05371	-0,0550 +/- 0,02685

Fonte: Autor, 2023.

Gráfico 9 – Gráfico de barras ou Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta AW.



Fonte: Autor, 2023.

5.2.6. Análise de variância (ANOVA):

Para determinar a importância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta AW de maneira mais precisa, realizou-se uma análise de variância, conforme demonstrado na Tabela 8. Nela, pode-se observar os efeitos das variáveis iniciais da extração, os quais são avaliados com base na estatística F (de Fisher) e no valor de p (probabilidade de significância ou nível descritivo).

O valor de p representa a probabilidade dos efeitos estimados das variáveis de entrada na resposta AW não serem considerados estatisticamente significativos. Observa-se também que somente a variável X1, nas formas linear e quadrática, e as interações X1X3 e X2X3

apresentam uma probabilidade superior a 5% (ou 0,05) de estarem dentro do limite de aceitação da hipótese nula (H_0).

Tabela 8 - Anova para resposta AW.

Fonte de variação	SQ	L	MQ	F	p
X1	0,019013	1	0,019013	6,59012	0,050210
X1 ²	0,003606	1	0,003606	1,24983	0,314402
X2	0,030013	1	0,030013	10,40295	0,023326
X2 ²	0,000052	1	0,000052	0,01800	0,898513
X3	0,020000	1	0,020000	6,93241	0,046368
X3 ²	0,032452	1	0,032452	11,24850	0,020243
X1X2	0,011025	1	0,011025	3,82149	0,107996
X1X3	0,014400	1	0,014400	4,99133	0,075771
X2X3	0,012100	1	0,012100	4,19411	0,095893
Erro puro	0,156173	5	0,019013	6,59012	0,050210
Total	0,019013	4	0,003606	1,24983	0,314402

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: estatística de Fisher; p: probabilidade de significância (nível descritivo). Fonte: Autor, 2023.

5.2.7. Modelo de segunda ordem proposto para a resposta AW.

Trata-se dos modelos polinomiais de segunda ordem, os quais representam a influência dos fatores estatisticamente significativos na resposta (também conhecido como modelo simplificado ou compacto), com base nos coeficientes de regressão e na análise de resíduos. Utilizando o método de mínimos quadrados através do software STATISTICA 14.0®, calculou-se os coeficientes de regressão para o modelo polinomial de segunda ordem da resposta AW (Equação 3), com base nas variáveis independentes codificadas estatisticamente. O coeficiente de determinação obtido foi $R^2 = 0,99963$, indicando que a equação de regressão (modelo proposto – Equação 3) é capaz de explicar cerca de 90,76% das variabilidades experimentais em torno da média.

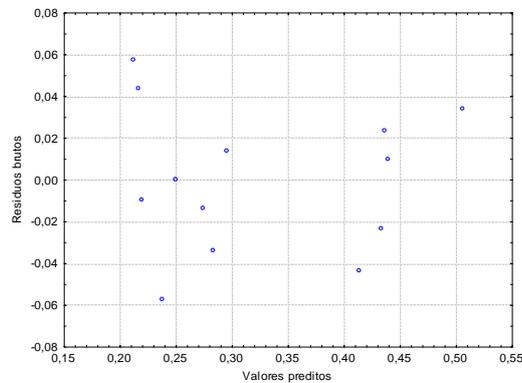
$$AW = 0,3308 + 0,0612X_2 - 0,05X_3 - 0,0468X_3^2 \quad (3)$$

5.2.8. Análise de resíduo.

A avaliação dos resíduos é conduzida com base no Gráfico 10. A observação dos resíduos indica níveis baixos, e a distribuição ao redor do zero exhibe um Comportamento

aleatório. Isso sugere que os resíduos são independentes dos valores previstos e que a variância pode ser considerada constante.

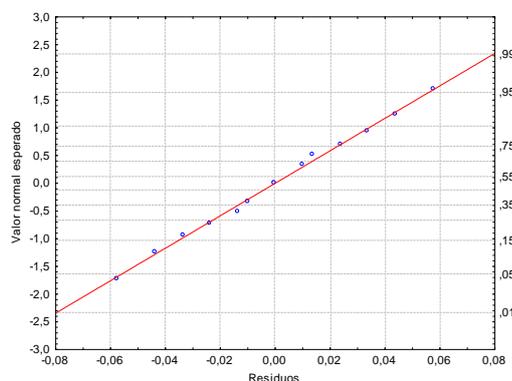
Gráfico 10 - Resíduos brutos versus valores previstos.



Fonte: Autor, 2023.

No gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Gráfico 11) nota-se que os pontos se encontram localizados ao longo de uma reta e muito próximos dela, indicando que os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição aproximadamente normal para a resposta AW.

Gráfico 11 - Resíduos versus valores esperados.

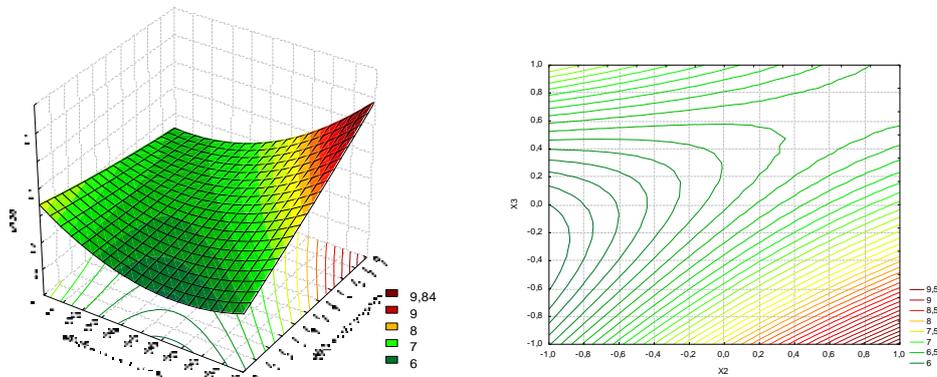


5.2.9. Análise de contornos.

A partir do modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais utilizando o software STATISTICA 14.0®, foram criadas a superfície de resposta para a Umidade (UMD) e as curvas de nível correspondentes, conforme mostrado na Figura 16, respectivamente, para X3 versus X2, com X1 mantido em 1. Ao observar a superfície de resposta na Figura 8, é possível notar que a umidade, representado no eixo z, atinge cerca de 9,84% quando a vazão de suspensão (X2) está no seu nível mais alto (+1) e a vazão do soprador (X3) possui o nível mais baixo (-1). E que umidade mínima, representada no eixo z, atinge cerca de 6,0% quando a vazão

de suspensão (X2) está no seu nível mais baixo (-1) e a vazão do soprador (X3) se encontra no intervalo de níveis codificados de [-1: +1].

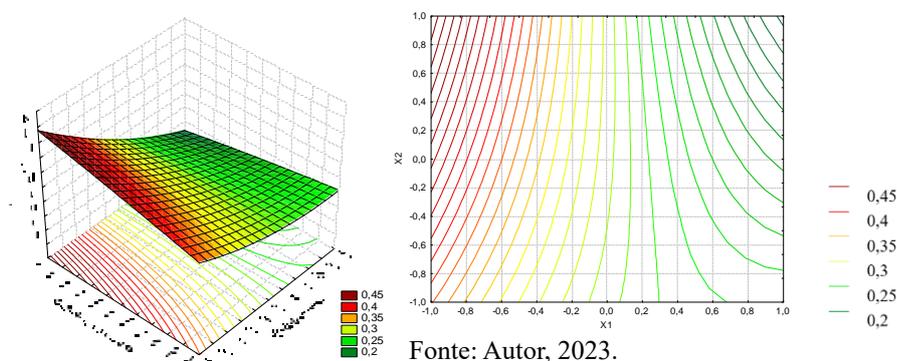
Figura 16 - Análise de superfície de resposta e contorno para resposta de umidade.



Fonte: Autor, 2023.

A partir do modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais utilizando o software STATISTICA 14.0®, foram criadas a superfície de resposta para a atividade de água (AW) e as curvas de nível correspondentes, conforme mostrado na Figura 17, respectivamente, para X2 versus X1, com X3 mantido em 1. Ao observar a superfície de resposta na Figura 17, é possível notar que a atividade de água máxima, representado no eixo z, atinge cerca de 0,45% quando a vazão de suspensão (X2) está no seu nível mais alto (+1) e o temperatura (X1) se encontra no intervalo de níveis codificados de [-0,4: -1]. E que a atividade de água mínima, representada no eixo z, atinge cerca de 0,20% quando a vazão de suspensão (X2) está no seu nível mais alto (+1) e o temperatura (X1) se encontra no intervalo de níveis codificados de [0,0: +1]

Figura 17 - Análise de superfície de resposta e contorno para resposta de AW.



Fonte: Autor, 2023.

A análise da desejabilidade global envolveu a avaliação por meio de uma grade composta por 30 pontos para cada uma das duas variáveis independentes. Em outras palavras,

os cálculos das respostas e suas respectivas desejabilidades foram realizados em 302 combinações de níveis para os fatores. No contexto da temperatura (T) - X1, da vazão de suspensão (VS) - X2 e da vazão do soprador (SP) - X3, foi estabelecido que $d_i = 1$, representando o valor máximo de umidade (UMD) e atividade de água (AW) obtidos no planejamento, a saber, 10,17% e 0,54%, respectivamente. A Tabela 13 detalha a alocação dos valores durante a otimização realizada.

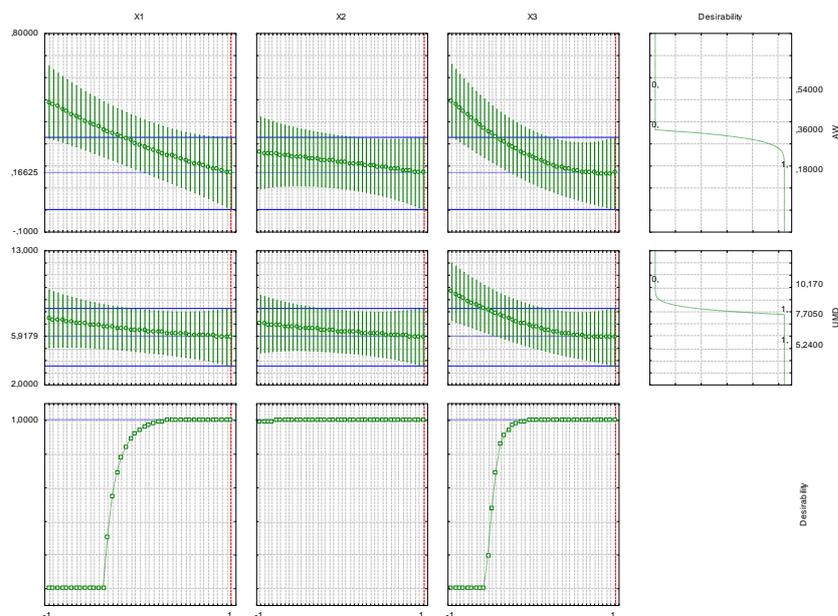
Tabela 9 – Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade.

Valor atribuído na otimização	Condições para as respostas*	
	AW	UMD (%)
Alto	0,54 (0)	10,170 (0)
Médio	0,36 (0)	7,705 (0)
Baixo	0,18 (1)	5,240 (1)

Fonte: Autor, 2023.

A representação gráfica da função desejabilidade para otimizar as respostas AW e UMD é apresentada na Figura 18. Nela, é evidente que a função desejabilidade atende de maneira altamente satisfatória aos critérios previamente definidos. Essa eficácia é respaldada pelo valor da desejabilidade global (D), que atinge 0,9999. Em outras palavras, a função é capaz de determinar níveis ideais para cada variável de entrada, resultando na maximização da perda de água durante o processo de recobrimento da pimenta do reino.

Figura 18 - representação gráfica da função desejabilidade para otimizar as respostas AW e UMD.



Fonte: Autor, 2023.

6. CONCLUSÃO.

Com base em suas propriedades físicas, as sementes foram categorizadas como pertencentes ao grupo D, conforme definido pela classificação de Geldart, indicando sua propensão à fluidização em um leito de jorro.

O ângulo de repouso dinâmico pode ser identificado como de boa fluidez a excelente fluidez. A suspensão definida para o trabalho foi elaborada a partir de Fécula de mandioca *in natura*, por gerar o biofilme mais adequado para a aplicação nas sementes de pimenta do reino. O estudo da viscosidade confirmou que o fluido analisado é pseudoplástico, um tipo de fluido não-newtoniano cuja viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

A observação por MEV, sugere que o processo de secagem pode causar alterações estruturais significativas nas sementes, impactando sua densidade e, possivelmente, suas propriedades germinativas. Além disso, a presença de espaços vazios no interior das sementes, como visto no corte transversal, pode afetar a estabilidade mecânica das sementes e sua capacidade de suportar armazenamento prolongado.

As interações moleculares entre o amido e o etanol são cruciais para determinar as propriedades físicas e químicas dos biofilmes formados. A formação de ligações de hidrogênio entre os grupos -OH do amido e do etanol sugere uma boa compatibilidade entre os dois componentes, o que pode resultar em biofilmes com maior flexibilidade e resistência mecânica. Além disso, a presença de água residual, pode influenciar a estabilidade e a biodegradabilidade dos biofilmes, promovendo a hidrólise das ligações poliméricas ao longo do tempo.

A análise termogravimétrica (TGA) revelou que a amostra de amido etanol (ET-OH) apresentou perda de massa em dois estágios distintos. A presença de etanol contribuiu para uma maior estabilidade térmica, resultando em uma temperatura de decomposição mais elevada e menor massa residual. A análise térmica diferencial (DSC) confirmou essas observações, mostrando um pico endotérmico durante o primeiro aquecimento, relacionado à fusão da fase cristalina dos biofilmes, com uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas.

As características do leito se mostraram satisfatória para a realização dos testes fluidodinâmicos para a aplicação do recobrimento das sementes de pimenta.

Embora os parâmetros fluidodinâmicos avaliados (ΔPM , ΔP_{je} , ΔP_{mje} Umj) tenham mostrado influência com o aumento da carga de partículas, o comportamento do desenvolvimento fluidodinâmico foi consistente, não afetando a dinâmica do leito de partículas.

As variáveis de entrada do processo, vazão da suspensão e vazão do soprador, apresentaram influência na execução das corridas experimentais.

De acordo com a estimativa da análise função desejabilidade para o processo de recobrimento fica evidente que a função desejabilidade atende de maneira altamente satisfatória aos critérios previamente definidos.

Com base nas atividades realizadas, foi constatada a viabilidade técnica de aplicar um revestimento biopolimérico em sementes de pimenta do reino por meio do processo de leito de jorro.

REFERÊNCIAS

- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**. Moscow: Mir, 1982.
- ARIENTE, R. A. et al. (2005). **Desenvolvimento e Caracterização de Farinhas de Mandioca para Aplicações Alimentícias**. São Paulo: Universidade de São Paulo. 95p
- BANGYEKAN, C. et al. (2006). "**Physicochemical and Functional Properties of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) Seed Oils**". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 86, no. 9, pp. 1463-1470. DOI: 10.1002/jsfa.2525.
- BARNES, H. A. (1989). "**Shear-Thinning ("Pseudoplastic") Fluids: A Review of Recent Developments**". *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 29, pp. 1-32.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. ; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas-SP: Editora da UNICAMP, 2001.
- BILIADERIS, C. G. (1992). **Structure and Functional Properties of Starch**. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Eds.). *Starch: Chemistry and Technology*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, pp. 187-247
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. (2007). **Transport Phenomena**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons. 905p.
- BOX, G. E .P.; HUNTER,W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building**. New York: Wiley, 1978.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. 2. ed., New Jersey: Wiley, 2005.
- BRASIL - IBGE. 2014. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Banco de dados.
- BRASIL - IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE**. Produção Agrícola Municipal.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 188p., 1992.
- BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística básica**. 7. ed. São Paulo: Saraiva, 2011.

CARUSO FRANCISCO, O. V. **Física Moderna** - Caruso e Oguri.pdf. 2a ed. [s.l.] Elsevier, 2006.

CARVALHO, C. W. (1997). **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Biodegradáveis para Embalagens Alimentícias**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 150p.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. (2008). **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications**. 2ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann. 536p.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. (1995). "**The Use of Starch-Based Films for Food Packaging**". *Journal of Food Science and Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 223-233. DOI: 10.1007/BF02728485.

DONHOWE, P. S.; FENNEMA, O. R. (1994). **Starch-Based Materials: Properties and Applications**. In: *Advances in Starch Technology*. New York: CRC Press. pp. 67-98

[Roger P Ellis](#), et all. **Produção de amido e uso industrial**; Science of food and agriculture, volume 77, edição 3. Pag. 289-311.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2005). **Cultivo e Manejo da Pimenta-do-Reino: Práticas Sustentáveis e Produtividade**. Brasília: EMBRAPA. 120p.

ECKERSLEY, S. T. e RUDIN, A. Mechanism of film formation from polymer latexes. *Journal of Coatings Technology*, v. 62, n. 780, p. 89-100, 1990.

FAMA, L., GERSCHENSON, L., & GOYANES, S. (2009). **Starch-ethyl cellulose composite films**.

FARIAS, E. J. et al. (2006). **Qualidade de Mandioca (Manihot esculenta Crantz) em Diferentes Condições de Armazenamento**. Brasília: EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 85p.

FOUST, A. S., *et.al.* **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro. LTC, 1982. p. 566-578

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L. Colonna P. **Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films**. *Journal of Cereal Science*, London, v.29, p.273-284, 1999.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. **Antiplasticisation and oxygen permeability of starchorbitol films**. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v.43, p.33-37, 2000.

GELDART, D., “**Types of Gas Fluidization**”, *Powder Technology*, v.7, pp. 285-292. 1973.

GELDART, D., **Gas fluidization technology**. John Wiley & sons, Inc. New York, 1986.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, B. (1993). **Edible Films and Coatings from Starch-Based Materials: Characteristics and Applications**. *Journal of Food Science*, vol. 58, no. 4, pp. 911-918. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1993.tb07246.x.

KHURI, A.I.; CORNELL, J.A. **Response surfaces: design and analyses**. New York: Marcel Dekker, 1987.

LAZIC, Z. R. **Design of experiments in chemical engineering: a practical guide**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

LIU, J. (2005). **Advanced Studies on Cassava Starch: Properties and Applications**. Beijing: Science Press. 215p.

LIVRO, **microscopia eletrônica de varredura, aplicações e preparo de amostras**. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDPUCRS

LOPEZ-RUBIO, A., FLANAGAN, B. M., GILBERT, E. P., & GIDLEY, M. J. (2008). **A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study**. *Biomacromolecules*, 9(3), 788-795

MALI, S.; GONZÁLEZ, J.; ROSELL, C. M. (2004a). **Properties of Starch-Based Films and Their Potential Applications**. *Journal of Food Science*, vol. 69, no. 2, pp. 167-176. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb09987.x.

MARTINS, G. Z. E OLIVEIRA, W. P. DE. **Utilização do leito de jorro para a aplicação de revestimento entérico em cápsulas gelatinosas duras**. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* [online]. 2003, vol.39, n.3.

MARTINS, R. D. A. **A Descoberta dos Raios X : O Primeiro Comunicado de Rontgen**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, n. 4, 1998.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**; 2ª edição, São Paulo: LTC, 2003.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Estatística aplicada à engenharia**; 2ª edição, São Paulo: LTC, 2004.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system**. Scanning Microscopy. v.11, 901-909, 1987.

NARDON, R. M. (2007). **Aspectos Nutricionais e Tecnológicos da Mandioca (Manihot esculenta Crantz)**. Brasília: EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 120p.

PARIKH, D. M. **Airflow in batch fluid-bed processing**. Pharmaceutical Technology, n. 15, v. 3, p. 100–110, 1991a.

PARIKH, D. M. **Layering in rotary fluid bed**: a unique process for the production of spherical pellets for controlled release. In: INTERPHEX - USA, 1991, New York. New York: Jacob Javits Convention Center, 1991b.

PARIKH, D. M.; BONCK, J. A.; MOGAVERO, M. **Batch fluid bed granulation**. In: PARIKH, D. M. (Ed.) The Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology. New York: Marcel Dekker, 1997.

RAVINDRAN, P. N.; et al. **Indian J. Arecanut Spices and Medicinal Plants**. v. 2, p. 71-78, 2000.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**: uma estratégia seqüencial de planejamentos. Campinas-SP: Casa do pão editora, 2005.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**; 2ª ed. Ed UNESP. São Paulo. Brasil. 2008.

SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. **Introdução à Difração De Raios X Em Cristais**, 2000. SEAB/DERAL - Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná / Departamento de Economia Rural. (2021). *Boletim de Indicadores da Mandioca: Análise da Produção e Mercado*. Curitiba: SEAB/DERAL. 45p

SETTLE F. A. **Handobook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Prentice Hall. New Jersey. USA.1997.

SOBRAL, P. J. A. (2000). **Estudo das Propriedades Físico-Químicas de Filmes de Amido e suas Aplicações em Embalagens**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 120p

SODRÉ, U. Transformada de Fourier. Material Complementar. Curso de Ciência da Computação. 2003.

SOUZA, A. S.; ANDRADE, J. B. (2000). **Aspectos Tecnológicos da Mandioca: Processamento e Aplicações**. Brasília: EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 90p.

Structure, barrier and mechanical properties. *Starch - Stärke*, 61(3-4), 184-193

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons. West Sussex. England. 2004.

TAYLOR, A. S.; HARMAN, W. P. (1990). **The Production and Utilization of Pepper (*Piper nigrum* L.) in Developing Countries**. London: International Pepper Community. 208p

TIPLER PAUL A., L. R. A. **Física Moderna**; 6ª ed. [s.l.] LTC, 2014.

VAN SOEST, P. J.; VLIEGENTHART, J. F. G. (1997). **Carbohydrates in Foods: Analysis and Processing**. New York: Marcel Dekker. 380p.

VAN SOEST, P. J.; VLIEGENTHART, J. F. G. (1997). **Carbohydrates in Foods: Analysis and Processing**. New York: Marcel Dekker. 380p.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H.; MOORE, L. A. (1996). **Carbohydrates in Foods: Analysis and Processing**. New York: Marcel Dekker. 380p.

ZOBEL, H. F. (1964). **The Structure and Function of Starch Granules**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 12, no. 4, pp. 323-334. DOI: 10.1021/jf60145a004.