

Aplicação de polieletrólitos sintéticos na clarificação do extrato aquoso de estévia

Élcio José Bunhak*, Elisabete Scolin Mendes, Nehemias Curvelo Pereira e Sílvio C. Costa

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: elciojb@deq.uem.br

RESUMO. O extrato das folhas de estévia são normalmente de cor escura, exigindo uma clarificação para que se apresente com aspecto aceitável frente aos consumidores de adoçantes. Dentre as técnicas utilizadas figura a decantação, a qual necessita, porém, de bons produtos para sua eficácia. No mercado estão disponíveis produtos flocculantes, tais como: NOVUSTMCE2666 (catiônico) e BETZDEARBORNTMF11 (aniônico), que utilizados em determinadas concentrações proporcionam resultados satisfatórios de decantação e conseqüente clarificação. O objetivo deste trabalho foi comparar através da percentagem de despigmentação (cor e turbidez) e velocidade de decantação, qual o melhor polímero. Utilizando-se um aparelho de Jar Test, fez-se testes variando-se a concentração do coagulante (sulfato de alumínio e dos polieletrólitos e variou-se também o pH em 8,0, 9,0 e 10,0 aplicando-se óxido de cálcio. A melhor condição foi conseguida utilizando o polieletrólito aniônico onde atingiu-se 97% para a percentagem de despigmentação (turbidez).

Palavras-chave: clarificação, estévia, decantação e percentagem de despigmentação.

ABSTRACT. Synthetic polyelectrolytes in the clarification of stevia aqueous extract. The extract of stevia leaves is usually dark which demands a clarification in order to be accepted by sweetener consumers. One of the using techniques is the decantation, which requires the use of effective products for best results. In the market, flocculant products are available, such as: NOVUSTM CE2666 (cationic) and BETZDEARBORNTMF11 (anionic). When these products are used at a certain level of concentration, satisfactory results of decantation and consequent clarification are provided. The aim of this paper was to compare the performance of the best polymers by removal percentage (color and turbidity) and by the decantation speed. A Jar Test device was used and the concentration of coagulant (aluminum sulfate) and of polyelectrolytes were varied, as well as pH at 8,0, 9,0 and 10,0. Calcium oxide was applied in this phase. The best condition was obtained when the anionic polyelectrolyte was used, reaching a turbidity removal of 97%.

Key words: clarification, stevia, decantation and removal percentage.

Introdução

As indústrias alimentícias e farmacêuticas usam tradicionalmente o açúcar como adoçante. Entretanto, tem aumentado a demanda por outros adoçantes em resposta à preferência e necessidades especiais (ex.: diabéticos e obesos) dos consumidores (Zhang *et al.*, 2000; Bondarev *et al.*, 2001).

A planta denominada *Stevia rebaudiana* (Bert.) Bertoni, possui em suas folhas glicosídeos adoçantes, como o esteviosídeo, rebaudiosídeos A, B, C, D, E e dulcosídeos A e B (Fernandes, 2001).

Segundo Pasquel *et al.* (2000), o esteviosídeo e o rebaudiosídeo são os glicosídeos mais abundantes nas folhas da estévia. e tiveram as propriedades físicas e sensoriais bem caracterizadas (Brandle *et al.*, 2002). Foram testados quanto à estabilidade em bebidas carbonatadas e verificou-se serem estáveis ao calor e pH. Notou-se que o rebaudiosídeo A estava sujeito à degradação em exposição longa a luz solar.

Em análises sensoriais realizadas com extrato de estévia encontrou-se que o esteviosídeo é de 110 a 270 vezes mais doce que a sacarose. Dentre os principais glicosídeos diterpênicos encontrados em estévia, o rebaudiosídeo A é o que apresenta os

melhores atributos sensoriais e físico-químicos para aplicação com edulcorante.

Os adoçantes de estévia são utilizados há muito tempo na América do Sul e a partir da década de 70 foram introduzidos no Japão, não havendo, até agora, nenhum relatório de efeitos adversos. Entretanto este assunto, a segurança de adoçantes de estévia, foi discutido e motivo de controvérsia durante vários anos. Segundo Brandle *et al.* (2002) e Bondarev *et al.* (2001), os adoçantes de estévia são seguros para consumo humano, pois, são não-tóxicos, não mutagênicos e de baixa caloria.

A maioria dos processos de extração e refino do extrato de estévia contendo os edulcorantes diterpênicos foram desenvolvidos e registrados pelos japoneses (Brandle, 2002).

O extrato cru da estévia possui cor escura necessitando de purificação, que pode ser feita através de membranas, zeólitas, sais inorgânicos e estes associados a polieletrólitos (Bunhak, 2002). Fuh e Chiang (1990) utilizaram três tipos de sais inorgânicos: (1) cloreto de alumínio (AlCl_3) ajustando o pH do extrato em 7,0-7,5 com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2); (2) hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em saturação, borbulhando com CO_2 para ajustar o pH em 10,0-10,5 e (3) sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ajustado para pH 7,0-7,5 com hidróxido de sódio (NaOH).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a clarificação pelo processo de decantação, proporcionado por agente coagulante, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e polieletrólitos disponíveis no mercado, BETZDEARBORNTMF11 (aniônico) e NOVUSTMCE2666 (catiônico).

Material e métodos

Materiais

O extrato aquoso utilizado foi obtido por infusão de folhas de estévia a 50°C, melhoradas geneticamente, pelo Núcleo de Estudos em Produtos Naturais (NEPRON), patenteada como Stevia UEM-320.

Os reagentes, todos de grau P. A., utilizados foram:

- óxido de cálcio (CaO), para o ajuste do pH;
- sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) para a coagulação;
- polieletrólitos comerciais: aniônico (BETZDEARBORNTMF11) e catiônico (NOVUSTMCE2666) para a floculação.

Os equipamentos utilizados nas análises das amostras foram: pHmetro Digimed modelo DM 20 (calibrado com soluções padrões de pH 4,0 e 7,0 à

25°C), espectrofotômetro HACH modelo DR/2010 e Jar Test Milan modelo JT-103.

Métodos

Nos testes de decantação realizados em aparelho Jar Test, utilizou-se o sobrenadante do extrato obtido quando do ajuste do pH em 8,0, 9,0 ou 10,0 com óxido de cálcio.

Neste sobrenadante foi aplicado o coagulante, sulfato de alumínio, nas concentrações de 7.500, 10.000 e 12.500 ppm. Em seguida, foi realizada a floculação com os polieletrólitos aniônico e catiônico, nas dosagens de 0,0, 2,5 e 5,0 ppm, sendo que na dosagem 0,0 o ensaio foi chamado de controle.

Os testes foram realizados verificando-se a influência do pH, concentração do coagulante, sulfato de alumínio e do polieletrólito aniônico e catiônico, pois os fenômenos da coagulação e floculação dependem da inter-relação, destes fatores (Costa, 1992).

Como as rotações do Jar Test são fatores importantes, foram mantidas em 112 s⁻¹ por 5 s para a coagulação, e nesta mesma rotação foi aplicado o polímero e mantido por 1 min. Em seguida, reduzia-se a rotação para 10 s⁻¹ e mantinha-se por 30 min, sendo desligado automaticamente para que ocorresse a decantação. Após 15 minutos de decantação (t), era feita a leitura da interface sólido/suspensão (Z) para a realização dos cálculos de velocidade de decantação (V) conforme a Equação 1.

$$V = \frac{Z}{t} \quad (1)$$

Em seguida, colhia-se amostras do extrato clarificado e procedia-se às leituras de absorbâncias em 420 (cor) e 670 nm (turbidez) e efetuava-se os cálculos de percentagem de despigmentação, conforme a Equação 2 (Fuh e Chiang, 1990).

$$\%D = \left[1 - \left(\frac{(Abs\lambda)_{depois}}{(Abs\lambda)_{antes}} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

Resultados e discussão

Os resultados apresentados são de remoção de cor (percentagem de despigmentação em 420 nm, %D₄₂₀), remoção de turbidez (percentagem de despigmentação em 670 nm, %D₆₇₀), e de velocidade de decantação em relação ao pH, utilizando sulfato de alumínio como coagulante nas concentrações de 7.500, 10.000 e 12.500 ppm e polieletrólito aniônico nas concentrações de 2,5 e 5,0 ppm.

Tratamento com polieletrólito aniônico

Conforme a Figura 1, observa-se que houve maior redução de cor em presença de 7.500 ppm de sulfato de alumínio e em pH 9,0. A presença de polieletrólito aniônico não promoveu aumento da remoção de cor nos extratos tratados. Os valores negativos significam que não ocorreu decantação e que provavelmente o sulfato de alumínio acrescentou cor ao extrato.

Observando-se a Figura 2, verifica-se que houve redução da turbidez nos níveis 9,0 e 10,0 de pH em presença de 12.500 ppm de sulfato de alumínio. Entretanto, o que mais nos chama a atenção são os

altos níveis de remoção de turbidez obtidas para 12.500 ppm em pH 10,0.

A Figura 3 mostra que as velocidades de decantação para os tratamentos foram observadas em presença do adjuvante de floculação (polieletrólitos) nos níveis de pH 9,0 e 10,0. O aumento da concentração de sulfato de alumínio de 7.500 para 10.000 ppm teve influência positiva sobre as velocidades de decantação nos tratamentos realizados em pH 9,0 e 10,0, quando comparadas com aquelas obtidas sob as mesmas condições, porém em presença de 7.500 ppm de sulfato de alumínio.

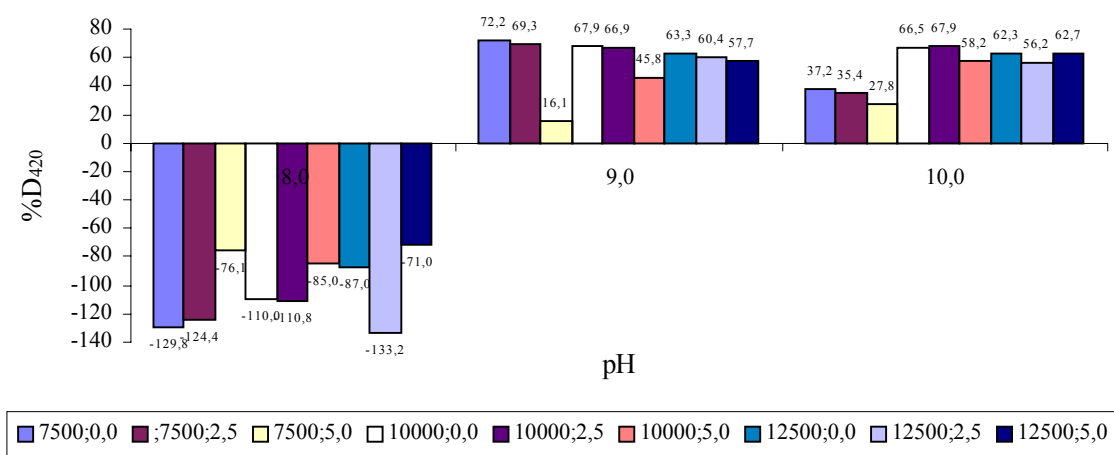


Figura 1. Remoção de cor em relação ao pH para polieletrólito aniônico

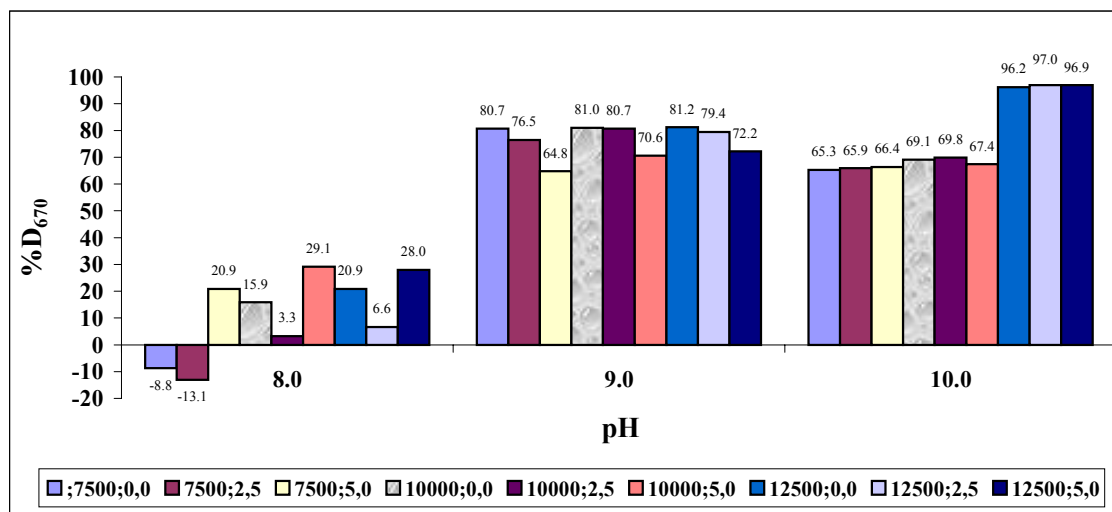


Figura 2. Remoção de turbidez em relação ao pH para polieletrólito aniônico

Neste experimento o aumento da velocidade de decantação para os níveis de pH 9,0 e 10,0 foi em função da concentração de polieletrólito, ou seja, a velocidade de decantação aumentou com o aumento da concentração do polieletrólito. Portanto, o polímero aniônico foi mais efetivo para as concentrações de 2,5 e 5,0 ppm, sob 12.500 ppm de sulfato de alumínio. O que se observa com clareza é que o aumento da concentração de sulfato de alumínio promove um aumento na velocidade de decantação sob os níveis de pH 9,0.

Observa-se, para este conjunto de experimentos realizados com o polieletrólito aniônico em três níveis de pH e em presença de sulfato de alumínio variando entre 7.500 e 12.500 ppm, que a percentagem de despigmentação foi melhor nos níveis mais elevados de pH 9,0 e 10,0, e que as velocidades de decantação mais elevadas foram obtidas em pH 9,0, para todos os níveis de coagulante testados. Os valores zero são pela inexistência de decantação.

Tratamento com polieletrólito catiônico

A fim de verificarmos se o sinal das cargas melhora os parâmetros de despigmentação para os níveis de pH 8,0, 9,0 e 10,0 e concentração de sulfato entre 7.500 e 12.500 ppm, experimentos foram realizados com polieletrólito catiônico nas mesmas condições experimentais utilizadas para o polímero aniônico.

Através da Figura 4, observa-se que para o polieletrólito catiônico, nas três concentrações de

sulfato de alumínio utilizadas, a melhor percentagem de despigmentação (%D₄₂₀) ocorreu ao nível de pH 10,0. Sendo verificado um discreto aumento do nível de despigmentação em função do aumento da concentração do polímero catiônico e na presença de 7.500 ppm de sulfato de alumínio.

Na Figura 5, valores mais elevados de remoção de turbidez foram observados para os níveis mais altos de pH 9,0 e 10,0, tanto na ausência como na presença de polímero catiônico, sendo o melhor com a concentração de 10.000 ppm de coagulante e 5ppm de polieletrólito.

Observa-se, pela Figura 6, que para todas as concentrações de polímero catiônico testadas (2,5 e 5,0 ppm) e também para o controle, no qual não se adicionou o polímero catiônico, as maiores velocidades de decantação foram observadas ao nível de pH 9,0, sendo que neste experimento a velocidade apresentou tendência de crescimento com o aumento da concentração do polímero catiônico.

Estes experimentos realizados em presença de polímero catiônico, sob diferentes níveis de pH e de concentração de sulfato de alumínio, ratificaram os resultados obtidos para os polímeros aniônicos. Esses resultados de velocidades mais elevadas em pH 9,0 nos levam a concluir que o nível de pH do meio exerce papel preponderante em relação à velocidade de decantação; porém, demonstram, também, que nem sempre as condições que promovem as taxas mais rápidas de decantação resultam nos melhores níveis de despigmentação.

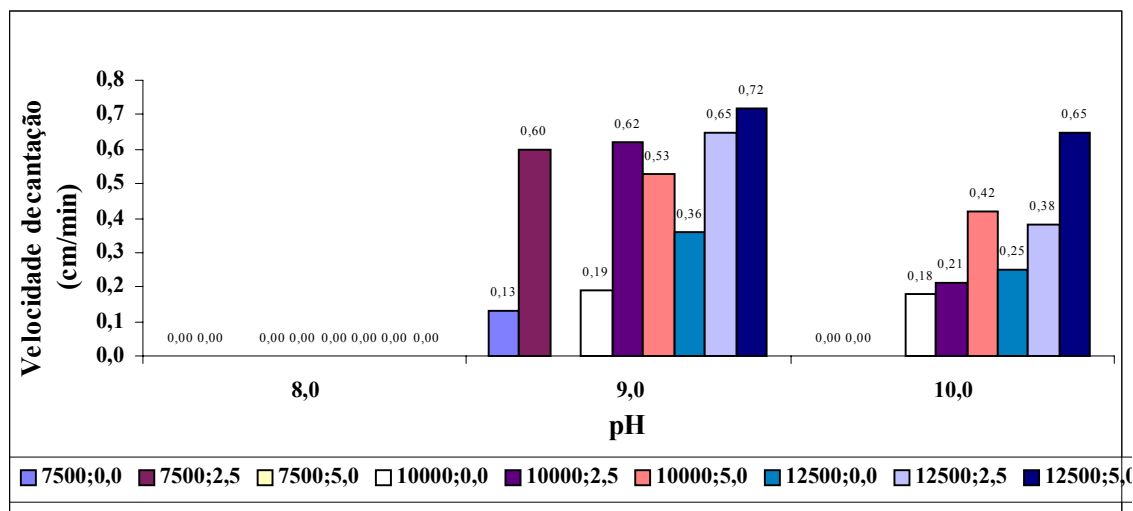


Figura 3. Velocidade de decantação em relação ao pH para polieletrólito aniônico

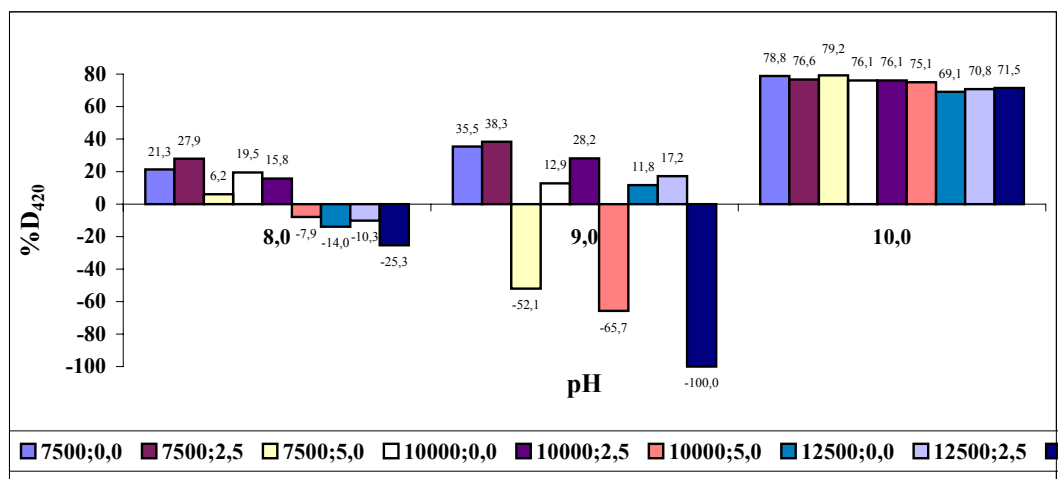


Figura 4. Remoção de cor em relação ao pH para polieletrólito catiônico

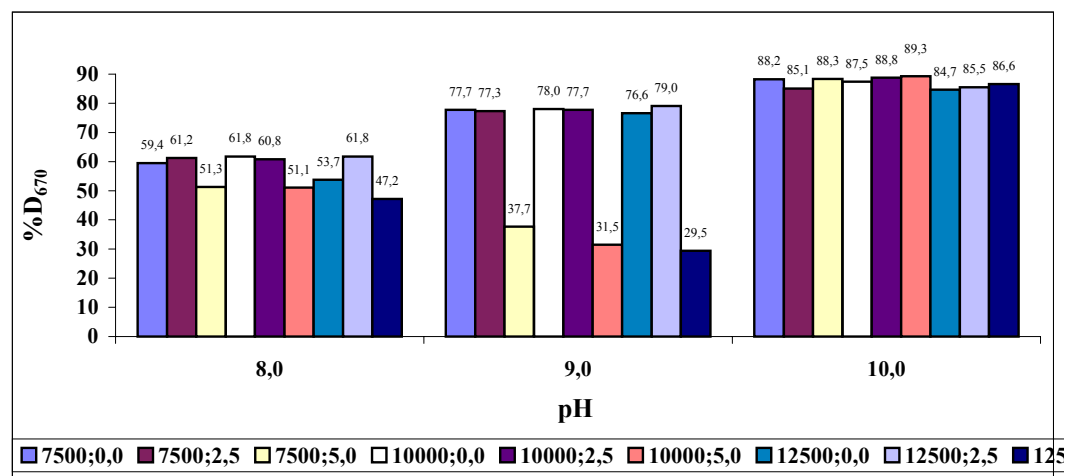


Figura 5. Remoção de turbidez em relação ao pH para polieletrólito catiônico

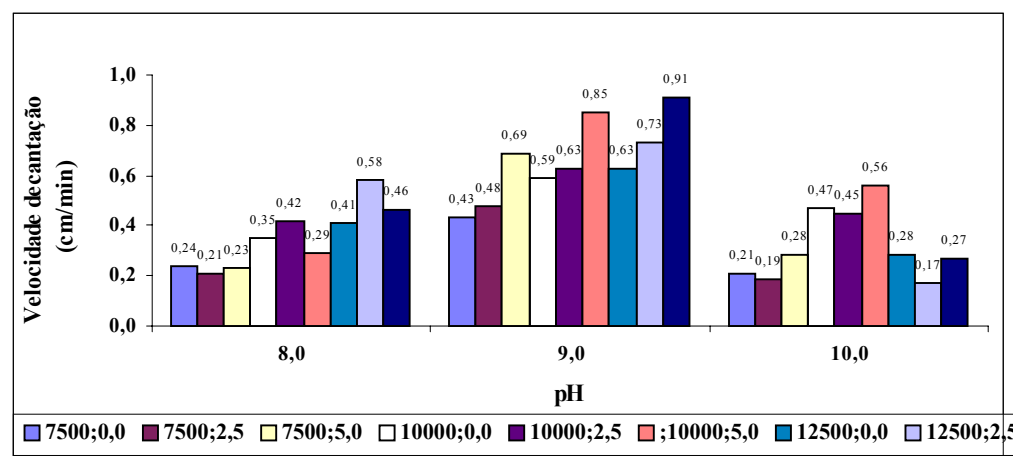


Figura 6. Velocidade de decantação em relação ao pH para polieletrólito catiônico

Conclusão

Quando se avalia a remoção de cor, percentagem de despigmentação em 420 nm, o que se observa é que o resultado mais elevado foi obtido na concentração de 7.500 ppm de sulfato de alumínio, 5ppm do adjuvante de floculação catiônico e no nível de pH 10,0 (79,2%).

Para a percentagem de despigmentação em 670 nm, ou seja, turbidez, são necessárias dosagens de 10.000 a 12.500 ppm de coagulante, pH 10,0, e o melhor efeito é obtido com a dosagem 2,5 ppm do polímero aniônico (97%).

As maiores velocidades de decantação foram obtidas em pH 9,0, 12.500 ppm de coagulante e 5 ppm do polímero, sendo que para o aniônico foi 0,72 cm/min e para o catiônico 0,91 cm/min.

Referências

- BONDAREV, N. *et al.* Peculiarities of diterpenoid steviol glycoside production in vitro cultures of *Stevia rebaudiana* Bertoni. *Plant Sci.*, Shannon, v.161, p. 155-163, 2001.
- BRANDLE, J.E. *et al.* *Stevia rebaudiana*, its biological, chemical and agricultural properties, 2002. Disponível em: <<http://res2.agr.ca/london/pmrc/english/faq/menu.html>>. Acesso em 17 dez. 2002.
- BUNHAK, E.J. *Decantação do extrato aquoso de Stevia rebaudiana* (Bert.) Bertoni: Avaliação do comportamento de agentes floculantes. 2002. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.
- COSTA, R.H.C. *Estudo do uso de polímeros naturais como auxiliares de floculação com base no diagrama de coagulação do sulfato de alumínio*. 1992. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- FERNANDES, L. M. *Processos de purificação de adoçantes de Stevia - Estudo de caso Projeto Stevia/UEM*. 2001. Monografia (Exame de Qualificação - Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.
- FUH, W.S.; CHIANG, B.H. Purification of stevioside by membrane and ion exchange Process. *J. Food Sci.*, Chicago, v. 55, n. 5, p. 1454-1457, 1990.
- PASQUEL, A. *et al.* Extraction of stevia glycosides with CO₂ + water, CO₂ + ethanol, and CO₂ + water + ethanol. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, v. 17, n. 3, p.271-282, 2000.
- ZHANG, S.Q. *et al.* Membrane-based separation scheme goes processing sweeteners from stevia leaves. *Food Res. Int.*, São Paulo, n.33, p.617-620, 2000.

Received on September 20, 2002.

Accepted on November 22, 2002.