



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA NA
SECAGEM EM LEITO FIXO VISANDO O APROVEITAMENTO DE
RESÍDUO DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* DC)**

DIOGO ITALO SEGALEN DA SILVA

Uberlândia - MG

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA NA
SECAGEM EM LEITO FIXO VISANDO O APROVEITAMENTO DE
RESÍDUO DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* DC)**

Diogo Italo Segalen da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza
Barrozo

Tese de doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Uberlândia como parte dos
requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Engenharia
Química.

Uberlândia - MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586e
2015 Silva, Diogo Italo Segalen da, 1985-
 Estudo da transferência de calor e massa na secagem em leito fixo
 visando o aproveitamento de resíduo de acerola (*Malpighia emarginata*
 DC) / Diogo Italo Segalen da Silva. - 2015.
 250 f. : il.

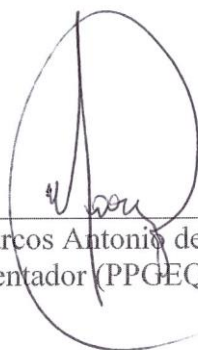
 Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Inclui bibliografia.

 1. Engenharia química - Teses. 2. Secagem - Teses. 3. Compostos
 bioativos - Teses. 4. Acerola - Teses. I. Barrozo, Marcos Antonio de
 Souza. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
 Graduação em Engenharia Química. III. Título.


CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2015.

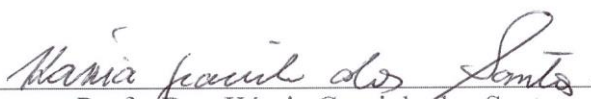
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
Orientador (PPGEQ/UFU)



Profa. Dra. Sandra Helena Vieira de Carvalho
CTEC/UFAL



Profa. Dra. Kássia Graciele dos Santos
ICTE/UFTM



Dra. Glaucia de Fatima Moreira Vieira e Souza
UFU



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
PPGEQ/UFU

DEDICATÓRIA

A Deus.

Ao meu pai José Aguinaldo (em memória)
e a minha mãe Jelva Segalen dedico este trabalho
pelo apoio que me foi concedido durante todas as
etapas de minha vida.

Ao meu filho, Thálisson Matheus.

Aos meus irmãos, em especial a Itala Fábia.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

Josué 1:9

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é 'muito' para ser insignificante.”

Augusto Branco

“Se quiser triunfar na vida faça da perseverança a sua melhor amiga, da experiência o seu conselheiro, da prudência o seu irmão mais velho e da esperança o seu anjo da guarda.”

Joseph Addison

AGRADECIMENTOS

Ao término desta tese de doutorado percebo que o êxito da mesma não seria possível sem o apoio e a ajuda inquestionável de uma equipe, pois ele é o resultado da dedicação de pessoas que se prontificaram a desenvolvê-lo, engrandecendo-o e tornando-o um trabalho imprescindível para a pesquisa atual. Dentro desta equipe gostaria de agradecer nominalmente a algumas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão do mesmo.

Primeiramente a Deus pela iluminação, por estar sempre ao meu lado, pela sua força inquestionável e por ser inspiração em minha vida guiando-me sempre para o melhor caminho a ser trilhado. Obrigado Senhor pela tua força.

Aos meus pais, José Aguinaldo da Silva (em memória) e Jelva Marcia Segalen, por todo o apoio concedido durante o curso, pela integridade concedida durante a minha formação, pela força inquestionável e disponibilidade sempre. Aos meus irmãos pela torcida, em especial a Ítala por todo o apoio. Amo cada um de vocês.

A você, Ricardo, que me incentivou e me motivou a não desistir e ir até o fim. Obrigado pelo carinho e pelos momentos divididos. Uma pessoa que sempre estará em meu coração por me ensinar e me ajudar muito.

Ao professor Dr. Marcos Barrozo, pela orientação, apoio, incentivo e força. Sem esses atributos este trabalho não teria sido desenvolvido.

Aos membros da banca por todas as contribuições concedidas. Agradeço o tempo precioso de cada um destinado para contribuir para melhorar este trabalho.

Ao PPGEQ/UFU pela oportunidade de desenvolver este projeto, bem como a formação concedida nesses quatro anos. À secretaria do PPGEQ/UFU em nome da servidora Cecília que sempre foi muito solícita em todos os momentos que precisei. Obrigado e sucesso a todos. Às técnicas que em muito contribuíram para a execução desse trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia na pessoa da técnica Franciele.

Ao IFMT – *Campus* Rondonópolis (direção, PROPES e reitoria) por ter autorizado o meu afastamento para a conclusão do doutorado.

À UFMS pela parceria firmada nas análises químicas na pessoa do Prof. Dr. Walmir Garcez e da Profa. Dra. Maria Camargo. A contribuição valiosa de vocês tornou o trabalho mais completo.

Ao Prof. Mestre Diego Carneiro (IFMT – *Campus Rondonópolis*) pela parceria na obtenção do produto final, obrigado pela sua amizade.

À Profa. Dra. Janaina Bortoluzzi, Profa. Mestra Jailma Santos e ao químico Filipi Lins pela obtenção dos dados de CG-EM e ao Grupo de Catálise e Reatividade (GCAR) da Universidade Federal de Alagoas.

Ao CNPq, à CAPES, à FAPEMIG e à FAPEMAT pelo apoio financeiro concedido durante o curso.

Aos alunos de iniciação científica: Carolina (hoje engenheira), Vanessa, Geraldo (hoje mestrando), Lorena, Fernanda, Paolla, Gregori, Gabriela, Mariana e Beatriz. Com vocês aprendi a ser líder, aprendi a calar, aprendi a falar, aprendi a entender, a reconhecer os meus erros, enfim, vocês me ensinaram muito, além de auxiliar em todos os árduos momentos no decorrer desses quatro anos. Sucesso!

Aos meus amigos de laboratório desde o início do curso: Prof. Dr. Ricardo Correa, Profa. Dra. Beatriz, Profa. Dra. Kássia Santos, Profa. Dra. Gláucia Souza, Prof. Dr. Jânio, Dra. Alexandra, Dra. Mariana, aos mestres Priscila, Suellen, Angélica, Irineu e Dyrney. Muito obrigado a todos vocês pelos dias compartilhados, pelas conversas e aprendizados.

Aos meus amigos desde a graduação Dr. Leandro, Dra. Livia, aos mestres Jailma, Monique, Paulo e Pedro, engenheiros Amanda e Alysson; pelos bons e preciosos desabafos realizados, as aflições divididas, enfim, considero cada um de vocês os irmãos que a vida me deu a oportunidade de escolher.

A minha amiga e irmã Sandra Rocha pelo companheirismo e por todos os momentos divididos em uma amizade que já é bem consolidada e que, com a graça de Deus, sempre será parte de nossas vidas, pois cresci muito contigo e sempre lembrarei todas as palavras de incentivo. Amo com toda a simplicidade de meu coração.

Aos meus amigos desde a infância/adolescência: Ariana, Wellington, Julyanna Duarte, Alyson, Jussara, Lúcia, Emmanuel, Valéria, Juliana Marques e os demais; por sempre estarem ao meu lado me motivando e dando força em todos os momentos que precisei. Agradeço a Deus por Ele ter colocado vocês em meu caminho. Sinto falta de cada um de vocês em minha vida.

Aos meus amigos Gustavo (meu primeiro amigo em Uberlândia), Ediney, Rondinele e Laiane. Vocês tornaram tudo mais fácil com todos os momentos de descontração e de demonstração de carinho e amizade.

A todos os meus amigos do TLC. Vocês sempre torceram e rezaram muito por mim, muito obrigado por tudo.

Aos meus novos amigos de Rondonópolis - MT.

A todos que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho e não foram citados!

Muito obrigado!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – A PRODUÇÃO DE FRUTAS NO BRASIL E NO MUNDO	5
2.2 – ACEROLA.....	7
2.3 - INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO	9
2.4 – OS COMPOSTOS BIOATIVOS E A CAPACIDADE ANTIOXIDANTE	11
2.4.1 – Ácido Ascórbico	12
2.4.2 – Ácido Cítrico.....	14
2.4.3 – Ácido Málico	14
2.4.4 – Fenólicos	15
2.4.4.1 – Flavonoides.....	17
2.4.5 – Fitoesteróis.....	18
2.5 – A ATIVIDADE DE ÁGUA, A CONSERVAÇÃO DOS ALIMENTOS E AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	19
2.6 – PRINCIPAIS FORMAS DE CONSERVAÇÃO DOS RESÍDUOS DE FRUTAS.....	22
2.7 - SECAGEM EM LEITO FIXO EM CAMADA DELGADA	23
2.8 - SECAGEM EM LEITO FIXO EM CAMADA ESPESSA	26
2.8.1 - Modelo matemático para secagem de leito fixo em camada espessa.....	27
2.9 - PRINCIPAIS ESTUDOS DE SECAGEM DE RESÍDUO DE ACEROLA	36
2.10 – A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) APLICADA A FRUTAS E SEUS RESÍDUOS	39
2.11 – Tratamento de dados experimentais: considerações sobre a estimação de parâmetros em modelos não lineares	41
2.11.1 - Medidas de curvatura de Bates e Watts.....	42
2.11.1.1 - Medida de vício de Box	43
CAPÍTULO 3	45
CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ACEROLA, CINÉTICA DE SECAGEM E ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	45
3.1 - MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1.1 - Material.....	45
3.1.2 - Umidade	46
3.1.3 – Análises Físico-Químicas (compostos bioativos).....	46

3.1.3.1 - Determinação da acidez titulável total	47
3.1.3.2 - Teor de Ácido Ascórbico	47
3.1.3.3 – Teor de Fenólicos Totais	47
3.1.3.4 – Teor de Flavonoides Totais	47
3.1.4 - Cinzas	48
3.1.5 - Massa específica real	48
3.1.6 - Massa específica aparente	48
3.1.7 - Ângulo de repouso estático e dinâmico	48
3.1.8 – Metodologia da cinética de secagem em camada delgada do resíduo de acerola	50
3.1.8.1 – Procedimento experimental	51
3.1.8.2 - Tratamento Estatístico	52
3.1.9 – Metodologia de obtenção das isotermas de equilíbrio de dessorção do resíduo de acerola	52
3.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
3.2.1 – Resultados obtidos para a caracterização do resíduo de acerola (antes da secagem)	55
3.2.2 - Resultados obtidos da cinética de secagem em camada delgada do resíduo de acerola	57
3.2.3 - Resultados das isotermas de equilíbrio de dessorção do resíduo de acerola	60
CAPÍTULO 4	63
TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA NA SECAGEM DE RESÍDUO DE ACEROLA NO LEITO FIXO EM CAMADA ESPESSA	63
4.1 - METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS DESENVOLVIDAS	63
4.1.1 - Resíduo de acerola	65
4.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
4.1.3 - Procedimento experimental para a secagem do resíduo de acerola em camada espessa	66
4.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA DA SECAGEM DO RESÍDUO DE ACEROLA EM SECADOR DE LEITO FIXO EM CAMADA ESPESSA	68
4.3 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	73
4.3.1 - Taxa de secagem e distribuição de umidade do resíduo de acerola ao longo do leito	73
4.3.1.1 – Planejamento composto central ortogonal (PCC)	73
4.3.1.2 – Testes Adicionais	93
4.3.2 – Simulação numérica da transferência de calor e massa da secagem do resíduo de acerola em secador de leito fixo em camada espessa	96
4.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	101
CAPÍTULO 5	107
QUALIDADE DO RESÍDUO DE ACEROLA APÓS A SECAGEM	107
5.1 – METODOLOGIA DA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO RESÍDUO DE ACEROLA APÓS A SECAGEM E DA OBTENÇÃO DO PRODUTO FINAL COM O RESÍDUO DE ACEROLA SECO. ...	107
5.1.1 - Análises físico-químicas	107
5.1.2 – Análises Químicas	108
5.1.2.1 - Obtenção dos Extratos Brutos e Partição	109
5.1.2.2 - Identificação por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	109

5.1.2.3 - Identificação por Cromatografia CG-EM (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas)	110
5.1.3 – OBTENÇÃO DO PRODUTO FINAL	110
5.2 – RESULTADOS DA QUALIDADE DO RESÍDUO DE ACEROLA APÓS A SECAGEM E DO PRODUTO FINAL OBTIDO	113
5.2.1 – Resultados das análises físico-químicas	113
5.2.1.1 – Planejamento composto central ortogonal.....	113
5.2.1.2 – Testes adicionais.....	128
5.2.2 – Resultados das análises químicas	133
5.2.3 – Resultados do produto final	143
CAPÍTULO 6	149
CONCLUSÕES	149
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
APÊNDICE A	175
RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS AVALIADOS	175
APÊNDICE B.....	177
QUALIDADE DO RESÍDUO DE ACEROLA SECO (ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS) – SECAGEM EM CAMADA DELGADA.....	177
APÊNDICE C.....	183
SECAGEM EM CAMADA DELGADA DO RESÍDUO DE ABACAXI E QUALIDADE DO PRODUTO FINAL	183
APÊNDICE D	189
ROTINA EM FORTRAN	189
APÊNDICE D	207
DISTRIBUIÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NO TEMPO (PCC).....	207
APÊNDICE E.....	211
ROTINA EM MATLAB	211
ANEXO A	215
EQUAÇÕES AUXILIARES.....	215

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de secagem do secador de leito fixo em camadas.....	27
Figura 2.2 – Esquema da câmara de secagem em leito fixo.....	30
Figura 2.3 – Camada fina.....	31
Figura 2.4 – Esquema de monitoramento e controle do sistema de secagem (1 – soprador; válvula de controle de vazão; 3 – trocador de calor; 4 – câmara de secagem; 5 – anemômetro; 6 – termohigrômetro; 7, 8, 9, 10, 11 – termopar tipo K; 12 – sensor de temperatura ambiente, cód. LM35DT; 13 – placa de aquisição de dados; 14 – computador com software SCADADRYER e 15 – relé de estado sólido).....	37
Figura 2.5 – Aparato experimental disponível para os experimentos de secagem.....	38
Figura 3.1 – Resíduos do processamento da acerola.....	46
Figura 3.2 – Estrutura para medição do ângulo de repouso estático.....	49
Figura 3.3 – Estrutura para medição do ângulo de repouso dinâmico.....	49
Figura 3.4 – Esquema da unidade experimental.....	51
Figura 3.5 – Curvas de cinética de secagem em diferentes temperaturas (velocidade constante): $V=0,5$ m/s (A), $V=1,0$ m/s (B) e $V=1,5$ m/s (C).....	58
Figura 3.6 – Curvas de cinética de secagem em diferentes velocidades (temperatura constante): $T=40^{\circ}\text{C}$ (A), $T=50^{\circ}\text{C}$ (B) e $T=60^{\circ}\text{C}$ (C).....	59
Figura 3.7 – Isotermas de dessorção do resíduo de acerola comparadas com as respostas obtidas pela equação de Sigma-Copace para as diferentes temperaturas experimentais (A) 35°C , (B) 50°C , (C) 65°C e (D) 80°C	61
Figura 4.1 – Esquema da unidade experimental para estudo de secagem em leito fixo.....	64
Figura 4.2 – Amostrador tipo calador duplo.....	66
Figura 4.3 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 1 (A), 3 (B), 5 (C) e 7 (D) (tempo de secagem fixo e igual a 180 min).....	75
Figura 4.4 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 2 (A), 4 (B), 6 (C) e 8 (D) (tempo de secagem igual a 280 min).....	76
Figura 4.5 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 9 (A) e 10 (B) (tempo de secagem igual a 230 min).....	78
Figura 4.6 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 11 (A), 12 (B), 13 (C) e 14 (D).....	79
Figura 4.7 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 15 (A), 16 (B), 17 (C) e 18 (D) (tempo de secagem igual a 230 min).....	80

Figura 4.8 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 1, 2, 3 e 4).....	82
Figura 4.9 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 5, 6, 7 e 8).....	84
Figura 4.10 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para as diferentes posições axiais (Experimentos 9 e 10).....	85
Figura 4.11 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 11, 12, 13 e 14).....	86
Figura 4.12 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 15, 16, 17 e 18)....	87
Figura 4.13 - Distribuições de umidade adimensional resíduo de acerola na direção axial do leito ao final do experimento para: (A) 40°C; 0,2 e 0,6 m/s; 180 e 280 min (B) 80°C; 0,2 e 0,6 m/s; 180 e 280 min.....	88
Figura 4.14 - Distribuições de umidade adimensional resíduo de acerola na direção axial do leito ao final do experimento para: (A) 40 e 80°C; 0,2 e 0,6 m/s; 180 min (B) 40 e 80°C; 0,2 e 0,6 m/s; 280 min (C) 60°C; 0,12, 0,40 e 0,68 m/s; 159,3, 230 e 300,7 min e (D) 31,7, 60 e 88,3°C; 0,4 m/s; 230 min.....	89
Figura 4.15 - Superfícies de resposta para a previsão taxa de secagem do resíduo de acerola em função das variáveis estudadas.....	91
Figura 4.16 - Superfícies de resposta para o teor de umidade do resíduo de acerola em função das variáveis estudadas.....	92
Figura 4.17 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os experimentos de temperatura igual a 60°C: V=0,68 m/s e t=230 min (A), V=1,00 m/s e t=220 min (B) e V=1,30 m/s e t=140 min (C).....	93
Figura 4.18 – Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para as posições de retirada de amostras na direção axial do leito (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m) na temperatura de 60°C, nas velocidades iguais a 0,68, 1,00 e 1,30 m/s e nos tempos de secagem iguais a 230, 220 e 140 min, respectivamente.....	95
Figura 4.19 – Distribuição do adimensional de umidade final dos experimentos do resíduo de acerola nas diferentes posições axiais do leito.....	96
Figura 4.20 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 1).....	97
Figura 4.21 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 2).....	97
Figura 4.22 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 11).....	98

Figura 4.23 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 14).....	98
Figura 4.24 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 15).....	99
Figura 4.25 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 16).....	100
Figura 4.26 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 17).....	100
Figura 4.27 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 18).....	101
Figura 4.28 – Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola <i>in natura</i> (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=0,68\text{ m/s}$ e $t=230\text{ min}$ aumentada 30 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).....	102
Figura 4.29 – Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola <i>in natura</i> (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=0,68\text{ m/s}$ e $t=230\text{ min}$ aumentada 500 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).....	103
Figura 4.30 - Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola <i>in natura</i> (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=1,30\text{ m/s}$ e $t=140\text{ min}$ aumentada 30 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).....	104
Figura 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola <i>in natura</i> (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=1,30\text{ m/s}$ e $t=140\text{ min}$ aumentada 500 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).....	105
Figura 5.1 – Teste sensorial aplicado para a avaliação dos <i>cookies</i>	112
Figura 5.2 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.....	115
Figura 5.3 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.....	116
Figura 5.4 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.....	117
Figura 5.5 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.....	120
Figura 5.6 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.....	121

Figura 5.7 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.....	122
Figura 5.8 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.....	125
Figura 5.9 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.....	126
Figura 5.10 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.....	127
Figura 5.11 – Teores de ácido ascórbico (A), fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) obtidos para o resíduo de acerola seco nas condições de secagem: $V=1,0$ m/s, $T=60^{\circ}\text{C}$	129
Figura 5.12 – Teores de ácido ascórbico (A), fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) obtidos para o resíduo de acerola seco nas condições de secagem: $V=1,30$ m/s e $T=60^{\circ}\text{C}$	131
Figura 5.13 – Teores de ácido ascórbico (A), fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) obtidos para o resíduo de acerola seco na temperatura do ar de secagem fixa e igual a 60°C e nas condições de velocidade do ar de secagem iguais a 0,68 (PCC), 1,00 e 1,30 m/s; e nos respectivos tempos de secagem iguais a 230, 220 e 140 min.....	132
Figura 5.14 – Espectro ^1H do extrato da amostra <i>in natura</i>	134
Figura 5.15 – Espectro ^1H do extrato da amostra do Experimento 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$; $t=280$ min).....	134
Figura 5.16 – Espectro ^1H do extrato da amostra do Experimento 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$; $t=230$ min).....	134
Figura 5.17 – Espectros ^1H comparativos dos extratos das amostras <i>in natura</i> , do Experimento 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$; $t=280$ min) e do Experimento 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$; $t=230$ min).....	135
Figura 5.18 – Espectro de RMN de ^{13}C do extrato da amostra <i>in natura</i>	136
Figura 5.19 – Espectro de RMN de ^{13}C do extrato do Experimento 8.....	136
Figura 5.20 – Espectro de RMN de ^{13}C do extrato do Experimento 15.....	136
Figura 5.21 – Espectro ^{13}C comparativos dos extratos das amostras <i>in natura</i> , do Experimento 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$; $t=280$ min) e do Experimento 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$; $t=230$ min).....	137
Figura 5.22 – Espectro ^1H da fase hexânica da amostra <i>in natura</i>	137
Figura 5.23 – Espectro ^1H da fase hexânica do Experimento 8.....	138
Figura 5.24 – Estrutura dos esteroides: β -sitosterol e estigmasterol.....	138
Figura 5.25 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase hexânica da amostra <i>in natura</i>	139
Figura 5.26 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase hexânica do Experimento 8.....	139
Figura 5.27 – Espectrograma (CG-EM) da fase hexânica.....	140
Figura 5.28 – Estrutura química do Ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z).....	140
Figura 5.29 – Estrutura do ácido málico.....	141

Figura 5.30 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase acetato da amostra <i>in natura</i>	141
Figura 5.31 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase acetato do Experimento 8.....	142
Figura 5.32 – Experimento DEPT 135° da fase acetato da amostra <i>in natura</i>	142
Figura 5.33 – Produtos finais obtidos: <i>cookie</i> 50% (A) e <i>cookie</i> 25% (B).....	143
Figura 5.34 – Perfil dos consumidores submetidos à análise sensorial.....	143
Figura 5.35 – Distribuição percentual dos provadores quanto a aceitabilidade dos <i>cookies</i> elaborados com 50% e 25% de farinha de resíduo de acerola para os atributos avaliados.....	145
Figura B.1 – Efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de acidez total titulável do resíduo da acerola.....	178
Figura B.2 – Efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de ácido ascórbico do resíduo da acerola.....	179
Figura B.3 – Efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de compostos fenólicos totais do resíduo da acerola.....	179
Figura B.4 – Efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de flavonoides totais do resíduo da acerola.....	180
Figura B.5 – Efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem em relação à atividade antioxidante do resíduo de acerola.....	181
Figura C.1 – Curvas de cinética de secagem em diferentes temperaturas (velocidade constante): $V=1,0$ m/s (A) e $V=1,5$ m/s (B).....	184
Figura C.2 – Teor de ácido cítrico presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.....	185
Figura C.3 – Teor de ácido ascórbico presente no resíduo de abacaxi fresco e seco..	186
Figura C.4 – Teor de fenólicos presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.....	187
Figura C.5 – Teor de flavonoides presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.....	188
Figura D.1 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos 1 e 2).....	207
Figura D.2 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos de 3 a 8).....	208
Figura D.3 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos de 9 a 14).....	209
Figura D.4 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos de 15 a 18).....	210

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – <i>Ranking</i> mundial de produção de frutas.....	6
Tabela 2.2 – Equações de isothermas para determinação de umidade de equilíbrio (M_{eq}).....	22
Tabela 2.3 – Modelos de cinética de secagem.....	26
Tabela 3.1 – Níveis do planejamento experimental 3^2	50
Tabela 3.2 – Planejamento experimental 3^2 completo.....	50
Tabela 3.3 – Modelos de cinética de secagem avaliados.....	52
Tabela 3.4 – Umidade relativa das soluções salinas em função da temperatura.....	53
Tabela 3.5 - Equações de isothermas para determinação de umidade de equilíbrio (M_{eq}).....	54
Tabela 3.6 – Dados obtidos na caracterização do resíduo de acerola <i>in natura</i>	55
Tabela 3.7 – Parâmetros calculados pela equação de Overhults.....	57
Tabela 3.8 – Resultados de mínimos quadrados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de dessecção do resíduo de acerola.....	60
Tabela 4.1 – Varáveis originais e codificadas para o planejamento dos experimentos de secagem em leito fixo do resíduo de acerola.....	65
Tabela 4.2 - Condições experimentais.....	67
Tabela 4.3 – Taxas de secagem em pontos percentuais por hora (pp h ⁻¹) para as condições experimentais avaliadas nas diferentes posições axiais do leito do resíduo de acerola seco.....	73
Tabela 4.4 – Umidade final (bu) nas posições axiais do leito do resíduo de acerola seco em leito fixo em camada espessa.....	81
Tabela 5.1 – Planejamento Composto Central Ortogonal.....	108
Tabela 5.2 – Formulação dos <i>cookies</i>	111
Tabela 5.3 – Teores de ácido ascórbico (mg/100 g) do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).....	114
Tabela 5.4 – Teores de fenólicos totais (mg/100 g) do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).....	119
Tabela 5.5 – Teores de flavonoides totais (mg/100 g) do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).....	124

Tabela 5.6 – Condições experimentais utilizadas na temperatura fixa e igual a 60°C.....	129
Tabela 5.7 – Valores médios da aceitação em relação aos atributos sensoriais avaliados e avaliação média geral.....	144
Tabela A.1 - Valores obtidos das análises físico-químicas (teor de ácido cítrico, de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais) e dos teores de umidade para os diversos materiais avaliados.....	176
Tabela C.1 – Parâmetros obtidos pelo modelo de cinética avaliado.....	184
Tabela C.2 – Umidade (%) do resíduo de abacaxi antes e após a secagem.....	185

LISTA DE SÍMBOLOS

Abreviaturas

ad	Adimensional
AA	Teor de ácido ascórbico (mg de ácido ascórbico/100 g de amostra)
bs	Base seca
bu	Base úmida
CA	Teor de ácido cítrico (g de ácido cítrico/100 g de amostra)
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas
Exp.	Experimento
Eq.	Equação
Fig.	Figura/figuras
n	Parâmetro da Equação de Overhults
PCC	Planejamento composto central
RMN	Ressonância magnética nuclear
TPC	Teor de fenólicos totais (mg de ácido gálico/100 g de amostra)
TFC	Teor de flavonoides totais (mg de rutina/100 g de amostra)

Símbolos latinos

a	Área interfacial de transferência por unidade de volume do leite (m^{-1})
a, b, c, d, n	Parâmetros das equações (ad)
C_p	Calor específico a pressão constante ($\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
D_{ef}	Difusividade mássica efetiva ($\text{m}^2.\text{s}$)
dp	Diâmetro médio de Sauter da partícula (m)
F	Estatística de Fisher
f	Taxa de secagem por unidade de volume do leite ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
F	Vetor (px1) de primeiras derivadas de $f(X_i, \theta)$
G	Vazão mássica ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
H	Matriz (pxp) de segundas derivadas de $f(X_i, \theta)$
h	Coefficiente de transferência de calor ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
ha	Coefficiente volumétrico de transferência de calor sólido-fluido ($\text{J.m}^{-3}.\text{s}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)

k_f	Condutividade térmica do fluido ($\text{J.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
K	Constante de secagem (ad)
M	Umidade do sólido (massa de água por massa de sólido seco)
MR	Adimensional de umidade (ad)
Nu	Número de Nusselt $\left[\frac{hdp}{k_f} \right]$ (ad)
p	Graus de liberdade (ad)
P	Pressão do sistema ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)
P_{ab}	Pressão de vapor da água na temperatura do ar ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)
Pr	Número de Prandtl $\left[\frac{\mu C_{pf}}{k_f} \right]$ (ad)
P_{sat}	Pressão de saturação ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)
P_v	Pressão de vapor ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)
R	Taxa de secagem (pp h^{-1})
R^2	Coefficiente de determinação (ad)
Re	Número de Reynolds $\left[\frac{G_f dp}{\mu} \right]$ (ad)
R_p	Raio da partícula (m)
S	Área da seção transversal (m^2)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t	Tempo (s)
tr	Traço (ad)
UR	Umidade relativa (ad)
V	Velocidade superficial do fluido (m.s^{-1})
W	Umidade absoluta do ar (kg de água por kg de ar seco)
X_i	Variável independente ($i=1,2,\dots,n$)
y	Coordenada da direção de escoamento do fluido
z	Posição axial do leito (m)

Símbolos gregos

$\hat{\theta}$	Estimador de mínimos quadrados do parâmetro genérico θ
σ^2	Variância amostral
α	Nível de significância (ad)
ε	Porosidade do leito (ad)

λ	Calor latente de vaporização (J.kg^{-1})
μ	Viscosidade do fluido ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
ρ	Densidade (kg.m^{-3})
Φ	Esfericidade (ad)

Subscritos

0	Condição inicial
ar	Ar seco
eq	Equilíbrio
f	Fluido (ar)
i	Elemento de discretização
i+1	Elemento de discretização
l	Fase líquida da água
s	Sólido seco
v	Vapor de água

RESUMO

O aproveitamento de resíduos sólidos resulta na redução dos impactos ambientais. Do processamento da fruta de acerola estima-se que até 40% do que é enviado para a indústria é descartado na forma de resíduo, com rápida deterioração de alguns compostos orgânicos. A secagem é uma operação unitária capaz de reduzir o teor de umidade deste material, diminuindo a atividade microbiana e, conseqüentemente, aumentando o tempo de vida útil. Dentre os diversos tipos de secadores tem destaque o secador de leito fixo para a secagem de produtos alimentícios. Neste trabalho, foi realizada a caracterização do resíduo de acerola que mostrou que este possui compostos antioxidantes que viabilizam a secagem do mesmo. A secagem do resíduo de acerola foi realizada em camada delgada e observou-se que a velocidade e a temperatura do ar influenciaram no potencial de secagem sendo obtida uma equação da constante de cinética de secagem em função das variáveis estudadas. Foram determinadas também as isotermas de dessorção do resíduo de acerola nas temperaturas: 35, 50, 65 e 80°C através do método estático. A equação que melhor representou os dados experimentais foi a de Sigma-Copace. Realizou-se a secagem do resíduo de acerola em camada espessa e foi avaliada a influência da velocidade do ar, da temperatura do ar e do tempo de secagem no potencial de secagem, bem como no teor de compostos bioativos através de um Planejamento Composto Central Ortogonal. Foi realizada a modelagem dos dados obtidos experimentais da secagem de leito fixo em camada espessa. Por fim, foi realizada a análise química por ressonância magnética nuclear no intuito de identificar outros compostos químicos presentes no material estudado. A condição de secagem: $V=1,30$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=140$ min foi a que o resíduo ficou homogêneo em relação ao teor de umidade em todas as posições axiais amostradas e com um teor médio dos compostos bioativos avaliados. Observou-se também que os teores dos compostos bioativos foram superiores em algumas condições de secagem no resíduo de acerola seco, em relação aos teores obtidos para o resíduo de acerola *in natura*. Através das análises químicas foi possível identificar como compostos majoritários presentes no resíduo de acerola *in natura* e seco: o ácido málico, dois fitoesteróis (sisterol e β -sitosterol), ômega 6, açúcares e não foi encontrado nenhum composto anti-alimentar. Por fim, obteve-se um produto comercial (*cookie*) a base do resíduo de acerola seco com boa aceitabilidade observada a partir de uma análise

sensorial aplicada a 50 consumidores. Portanto, o aproveitamento do resíduo de acerola mostrou-se viável, pois o mesmo pode ser inserido na dieta alimentar na forma de subprodutos auxiliando na prevenção e no combate a doenças.

ABSTRACT

Nowadays the use of solid wastes is an issue which results in reducing environmental impacts. From acerola fruit processing is estimated that about 40% of the amount sent to industry is discarded as waste. Drying is a unit operation capable of reducing the humidity content of the material, reducing microbial activity, and thus increasing its lifetime in shelf. Among the various types of dryers has highlighted the fixed bed dryer for use in food products. In this work was performed the characterization of acerola waste, the results showed that the fruit possesses antioxidant compounds which enable its drying. With the drying of the acerola waste in thin layer it is possible to observe that the speed and the air temperature may significantly influence the potential drying. Was obtained an equation from drying kinetics as a function of the studied variables. Desorption isotherms of the acerola waste were performed in temperatures of 35, 50, 65 and 80°C through the static method. The Sigma-Copace model fitted better to the experimental data. It was carried out the drying of the acerola waste thick layer and evaluated the influence of air velocity, air temperature and drying time in the drying potential, as well as the content of bioactive compounds by using a orthogonal central composite design. Modeling the experimental data obtained from the fixed-bed drying was performed on thick layer. Finally, was performed the chemical analysis by nuclear magnetic resonance in order to identify other chemical compounds present in the material studied. The drying condition obtained allowed the homogeneity of the waste in relation to the moisture content in all axial positions sampled and with an average content of bioactive compounds evaluated. It was also observed that the levels of bioactive compounds were higher in some drying conditions at dried acerola waste, compared to the levels obtained for the acerola waste in natura. Through chemical analysis were identified as major compounds in acerola waste in natura and dry, the malic acid, two phytosterols, sugars and was not found any anti-feeding compound. Finally, we obtained a product based on the dry residue acerola observed good acceptance from a sensory analysis. Therefore, the use of acerola waste is feasible, and may be inserted in diet in the form of by-products assisting in the prevention and fight against diseases.

Capítulo 1

Introdução

O Brasil é um dos três maiores produtores de frutas do mundo. Sua produção supera 40 milhões de toneladas, o que representa 5% da produção mundial ficando atrás apenas da China e da Índia. Cerca de 53% da produção brasileira é destinada ao mercado de frutas processadas e 47% ao mercado de frutas frescas. Existe hoje um mercado externo potencial acessível à fruticultura brasileira de 28,3 milhões de toneladas (ISOLDA *et al.*, 2014).

Entre as frutas processadas destaca-se a acerola (*Malpighia emarginata* DC), ou Cereja das Antilhas, que possui elevada concentração de vitamina C (2500 a 4500 mg/100 g de polpa), é rica em antioxidantes, tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos e tem demonstrado eficaz atividade antioxidante em sistemas modelos (SILVA, 2014).

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) estima que o Brasil jogue no lixo, anualmente, 26,3 milhões de toneladas de comida, enquanto uma grande parcela de brasileiros ainda não tem o que comer (ESTECHE, 2008). O desperdício começa na hora do plantio, colheita, armazenamento e processamento dos alimentos e continua dentro de casa. Na área de frutas, estas perdas chegam a 25% da produção total (ABUD & NARAIN, 2009).

O Brasil também é um dos países que mais produzem resíduos agroindustriais, devido à intensa atividade agrícola (CATANEO *et al.*, 2008). Durante as etapas do processamento de sucos e de polpa de frutas, são recolhidos materiais não-aproveitados na produção industrial, os chamados resíduos, tais como as frutas refugadas, cascas e centros das frutas, as sementes, os caroços e o bagaço (EMBRAPA, 2003). Estes

resíduos, muitas vezes, na forma de casca e frações da semente de certas frutas exibem atividade antioxidante ainda mais elevadas do que as frações da polpa (AJILA *et al.*, 2007).

Segundo Martins e Farias (2002), calcula-se que, do total de frutas processadas, sejam gerados, na produção de sucos e polpas, entre 30 a 40% de resíduos agroindustriais. Como a quantidade de resíduos pode chegar a muitas toneladas, agregar valor a esses produtos é de interesse econômico e ambiental, necessitando de investigação científica e tecnológica, que possibilite sua utilização eficiente, econômica e segura.

O aproveitamento desses resíduos no processamento de novos alimentos tem representado um seguimento importante para as indústrias, principalmente no tocante à demanda por produtos para dietas especiais (SANTANA, 2005). As farinhas de frutas, em relação às farinhas de cereais, apresentam como vantagens: uma maior conservação e concentração dos valores nutricionais; menor tempo de secagem; diferenciadas propriedades físicas e químicas, o que permite uma ampla gama de aplicações, e diferenciadas possibilidades do uso do fruto inteiro ou da polpa como matéria-prima. Também é importante citar que é um produto natural, pois a polpa ou fruto são os únicos ingredientes das farinhas, e isso evita o desperdício, uma vez que permite a utilização integral do fruto, além de requerer equipamentos de fácil manuseio (SANTANA & SILVA, 2008).

Os antioxidantes presentes nesses resíduos ajudam na prevenção de certas doenças degenerativas associadas ao envelhecimento, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata, declínio do sistema imune e disfunções cerebrais (ATOUI *et al.*, 2005).

Segundo Demajorivic (1995), resíduos sólidos diferenciam-se do termo lixo porque, enquanto este último não possui nenhum tipo de valor, já que é aquilo que deve apenas ser descartado, os resíduos sólidos possuem valor econômico agregado, por possibilitarem aproveitamento no próprio processo produtivo. De acordo com Laufenberg *et al.* (2003), os resíduos podem conter muitas substâncias de alto valor. Se for empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários.

Para o aproveitamento dos resíduos de processamento de frutas é necessário o processo de secagem. Por secagem, entende-se a remoção de água ou de qualquer outro líquido na forma de vapor de um material sólido para uma fase gasosa insaturada, através de um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição (OKADA *et al.*, 2002). A secagem é um processo combinado de transferência de calor e

massa, em que uma boa parte de água é eliminada, reduzindo, conseqüentemente, a sua atividade de água que afeta o crescimento microbiano, reações enzimáticas e outras reações de origem química e física. O processo de secagem beneficia o transporte diminuindo o volume e o peso do material, assim como aumenta os nutrientes por unidade de massa seca e a vida útil (GAVA *et al.*, 2008).

Dentro desse contexto, o objetivo desse trabalho foi a avaliação da secagem de resíduo de acerola em leito fixo e o impacto da mesma no produto final visando ao aproveitamento.

Os objetivos específicos desse trabalho foram: realização da caracterização do resíduo de acerola; a secagem em camada fina na unidade de secagem em leito fixo; a obtenção de uma equação de predição da constante de cinética de secagem em função das variáveis independentes estudadas (velocidade e temperatura do ar); a obtenção das isotermas de equilíbrio do resíduo de acerola de dessorção nas temperaturas iguais a 35, 50, 65 e 80°C; a realização da secagem em leito fixo do resíduo de acerola em camada espessa juntamente com a modelagem e simulação do processo; e a avaliação do conteúdo de compostos bioativos e/ou antioxidantes do resíduo de acerola *in natura* e seco no secador de leito fixo através de análises físico-químicas e de análises químicas ressonância magnética nuclear (RMN). As análises tiveram como finalidade a comprovação de que o material seco pode ser inserido na dieta alimentar com propriedades funcionais.

Esse estudo foi iniciado com a obtenção dos teores dos compostos bioativos (análises físico-químicas) em vários materiais rejeitados nas indústrias de processamento de frutas, bem como das frutas e de suas partes *in natura*. Foram realizadas as análises físico-químicas dos resíduos de acerola, de abacaxi e de maracujá (casca, semente e suco); além das análises da casca de abacate, de limão (casca e suco), de manga e da casca de mexerica. Foram obtidos também os teores dos compostos bioativos das polpas de goiaba, manga e morango comercializadas em supermercados da região de Uberlândia (MG). O resíduo de acerola foi escolhido para o desenvolvimento da secagem e dos demais objetivos específicos supracitados devido às funcionalidades obtidas para este material.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando os assuntos pertinentes ao tema desenvolvido: desde a produção de frutas mundial, a geração de resíduos industriais, técnicas de aproveitamento destes através de indústrias de beneficiamento, secagem em leito fixo, isotermas de equilíbrio, cinética de secagem,

compostos bioativos e suas funcionalidades e a ressonância magnética nuclear como análise para a identificação de compostos químicos em resíduos de frutas.

O Capítulo 3 trata das metodologias experimentais e seus resultados para a caracterização do resíduo de acerola. Nele se encontra o levantamento das isotermas de equilíbrio e da cinética de secagem do material para a determinação das equações que garantam as validades das inferências estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados para os dados obtidos. Fornecendo, assim, informações para a previsão e modelagem da secagem do resíduo de acerola em camada espessa.

No Capítulo 4 são apresentadas as metodologias experimentais e os resultados alcançados para o estudo da transferência simultânea de calor e de massa da secagem do resíduo de acerola em leito fixo em camada espessa, bem como os resultados da análise de imagens por microscopia eletrônica de varredura da semente *in natura* e seca.

No Capítulo 5 é apresentada a análise do efeito das variáveis de secagem do resíduo de acerola em leito fixo em camada espessa na qualidade do produto final. Além disso, estão apresentadas a metodologia e a discussão dos resultados obtidos a partir de uma análise sensorial de um produto obtido da farinha de resíduo de acerola seco.

Finalizando então com o Capítulo 6, no qual estão apresentadas as conclusões do estudo desenvolvido e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta o levantamento bibliográfico dos assuntos envolvidos nesse trabalho, com o panorama de frutas no mundo, o panorama de produção de acerola no mundo e no Brasil e, conseqüentemente, da geração de resíduos. Discutindo a importância do aproveitamento destes, tratando das funcionalidades do resíduo e a sua importância e, por fim, as principais formas de aproveitamento com foco na secagem em leito fixo.

2.1 – A produção de frutas no Brasil e no mundo

A fruticultura brasileira apresenta desde 2012 ótimos indicadores representativos. Com um volume de produção estimado em 43,6 milhões de toneladas em 2013, o Brasil se mantém como terceiro maior produtor mundial de frutas, atrás apenas da China e da Índia. Na Tabela 2.1 está apresentado o *ranking* mundial de produção de frutas de 2012.

Responsável por 27% da mão de obra agrícola do agronegócio brasileiro, a cadeia produtiva da fruticultura, segundo dados do Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF), ultrapassou, em 2013, os 2,2 milhões de hectares cultivados. A área está distribuída em mais de 30 polos produtivos de todas as regiões do país. O valor agrícola bruto somou R\$ 20 bilhões (ISOLDA *et al.*, 2014).

A fruticultura, além da sua importância na alimentação do ser humano, vem sendo reconhecida por seu importante caráter econômico para as diversas regiões do

Brasil. Este tipo de indústria está entre os principais geradores de renda, de empregos e de desenvolvimento rural. Os altos níveis de produção e os resultados comerciais obtidos nas últimas safras são fatores que demonstram o poder deste setor (BELING, 2005; EMBRAPA, 2003).

Tabela 2.1 – *Ranking* mundial de produção de frutas.

País	Área (ha)	Produção (t)	Produção (%)
China	13299094	190161340	26,1
Índia	6948950	86038600	11,8
Brasil	2548730	41522181	5,7
Estados Unidos	1235325	28250377	3,9
Turquia	1337623	19240404	2,6
Itália	1317653	18052136	2,5
Irã	1293834	16910521	2,3
Espanha	1609160	16893520	2,3
México	1277845	16854079	2,3
Filipinas	1163632	16302821	2,2
Demais Países	27762043	278216372	38,2
Total	59793889	728442351	100,0

Fonte: ISOLDA *et al.* (2014).

Um exemplo do avanço da fruticultura é mostrado com o que ocorre no Nordeste brasileiro. Vem-se observando, de uma maneira geral, um processo de profissionalização, caracterizado pela exploração de áreas mais extensas, pela utilização da irrigação e pelo incremento de novas tecnologias, visando a elevadas e qualitativas produções de frutos. Em resposta a esse avanço, o número de agroindústrias instaladas por toda a região tem aumentado significativamente, gerando um incremento na produção de resíduos agroindustriais não utilizáveis na alimentação humana, que podem ser aproveitados na dieta animal, tornando-se um importante fator de diminuição nos custos de produção.

O desenvolvimento dessas técnicas nesta região que não possui condições climáticas e de solo favoráveis para o desenvolvimento da atividade agrícola pode diminuir carências nutricionais, que acometem parte da população. A situação se

estende também aos rebanhos criados, cuja produtividade deve-se ao manejo alimentar, sanitário e reprodutivo. Dessa forma, torna-se necessário a inserção de alimentos que apresentem alto valor nutritivo e baixo custo. Surge então a necessidade de estudos que viabilizem a inclusão de diversas fontes alimentares alternativas e de quantificar as respostas animais em termos produtivos e econômicos. Uma destas alternativas é a introdução dos subprodutos agroindustriais na dieta dos animais. Porém, a maioria desses alimentos ainda não foi estudada quanto à sua composição e seus níveis adequados de utilização econômica e biológica na produção animal (LOUSADA JÚNIOR *et al.*, 2006).

Pela diversidade de climas e solos, o Brasil apresenta condições ecológicas para produzir frutas de ótima qualidade e com uma variedade de espécies que passam pelas frutas tropicais, subtropicais e temperadas. As principais espécies frutíferas cultivadas no Brasil são: laranja, banana, coco, manga, uva abacaxi, tangerina, limão, acerola, dentre outras.

2.2 – Acerola

A acerola (*Malpighia emarginata* DC) também conhecida como Cereja das Antilhas foi encontrada na sua forma natural nas Ilhas do Caribe, ao Norte da América do Sul, na América Central e no México. Há controvérsias quanto à vinda do fruto para o Brasil, mas segundo Barboza *et al.* (2006), em 1955, a professora Maria Celene Cardoso de Almeida da Universidade Federal Rural de Pernambuco trouxe de Porto Rico sementes que, posteriormente, foram multiplicadas e distribuídas em pequenas quantidades para vários locais do Nordeste e outras regiões do país. Seu plantio, porém, ganhou expressão econômica somente a partir da década de 90, com o aumento da demanda do produto tanto pelo mercado interno como externo, estando hoje difundido em praticamente todo o território nacional, à exceção de regiões de clima subtropical e/ou de altitude, sujeitas a baixas temperaturas (OLIVEIRA *et al.*, 1998; SILVA, 2014).

Devido a seus elevados teores de vitamina C, a acerola foi dispersa para outras regiões do mundo, estabelecendo-se particularmente em ecossistemas tropicais e subtropicais do continente americano. Diversos autores atestam a ampla distribuição geográfica da acerola no país (ARAÚJO *et al.*, 1994; BATISTA *et al.*, 1991 e 1994; FREIRE *et al.*, 1994; GONZAGA NETO *et al.*, 1994; LEDO & MEDEIROS, 1994;

SANTOS & SANTOS, 1994; VIDA & BRANDÃO FILHO, 1994; WARUMBY *et al.*, 1994).

Devido à sua propagação inicial por sementes, os pomares comerciais do país apresentam acentuada variabilidade genética, verificando-se, como consequência, variações pronunciadas entre indivíduos, compreendendo caracteres relacionados à: planta (conformação, altura e diâmetro da copa, diâmetro do caule, coloração, textura, dimensões e formatos foliares, pilosidade na folha e no ramo), inflorescência e fruto (tipo de florescimento, densidade de inflorescência, número de flores na panícula, coloração dos lóbulos da corola das flores, número de frutos por panícula, uniformidade de distribuição e maturação de frutos, capacidade de aderência do pedúnculo ao fruto e ao ramo, coloração da casca do fruto imaturo e maduro, coloração da polpa de frutos maduros, formato do fruto, textura da casca e presença de sulcos na superfície do fruto, peso, comprimento e diâmetro do fruto, aroma, consistência, oxidação e peso da polpa, relação polpa/semente, teor de sólidos solúveis totais e de acidez, relação acidez/sólidos solúveis totais, percentagem de ácidos ascórbico e málico, percentagem de açúcares totais, teores totais de carotenoides, pectina e antocianina na polpa de frutos), como também às sementes (número de sementes por fruto, formato, peso fresco, percentagem de germinação). Presume-se que esta variabilidade genética existente na acerola permita a identificação de genótipos agronomicamente superiores, passíveis de resultar em variedades comerciais (OLIVEIRA *et al.*, 1998).

No Brasil, a área plantada com acerola ultrapassa 10000 ha, com a produção em torno de 33000 t de frutos, oriundos, especialmente, da Região Nordeste e do Estado de São Paulo. Cabe acrescentar que os pomares brasileiros são formados, basicamente, por plantas, em geral, ainda jovens e com elevada heterogeneidade genética, sendo, portanto, bastante desuniformes e, conseqüentemente, pouco produtivos. Com a introdução, em nossos sistemas de cultivo, de genótipos agronomicamente superiores, acompanhada do emprego de técnicas adequadas de manejo cultural, a produtividade média poderá ser substancialmente aumentada, podendo-se prever valores em torno de 50 t ha⁻¹. Desse modo, o volume de produção de acerola no Brasil apresenta um grande potencial de crescimento, sem a necessidade de expansão das áreas de cultivo atuais (EMBRAPA, 2009).

Consumido tanto *in natura* como industrializado, sob a forma de suco, geleia, sorvete, comprimidos, dentre outras, o fruto de acerola também pode ser empregado no

enriquecimento de sucos de frutas com baixos teores de vitamina C (VERHEIJ & CORONEL, 1992).

A acerola se destaca por possuir elevada concentração de vitamina C (2500 a 4500 mg/100g de polpa), além de vitamina A, ferro, cálcio, vitaminas do complexo B e de antocianinas, que destacam este fruto no campo dos nutracêuticos, pela capacidade desses capturar radicais livres do organismo. (SILVA, 2014). Os elevados teores de vitamina C, ou ácido ascórbico, naturalmente encontrados neste fruto, têm favorecido a ampliação de oportunidades para o seu cultivo, processamento e comercialização (AGOSTINI-COSTA, 2003).

A maioria das indústrias que processam polpas congeladas de frutas gera uma quantidade apreciável de resíduos, constituídos, dependendo da fruta processada, de cascas, sementes, caroço e bagaços. Estes resíduos, que geralmente não são devidamente aproveitados e muitas vezes ocasionam problemas de ordem ambiental, poderiam ser utilizados como fontes alternativas de nutrientes. Cabe ressaltar que várias cascas, folhas e talos são considerados excelentes fontes de fibras dietéticas utilizadas na prevenção de doenças cardiovasculares e gastrointestinais (PEREIRA *et al.*, 2003).

Sendo o maior produtor, exportador e consumidor mundial de acerola, o Brasil também representa o maior produtor mundial de resíduos advindos do processamento industrial de acerola, sendo que estes representam entre 15 e 41% do volume total produzido (VASCONCELOS *et al.*, 2002).

Portanto, esse resíduo produzido em grande escala no Brasil pode ser aproveitado necessitando para isso uma etapa de secagem. Porém, avaliar o efeito da secagem e das principais variáveis envolvidas no processo se faz necessário, pois o aproveitamento do resíduo de acerola tem que visar a uma boa concentração de compostos benéficos para a saúde humana, prevenindo e combatendo, assim, doenças diversas.

2.3 - Indústria de beneficiamento

Além de grande produtor agroindustrial, o Brasil vem se destacando também na indústria de beneficiamento. Frutas que antes eram exportadas *in natura* agora sofrem diversos processos de transformação. O armazenamento em longo prazo e o transporte através de grandes distâncias são dificultados devido às frutas serem altamente perecíveis sob determinadas condições. A população necessita de produtos alimentícios que

proporcionem maior praticidade visando à redução do tempo demandado na preparação das refeições. Diante disso, as polpas de frutas congeladas desempenham um importante papel levando a um crescimento cada vez maior do seu mercado. Essas polpas fornecem a preservação de muitas propriedades naturais da matéria prima, o que aumenta ainda mais a procura por esta forma industrializada (SALGADO *et al.*, 1999).

O aproveitamento de frutos para esse tipo de produto também reduz o desperdício gerado em empresas agrícolas, dando outro tratamento às quantidades que não foram comercializadas *in natura* em mercados e feiras e que, em seguida, não agregariam maior valor econômico (BUENO *et al.*, 2002).

As polpas, uma vez tratadas industrialmente para sua produção, devem obedecer a padrões normativos que tornam viável o seu consumo e comércio. A Instrução Normativa nº 01, de 07 de janeiro de 2000 afirma que a polpa de fruta é o produto não fermentado, não concentrado, não diluído, obtida de frutos polposos, através de processo tecnológico adequado, com um teor mínimo de sólidos totais, proveniente da parte comestível do fruto (BRASIL, 2000).

Impulsionado pela falta de tempo da população em preparar suco das frutas *in natura* e pela preocupação com o consumo de produtos mais saudáveis, o mercado de polpas de frutas congeladas apresentou crescimento vertiginoso nos últimos anos e apresenta grande potencial mercadológico na medida em que os hábitos alimentares relativos ao consumo de frutas *in natura* sejam transferidos para o de polpa de frutas (OLIVEIRA, 1998a). Há, também, interesse econômico por parte dos produtores, pois com a adesão ao comércio de polpas congeladas evitam-se perdas pós-colheitas, as quais podem variar de 15% a 50% de toda produção (BARRETT *et. al.*, 1994), além de agregar valor ao produto.

Polpas de frutas, em geral, apresentam uma grande variação de características sensoriais e nutritivas que evidenciam modificações nos aspectos químicos e bioquímicos, decorrentes de problemas associados à deficiência nas técnicas de processamento e/ou armazenamento. Outros indícios como adulterações veiculadas por diluições e uso de aditivos contribuem negativamente na aceitabilidade desses produtos (SILVA *et al.*, 2010).

Como consequência do processamento de frutas, a geração de resíduos ou subprodutos agroindustriais também aumentou. O descarte representa, além de inúmeros problemas ambientais, perda de matéria-prima e energia. Sendo assim, são exigidos

investimentos significativos capazes de amenizar o impacto negativo causado à natureza (PELIZER *et al.*, 2007).

Estes resíduos, obtidos através da prensagem para a extração de seus sucos, constituem uma mistura heterogênea de sementes, bagaços e cascas, que na maioria das frutas são ricos em ácido ascórbico, tocoferóis, carotenoides e em compostos fenólicos. Tais subprodutos demonstram a eficácia da atividade antioxidante em sistemas modelos (WOLFE *et al.*, 2003; MANACH *et al.*, 2004). Os resíduos do processamento agroindustrial de frutas e vegetais geralmente contêm grande quantidade de sólidos em suspensão, pH elevado e alto conteúdo de umidade (80-90%). São produzidos em grande quantidade e geralmente decompostos e utilizados como fertilizantes, devido ao seu elevado conteúdo de matéria orgânica (THASSITOU & ARVANITOYANNIS, 2001).

Muitas vezes, estes resíduos não são descartados adequadamente e geram inconvenientes para a indústria e para a sociedade. Logo, é essencial para o setor industrial agregar valor econômico, tecnológico e científico a estes resíduos. Uma possível solução seria a incorporação de farinhas de resíduos desidratados a novos alimentos, auxiliando assim também no combate a desnutrição (ABUD E NARIN, 2009).

Estudos têm demonstrado que os resíduos de alguns frutos podem apresentar em alguns casos uma atividade antioxidante mais elevada do que a polpa de fruta (GORINSTEIN *et al.*, 2001). Os compostos antioxidantes são substâncias que são capazes de evitar ou inibir os processos de oxidação do corpo humano e em produtos alimentares (DIAZ *et al.*, 1997).

2.4 – Os compostos bioativos e a capacidade antioxidante

Os compostos bioativos presentes nos alimentos podem agir de diferentes formas, tanto no que se refere aos alvos fisiológicos como aos seus mecanismos de ação. A ação antioxidante, comum nesses compostos, por exemplo, deve-se ao potencial de óxido-redução de determinadas moléculas, à capacidade dessas moléculas em competir por sítios ativos e receptores nas diversas estruturas celulares ou, ainda, à modulação da expressão de genes que codificam proteínas envolvidas em mecanismos intracelulares de defesa contra processos oxidativos degenerativos de estruturas celulares (DNA, membranas) (BASTOS *et al.*, 2009).

O termo antioxidante pode ser definido como uma substância sintética ou natural adicionada a produtos para prevenir ou retardar a deterioração produzida pela ação do oxigênio do ar (HALLIWELL, 1995).

Entre os principais constituintes presentes nas frutas encontram-se a vitamina C, os compostos fenólicos, os flavonoides e os carotenoides. Esses antioxidantes absorvem radicais livres e inibem a cadeia de iniciação ou interrompem a cadeia de propagação das reações oxidativas promovidas pelos radicais (PODSEDEK, 2007).

O excesso de radicais livres é capaz de causar alterações no DNA, envelhecimento precoce, doenças cardiovasculares, degenerativas e neurológicas. No combate a este excesso realizado pelos compostos antioxidantes tem destaque para os fenólicos e flavonoides totais, oriundos de produtos naturais (SOUZA DE SÁ *et. al.*, 2012), que atuam como sequestradores de radicais livres e quelantes na etapa de iniciação e propagação do processo oxidativo (SHAHIDI *et al.*, 1992).

2.4.1 – Ácido Ascórbico

A vitamina C é antiescorbútica e sua habilidade de perder e captar hidrogênio lhe garante um papel essencial no metabolismo. Está envolvida na síntese do colágeno, no desenvolvimento do tecido conjuntivo, no processo de cicatrização e recuperação após queimaduras e ferimentos, na resistência a infecções, na absorção do ferro, dentre outras funções. É importante na resposta imune e em reações alérgicas (BASU, 2006).

A vitamina C está no grupo das vitaminas hidrossolúveis e não fica armazenada no corpo sendo eliminada em pequenas quantidades através da urina. Por isso, é importante a sua administração diária, já que é mais fácil que se esgotem as suas reservas do que as das outras vitaminas lipossolúveis. O ácido ascórbico (2,3-enediol-L-gulônico) é um sólido amarelado ou branco, cristalino com ponto de fusão de 190 a 192°C, densidade 1,65 g/cm³, massa molecular 176,13 g/mol, acidez (pKa): 4,17 (primeira), 11,6 (segunda) bastante solúvel em água e etanol absoluto, insolúvel nos solventes orgânicos comuns, como clorofórmio, benzeno e éter, tem sabor ácido com gosto semelhante ao suco de laranja. No estado sólido é relativamente estável. No entanto, quando em solução, é facilmente oxidado, em reação de equilíbrio ao ácido L – dehidroascórbico (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

As funções biológicas do ácido ascórbico baseiam-se na sua capacidade de fornecer equivalentes redutores para várias reações de oxidação-redução. Atua principalmente como um cofator para reações que requerem uma redução de

metaloenzimas com ferro ou cobre e como protetor antioxidante que atua na fase aquosa intracelular e extracelular. O ácido ascórbico doa elétrons para no mínimo oito enzimas humanas, três das quais participam da hidroxilação do colágeno, duas na biossíntese da carnitina e três na síntese de hormônios e aminoácidos (McEVOY, 2011).

O ácido ascórbico tem sido preconizado para acidificação da urina em infecções urinárias, prevenção e tratamento do resfriado comum, prevenção e tratamento do câncer de cólon, asma, infertilidade masculina por espermaglutinação inespecífica, osteogênese imperfeita, aterosclerose, cicatrização e esquizofrenia. No entanto, poucas dessas indicações clínicas foram testadas em ensaios clínicos. Por exemplo, um ensaio clínico envolvendo 81 pacientes com diabetes tipo 2 concluiu que a suplementação com 1000 mg/dia de ácido ascórbico pode ser benéfica, reduzindo glicemia de jejum e lipídeos nesses pacientes e, assim, complicações cardiovasculares (FUCHS *et al.*, 2010).

O ácido ascórbico está ainda associado à regulação do colesterol, diminuição da concentração de chumbo no sangue, autismo, aumento da fertilidade e diminuição da suscetibilidade ao câncer (PEREIRA, 2008).

A necessidade diária de vitamina C é estimada entre 25 mg e 30 mg por 1000 kcal (FAO/OMS, 2001), que devem ser obtidos por meio da ingestão de alimentos de origem vegetal e frescos. As necessidades alimentares do ácido ascórbico estão aumentadas nos idosos, na gestação e na lactação.

A concentração estimada de vitamina C nos alimentos é afetada por diversos fatores: estação do ano, transporte, estágio de maturação, tempo de armazenamento e modo de cocção. Produtos animais contêm pouca vitamina C, e os grãos não a possuem. As fontes usuais de ácido ascórbico são vegetais, frutas e legumes (VANUCCI & ROCHA, 2012).

Diante disso, a vitamina C deve ser observada como um ótimo indicador de qualidade de vida. Dentro desse contexto, a acerola é conhecida pelo seu valor nutritivo decorrente do alto teor de vitamina C, que é de 30 a 40 vezes superior ao da laranja. Sendo de origem natural, a vitamina C da acerola é completamente absorvida pelo organismo, diferentemente das vitaminas artificiais que são apenas parcialmente (50%) aproveitadas (GAYET, 1995).

Sendo assim, o resíduo proveniente do processamento da acerola é uma fonte de ácido ascórbico (SILVA, 2014a) e deve ser avaliada uma forma de conservação do mesmo para a inserção, dentre outros compostos, do ácido ascórbico na dieta alimentar dos seres humanos de forma geral.

2.4.2 – Ácido Cítrico

O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1, 2, 3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco, que se pode encontrar nos citrinos. É usado como conservante natural (antioxidante), sendo conhecido também como acidulante INS 330, dando um sabor ácido e refrescante na preparação de alimentos e de bebidas. Em bioquímica, é importante o seu papel como intermediário do ciclo do ácido cítrico, de forma que ocorre no metabolismo de quase todos os seres vivos (PASTORE *et al.*, 2011).

O ácido cítrico é um acidulante versátil, tendo como características alta solubilidade, capacidade antioxidante além de ser um agente quelante. É usado juntamente com ácido ascórbico para formar quelatos de baixo peso molecular com ferro aumentando, assim, sua absorção pelo organismo, quelar pro-oxidantes, os quais podem causar rancidez, e também para inativar enzimas como polifenoloxidase. Na indústria alimentícia é utilizado em larga escala como acidulante e antioxidante por apresentar sabor agradável, baixa toxicidade e alta solubilidade. Auxilia na retenção da carbonatação, potencializa os conservantes, confere sabor “frutal” característico, prolonga a estabilidade da vitamina C, realça aromas e tampona o meio. É utilizado ainda, devido à sua capacidade de complexação com metais pesados, como estabilizante de óleos e gorduras para reduzir a sua oxidação catalisada por estes metais (SILVA, 2014).

2.4.3 – Ácido Málico

O ácido málico foi isolado primeiramente do suco de maçã pelo químico sueco, Carl Wilhelm Scheele, em 1785 (SCHEELE, 1931). Scheele simplesmente denominou o composto como “ácido de maçãs” ou como *acide de pommes* em francês. Em 1787, Lavoisier e seus colaboradores, em seu famoso livro de memórias sobre nomenclatura química, sugeriu o nome alternativo ácido málico.

O ácido málico é um ácido orgânico, pertencente ao grupo dos ácidos carboxílicos, encontrado naturalmente em frutas como a maçã e a pera. Consiste numa substância azeda e adstringente, muito empregada como acidulante, aromatizante e estabilizante na indústria alimentícia. Na indústria farmacêutica, o ácido málico é utilizado na higienização e regeneração de ferimentos e queimaduras. Também serve para preservar o gosto de alimentos e ajustar o pH. O processo de fermentação malolática converte o ácido málico em um ácido láctico mais suave.

O ácido málico desempenha um papel crucial na síntese de trifosfato de adenosina (ATP) mitocondrial. Abraham e Flechas (1992) propuseram o uso de uma combinação de ácido málico e magnésio no tratamento de fibromialgia. Eles também relataram alívio da dor causada pela fibromialgia com a administração de super málico, constituinte que contém ácido málico e hidróxido de magnésio. Russell *et al.* (1995), também avaliaram o tratamento aberto com o fármaco e relataram que este pode ser benéfico sobre os sintomas dolorosos da fibromialgia em dosagens superiores a 8 comprimidos por dia, num período de 6 meses.

O ácido málico desempenha um papel vital na melhoria do desempenho muscular global, revertendo a fadiga muscular após o exercício, reduzindo o cansaço, níveis baixos de energia, bem como melhorando a clareza mental. Essas ações podem tornar o ácido málico um tratamento benéfico para quem sofre de fibromialgia e síndrome da fadiga crônica (ambas envolvem dor muscular, sensibilidade articular e baixos níveis de energia). Em resumo, o ácido de malato proporciona melhorar o desempenho muscular, aumentar o desempenho cognitivo e aumento de estoques de glicogênio. Logo, é também indicado aos praticantes de atividade física (TOKSIKOL, 1988).

2.4.4 – Fenólicos

A estrutura química dos fenóis é formada pelo anel benzênico com grupos hidroxilas associadas diretamente à estrutura cíclica. O grande grupo dos fenóis divide-se em flavonoides (polifenóis) e não-flavonoides (fenóis simples ou ácidos) (JACKSON, 1994).

Os polifenóis são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais (MALACRIDA & DA MOTTA, 2005). Estes compostos podem ser classificados em diferentes grupos em função do número de anéis de fenol que contêm e dos elementos estruturais que ligam estes anéis (SOARES *et al.*, 2008), sendo distribuídos em quatro grupos: 1) ácidos fenólicos com subclasses, derivados de ácidos hidroxibenzoicos, como ácido gálico e ácido hidroxicinâmico; 2) flavonoides, os quais incluem flavonas, isoflavonas, flavanonas, antocianidinas e flavonóis; 3) estilbenos, cujo representante mais conhecido é o resveratrol; 4) taninos, que são divididos em dois grupos: galotaninos, elagitaninos ou taninos hidrolisáveis (ISHIMOTO, 2008; BUTTERFIELD *et al.*, 2002).

Os compostos fenólicos compõem uma ampla classe de substâncias de origem natural, cuja síntese não ocorre na espécie humana. Existem cerca de cinco mil fenóis,

dentre eles, destacam-se os ácidos fenólicos, fenóis simples, flavonoides, cumarinas, taninos hidrolisáveis, ligninas e tocoferóis, os quais possuem atividade antioxidante comprovada (OLIVEIRA *et al.*, 2009; ANGELO & JORGE, 2007).

As propriedades biológicas dos compostos fenólicos estão relacionadas com a atividade antioxidante que cada fenol exerce sobre determinado meio. A atividade dos antioxidantes, por sua vez, depende de sua estrutura química, podendo ser determinada pela ação da molécula como agente redutor (velocidade de inativação do radical livre, reatividade com outros antioxidantes e potencial de quelação de metais (MAMEDE & PASTORE, 2004).

As ações fisiológicas exercidas pelos polifenóis são principalmente em função da elevada capacidade antioxidante (FALLER & FIALHO, 2009). Agem como antioxidantes não somente pela sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também pela presença de radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento, particularmente os ácidos graxos (DANI *et al.*, 2010; SOARES *et al.*, 2008).

As frutas, principalmente as que apresentam a coloração vermelha/azul (como uvas, ameixas, acerola, jamelão, cereja, etc), são as mais importantes fontes de compostos fenólicos na dieta, especialmente os derivados do ácido hidroxibenzoico e do ácido hidroxicinâmico (hidrolisados ou condensados), nos quais estão frequentemente presentes. Muitos destes apresentam uma grande gama de efeitos biológicos, incluindo as já mencionadas ações antioxidantes, além de antimicrobiana, antiplaquetária, anti-inflamatória e vasodilatadora (DEGASPARI & WASZCZYNSKY, 2004).

Janiques *et al.* (2013) concluíram que a utilização de polifenóis como agentes antioxidantes pode representar uma nova abordagem no combate aos danos provocados pelo excesso de radicais livres. Além disso, estes compostos podem interferir de maneira positiva nos mecanismos celulares, incluindo atividade enzimática e expressão gênica de fatores nucleares envolvidos no processo inflamatório. Desta forma, os compostos fenólicos, sejam estes presentes em alimentos – como frutas vermelhas, chá e azeite de oliva – ou suplementados na forma de cápsulas, são substâncias bioativas que parecem ser capazes de auxiliar no controle de complicações comuns na população com doenças renais crônicas, como o estresse oxidativo, a inflamação e as desordens cardiovasculares.

Há várias classes de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. Dentre essas se destaca o grupo dos flavonoides que formam o grupo de maior importância com cerca de 4000 compostos identificados (HOLLMAN & KATAN, 1999).

2.4.4.1 – Flavonoides

Os flavonoides foram identificados pela primeira vez em 1930, pelo Dr. Szent György, a partir da casca do limão, de onde foi extraída a citrina, a qual possuía capacidade de regulação da permeabilidade dos capilares (CAMPOS, 2008). Constituem uma das classes de polifenóis e são importantes fitonutrientes presentes principalmente em vegetais, frutas e bebidas (KIM *et al.*, 2006).

Os flavonoides são compostos polifenólicos que apresentam estrutura química de 15 átomos de carbono, ou seja, 2 anéis de benzeno (anéis A e B) ligados por um grupo pirano (anel C), cuja representação da fórmula é C₆ - C₃ - C₆ (HERRMANN, 1976).

A estrutura química dos flavonoides favorece sua ação antioxidante. Os hidrogênios dos grupos hidroxilas adjacentes (orto-difenóis), localizados em várias posições dos anéis A, B e C, as duplas ligações dos anéis benzênicos e a dupla ligação da função oxo (-C=O) de algumas moléculas de flavonoides fornecem a esses compostos alta atividade antioxidante (HRAZDINA *et al.*, 1970; RICE-EVANS *et al.*, 1996).

Estão presentes na maioria das plantas, concentrados em sementes, frutos, cascas, raízes, folhas e flores (FELDMANN, 2001). As principais fontes de flavonoides incluem frutos (uvas, cerejas, maçãs, groselhas, frutas cítricas, acerola, entre outros) e hortaliças (pimenta, tomate, espinafre, cebola, brócolis, dentre outras folhosas) (BARNES *et al.*, 2001), sendo seu consumo estimado na dieta humana entre 1 a 2 g por dia (DE VRIES *et al.*, 1997).

Os flavonoides são subdivididos nas principais classes: flavonas, flavonóis, chalconas, auronas, flavanonas, flavanas, antocianidinas, leucoantocianidinas, proantocianidinas, isoflavonas e neoflavonóides (BRAVO, 1998). Flavonas e flavonóis são de origem biossintética muito próxima. Os flavonóis são, na verdade, flavonas substituídas na posição C3 por uma hidroxila. Suas análises, sínteses e reações possuem, por isso, base teórica comum (ZUANAZI & MONTANHA, 2002). Apigenina e luteolina, livres (agliconas) ou conjugadas (heterosídeos) são as flavonas mais abundantes encontradas nas plantas.

Os flavonoides são antioxidantes efetivos devido às suas propriedades sequestrantes de radicais livres e por quelar íons metálicos, protegendo assim os tecidos dos radicais livres e da peroxidação lipídica (KANDASWAMI & MIDDLETON, 1994).

Agem como sequestradores de ânions superóxido e outros compostos reativos, formando compostos menos reativos. A capacidade antioxidante destes compostos é

atribuída ao poder redutor do grupo hidroxila aromático, que produz radicais livres reativos ou decompõe peróxidos e produz o radical fenoxila, menos reativo. Podem agir tanto na fase lipídica como em fase aquosa (NIJVELDT *et al.*, 2001).

Entre as possíveis ações dos flavonoides no organismo humano destacam-se a inibição da proliferação de células cancerígenas e efeitos anti-inflamatórios e antiateroscleróticos (HART & SCOTT, 1995).

2.4.5 – Fitoesteróis

Os fitoesteróis são esteróis compostos por 27 a 29 átomos de carbono e estruturalmente semelhantes ao colesterol (C-27), diferenciando-se pelas condições da cadeia lateral ou do núcleo, ou ainda, pelos grupos polares. As modificações dos fitoesteróis, que geram a denominação de cada constituinte dessa classe, estão geralmente relacionadas à inserção da dupla ligação nas posições C-22 ou C-24, ou ainda, a adição do substituinte alquil tais como metil e etil (YANKAH, 2006).

Os fitoesteróis são encontrados comumente em vegetais, inclusive em espécies marinhas (CLIFTON, 2002). Podem ser encontrados também em legumes, frutas e grãos, além de alimentos ricos em lipídios (nozes, amendoim, dentre outros) (BRUFAU *et al.*, 2008).

Os fitoesteróis são divididos em três grupos segundo a sua estrutura química e a biossíntese, esterol 4-desmetil, esteróis 4 α -monometil e esteróis 4,4-dimetil. Dentre essas subclasses, a mais abundante é a 4-desmetil que se destaca pelo efeito de diminuição do colesterol (efeito hipocolesterômico) nos seres humanos. Dentro dessa subclasse destacam-se o β -sitosterol, o campesterol e o estigmasterol (BRUFAU *et al.*, 2008).

Segundo Reiner (2010), o uso de esteróis demonstrou um aumento significativo dos níveis de colesterol HDL, além de atuar como agentes redutores do colesterol total e do LDL. O mesmo autor afirmou ainda que o uso de fitoesteróis pode apresentar um efeito positivo sobre lesões ateroscleróticas, principais causadores de doenças cardiovasculares.

Ainda segundo Rudkowska (2010), existem estudos epidemiológicos que sugerem que o uso de fitoesteróis pode ser associado a redução da incidência de cânceres comuns como o de próstata, cólon, mama, estômago e pulmão. Além disso, o autor afirma que esses metabólitos podem inibir de forma direta o crescimento do tumor, através de efeitos como a desaceleração da progressão do ciclo celular e a inibição da metástase do tumor.

No trabalho de Awad *et al.* (2001) foi administrado o β -sitosterol em culturas de células de carcinoma de mama humano e células de adenocarcinomas de próstata PC3 com o objetivo de observar o efeito do mesmo na diminuição da progressão o ciclo celular dessas células. Os autores observaram uma inibição significativa no progresso dos estágios de progressão do ciclo celular comprovando, assim, o efeito da utilização do fitoesterol como inibidor do crescimento do tumor e da desaceleração da progressão do ciclo celular.

Há estudos que indicam que o uso de fitoesteróis atua no controle do estresse oxidativo que, segundo Bañuls *et al.* (2010), é produzido quando ocorre um desequilíbrio entre as substâncias pró-oxidantes (radicais livres e espécies reativas de oxigênio) e as substâncias antioxidantes. Mannarino *et al.* (2009) demonstraram um efeito positivo do consumo de fitoesteróis sobre o estresse oxidativo. Feretti *et al.* (2010) demonstraram, através de um estudo *in vitro*, que os compostos β -sitosterol, o campesterol e o estigmasterol apresentaram efeito protetor sobre a peroxidação do colesterol LDL.

Breda (2010) realizou um levantamento bibliográfico de estudos da administração de fitoesteróis e concluiu que os mesmos são efetivos para tratamento de doenças relacionadas ao envelhecimento, como doenças cardiovasculares e o câncer, porém é necessário cautela quanto à dose diária utilizada, pois estas precisam de estudos clínicos mais aprofundados.

2.5 – A atividade de água, a conservação dos alimentos e as isotermas de equilíbrio

A conservação por controle de umidade consiste na retirada de água do alimento, ou seja, a sua desidratação. Azeredo (2004), afirma que o objetivo principal da redução da atividade de água de alimentos é a redução das taxas de alterações microbiológicas. Existem, ainda, outros objetivos adicionais, como a redução de alterações químicas, a redução de custos com embalagem, transporte e distribuição, além da conveniência.

A água promove a reatividade enzimática de várias formas, destacando-se o aumento da mobilidade de enzimas, a estabilização da estrutura e configuração enzimáticas, além da função de reagente em reações de hidrólise (TROLLER, 1989).

A atividade de água refere-se ao teor efetivo de umidade expresso na forma de fração molar, que também se reflete na umidade relativa de um gás em equilíbrio com uma solução ou produto higroscópico (GRANT, 2004).

A atividade de água descreve o grau de disponibilidade dessa molécula para atuar como solvente e participar de reações químicas e bioquímicas (ROBERTSON, 2009). Em relação à deterioração de alimentos com base no fator água, o atributo mais importante é sua atividade de água, e não seu teor de umidade, uma vez que o simples teor de umidade não se baseia numa quantificação da água termodinamicamente disponível (GRANT, 2004). Ambos os conceitos se relacionam, e essa relação é expressa em termos de isotermas de sorção (adsorção e dessorção).

Um fator importante envolvendo a retirada da umidade é conhecer as capacidades de dessorção e de adsorção do material envolvido. A determinação dessa capacidade é geralmente realizada experimentalmente.

Uma isoterma de equilíbrio é a relação funcional entre a umidade do material envolvido e as variáveis umidade relativa e temperatura do ar na condição de equilíbrio. Existem duas maneiras de construir uma isoterma: a isoterma de adsorção é obtida colocando-se um material seco em contato com várias atmosferas de umidades relativas crescentes e medindo-se o ganho de massa depois de atingido o equilíbrio; e a isoterma de dessorção que é obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob umidades relativas decrescentes, e, nesse caso, medindo-se a perda de massa após o equilíbrio (LABUZA, 1983).

Para a construção de isotermas de equilíbrio são utilizados, comumente, dois métodos de determinação de umidade de equilíbrio; o método estático e o método dinâmico.

No método estático utilizam-se soluções salinas saturadas ou ácidos de diferentes concentrações onde se obtém diferentes valores de umidade relativa do ar, sendo que as amostras são pesadas até que se verifique o equilíbrio.

No método dinâmico o equilíbrio é acelerado através da movimentação do ar na atmosfera que envolve o produto; este possui a característica de chegar ao equilíbrio mais rapidamente, em torno de cinco horas, quando comparado ao anterior que leva em média vinte e um dias (DITCHFIELD, 2000).

As soluções saturadas de sais são consideradas como as mais adequadas, porque podem liberar ou adsorver água sem sofrer alteração da sua umidade relativa de equilíbrio, apesar de não haver concordância unânime entre os pesquisadores quanto ao valor exato da atividade da água de muitos sais (CHIRIFE & RESNIK, 1984). Essa solução deve ser uma solução saturada, com excesso de cristais (LABUZA, 1984). Todo o fundo do recipiente deve ser coberto pela solução. A solução deve ser preparada numa

temperatura igual ou maior que a do levantamento da isoterma, pois a solubilidade dos sais varia com a temperatura. Obter a isoterma em mais de uma temperatura é importante para saber como o material reage a mudanças de temperatura.

De acordo com Barrozo (1998), o uso das soluções salinas é mais comum devido à segurança no manuseio e pela facilidade de se manter a umidade relativa constante, que é uma das vantagens deste método, ou seja, se houver evaporação de água, alguns sais precipitam, mas a umidade relativa não varia, e ainda por ser um método conveniente e barato.

Além disso, a maioria dos reagentes está disponível numa pureza razoável, não são voláteis e são bastante estáveis. Mas cuidados devem ser tomados, como evitar uso de soluções em temperaturas próximas do ponto de transição onde novos hidratos são formados, provocando variações de temperatura não lineares.

Para a modelagem de curvas de umidade de equilíbrio tem sido utilizadas relações matemáticas semi-teóricas e empíricas. Diversas equações têm sido utilizadas para expressar o teor de umidade de equilíbrio em função da temperatura e umidade relativa do ar (OLIVEIRA JÚNIOR, 2003). Essas equações descritas na literatura, em geral, são não lineares, onde se estimam parâmetros para ajuste dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados (Gauss-Newton, Marquadt). Algumas das equações mais usadas se encontram na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Equações de isotermas para determinação de umidade de equilíbrio (M_{eq})			
Nome	Equação		Referência
Sabbah	$M_{eq} = (a \cdot UR^b) / (T^c)$	(2.1)	Araújo <i>et al.</i> (2001)
Copace	$M_{eq} = \exp[a - b \cdot T + c \cdot UR]$	(2.2)	Corrêa <i>et al.</i> (1995)
Oswin Modificada	$M_{eq} = (a + b \cdot T) \cdot (UR / (1 - UR))^c$	(2.3)	Oswin (1946)
Sigma-Copace	$M_{eq} = \exp[a - b \cdot T + c \cdot \exp(UR)]$	(2.4)	Corrêa <i>et al.</i> (1995)
Henderson	$M_{eq} = (((\log(1 - UR)) / (-1 \cdot a \cdot (T)))^{1/b})$	(2.5)	Henderson (1952)
Henderson-Thompson	$M_{eq} = (((\log(1 - UR)) / (-1 \cdot a \cdot (T + c)))^{1/b})$	(2.6)	Thompson (1968)
Chung-Pfost	$M_{eq} = (-1/b) \cdot \log(((T + c) \cdot \log(UR)) / (-1 \cdot a))$	(2.7)	Chung e Pfost (1967)
Chen-Clayton	$M_{eq} = (-1/c \cdot (T^d)) \cdot \log((\log(UR)) / (-1 \cdot a \cdot (T^b)))$	(2.8)	Chen e Clayton (1971)
Halsey modificada	$M_{eq} = ((-\exp(a \cdot T + c)) / (\log(UR)))^{1/b}$	(2.9)	Osborn <i>et al.</i> (1989)

Sendo: a , b , c e d os parâmetros das equações estimados por mínimos quadrados; UR a umidade relativa do ar e T a temperatura.

Barrozo (1995) em sua tese, empregando o método estático utilizando soluções saturadas de sais, estudou diferentes modelos propostos para determinar qual a melhor equação representava a isoterma de equilíbrio de sementes de soja. Os modelos estudados foram as equações propostas por: Henderson, Henderson-Thompson, Chung-Pfost, Chen-

Clayton e Halsey modificada. Utilizando uma análise criteriosa sobre a estimação de parâmetros em modelos não lineares, concluiu que a equação que garantia a validade das inferências estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados foi a equação modificada de Halsey (OSBORN *et al.*, 1989).

2.6 – Principais formas de conservação dos resíduos de frutas

Existem várias estratégias possíveis para o melhor aproveitamento do teor de compostos bioativos das frutas e de seus resíduos, bem como uma diminuição da atividade microbiana destes, aumentando o seu tempo de vida prateleira. Dentre elas destaca-se o enriquecimento fenólico por via biotecnológica (CORREIA *et al.*, 2004), a obtenção de extratos (MBAVENG *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009a), a secagem por radiação infravermelha, a secagem através de um secador rotatório (SILVA, 2014), a secagem em leito fixo, a desidratação osmótica, dentre outros.

A secagem é uma rotina operacional necessária para a adequada armazenagem do material, que consiste na remoção da maior parte da umidade através de um processo que combina a produção de correntes de ar aquecido entre as massas dos materiais, através de um processo mecânico. Silva (2004) define secagem como um processo termodinâmico que tem por objetivo reduzir o teor de umidade. Uma das vantagens da secagem é o aumento da resistência que este procedimento proporciona a degradação devido ao decréscimo da atividade de água, sendo estes alimentos preservados da deterioração (SIMAL *et al.*, 2000).

Weber (1995) explica que a secagem mecânica tem por finalidade diminuir artificialmente o teor de umidade, até um limite adequado, sem que comprometa suas características naturais.

A secagem de sólidos por passagem de ar quente é uma operação muito utilizada nas áreas agrícola, química, alimentícia e farmacêutica, sendo crescente ultimamente o número de trabalhos destinados a este assunto. É um processo complexo em que ocorre, simultaneamente, a transferência de calor e de massa (SPENCER, 1969), podendo proporcionar variações significativas de temperatura e de umidade, conforme constatado por Calado e Biscaia Jr. (1992), Calçada *et al.* (1993), dessa forma, desencadeando alterações na qualidade do produto.

Para a secagem de resíduos de frutas, devido a elevada capacidade de processamento, uma opção que se coloca é o secador rotatório de contato direto, o qual é constituído de um cilindro levemente inclinado em relação à horizontal e que gira em torno de seu eixo longitudinal. Um protótipo semelhante foi utilizado por Silva (2014) para a secagem do resíduo de acerola. Porém, segundo Almeida *et al.* (2006) a secagem de frutas é normalmente realizada em secadores de leito fixo, pois os mesmos possuem um barato custo de produção, bem como uma operação fácil e como o material fica estático no leito não possui problemas devido ao alto teor de umidade dessas frutas, em geral.

No entanto, para o entendimento e a predição da secagem em leito fixo em camada espessa faz-se necessário o entendimento da cinética de secagem, que normalmente é obtida em leitos de camada delgada.

2.7 - Secagem em leito fixo em camada delgada

Para determinar as dimensões de um equipamento de secagem, é necessário que se conheça o tempo requerido para secar uma substância de um teor de umidade inicial a outro menor, sob condições pré-especificadas. Também é de relevância para o dimensionamento de equipamentos de secagem a investigação da influência de diferentes condições de secagem (do agente de secagem e do material em secagem) exercida sobre a taxa de secagem de um material. Portanto, é essencial o conhecimento de como se dá o transporte de umidade no interior do sólido.

Os produtos são muito diferentes entre si, devido a sua composição, estrutura, e suas dimensões. As condições de secagem são muito diversas, de acordo com as propriedades do ar de secagem e a forma como se faz o contato ar-produto: por exemplo, secagem com ar quente na superfície de um leito de partículas é um caso (a água estando situada dentro das partículas), ou outro caso é a suspensão de uma partícula em um fluxo de ar.

Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre a transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor d'água existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de matéria (massa) para

o ar. Esta última se faz na forma de vapor de água. Uma parte do calor que chega ao produto é utilizada para vaporizar a água (OLIVEIRA, 2005).

A evolução destas transferências simultâneas de calor e de massa no decorrer da operação de secagem faz com que esta seja dividida esquematicamente em três períodos.

O primeiro período de indução ou o período de se entrar em regime operacional. No começo, o produto é geralmente mais frio do que o ar, a pressão parcial de vapor da água na superfície do produto é débil e, por consequência, a transferência de massa e a velocidade de secagem também são débeis. O calor chegando em excesso acarreta uma elevação da temperatura do produto ocorrendo um aumento de pressão e da velocidade de secagem. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a Transferência de Massa. Se a temperatura do ar for inferior àquela do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem (PARK *et al.*, 2007).

O segundo período consiste no período de velocidade (taxa) constante de secagem. Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, por sua vez, é também constante e igual à temperatura de bulbo úmido, característica do fato de que as transferências de calor e de massa se compensam exatamente. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante. Este período continua enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto seja suficiente para acompanhar a perda por evaporação de água na superfície. É bom ressaltar que para os materiais biológicos é difícil a existência deste período, pois as condições operacionais de secagem são tais que, as resistências de transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação da superfície ao ambiente seja bem superior à taxa de reposição de umidade do interior à superfície do material (PARK *et al.*, 2007).

O terceiro consiste no período de velocidade (taxa) decrescente de secagem. Desde o momento em que a água começa a ser deficiente na superfície, a velocidade de secagem diminui. Apesar de alguns autores definirem o valor de teor de água do produto no ponto de transição entre o segundo e o terceiro período como sendo o teor de água crítico, seria conveniente denominar este ponto como o ponto de inflexão de taxa constante à taxa decrescente de secagem, pois este ponto, longe de ser uma propriedade física do material, é um ponto que depende inclusive das condições operacionais de

secagem. Durante este período, a troca de calor não é mais compensada, conseqüentemente, a temperatura do produto aumenta e tende assintoticamente à temperatura do ar. Durante todo este período o fator limitante é a migração interna de água. Esta redução da taxa (ou velocidade) de secagem é às vezes interpretada como uma diminuição da superfície molhada no período 2, mas a interpretação mais frequente é pela diminuição da pressão parcial de vapor de água na superfície. No final deste período o produto estará em equilíbrio com o ar (PARK *et al.*, 2007).

Segundo Prado (1999), o estudo em camada fina e leito fixo cresce de importância quando se trata de materiais, para os quais as informações sobre comportamento cinético são escassas, possibilitando o estudo da influência das variáveis do processo sobre a transferência de massa, uma vez que há amplo controle das condições operacionais sendo possível diferenciar os efeitos da temperatura, umidade e velocidade superficial do ar.

Os modelos usados para representar a cinética de secagem são classificados em empíricos, os quais fornecem um bom ajuste dos dados para uma modelagem matemática pouco complexa, no entanto, não são passíveis de extrapolação. Os semi-empíricos são mais fundamentados em teoria e englobam parâmetros com temperatura, pressão e umidade relativa (MOREIRA, 2000; SILVA, 2014).

Silva (2014) afirmou que a equação proposta por Lewis (1921), trata-se de uma analogia à lei de Newton do Resfriamento. As equações propostas por Brooker *et al.* (1974) e Henderson e Henderson (1968) podem ser vistas como simplificações da solução analítica do modelo difusivo, onde somente o primeiro e o segundo termos da série são considerados, respectivamente (BARROZO, 1995). As equações de Page (1949) e Overhults (1973) são oriundas de modificações empíricas da equação de Lewis (1921). As equações citadas se encontram na Tabela 2.3.

A modelagem da cinética de secagem geralmente ocorre a partir de algumas suposições tais como: difusão radial simétrica, teor de umidade uniforme, o coeficiente de difusão efetivo é constante, não ocorre encolhimento da partícula (ou este é desprezível), o teor de umidade na periferia do material atinge quase instantaneamente o valor de equilíbrio, e, por fim, consideram que o material é próximo a uma esfera de raio r . Diante dessas simplificações, é possível a partir de modelos semi-empíricos, estudar o comportamento frente à secagem (COSTA, 2010).

Tabela 2.3 – Modelos de cinética de secagem.

Modelo	Eq.	Referência
$MR = \exp(-kt)$	(2.10)	Lewis (1921)
$MR = A \exp(-kt)$	(2.11)	Brooker <i>et al.</i> (1974)
$MR = A \exp(-kt) + \frac{1}{9} \exp(-kt)$	(2.12)	Henderson e Henderson (1968)
$MR = \exp(-kt^n)$	(2.13)	Page (1949)
$MR = \exp[-(kt)^n]$	(2.14)	Overhults <i>et al.</i> (1973)

Vários pesquisadores utilizaram modelos matemáticos para descreverem a secagem de materiais biológicos: Silva *et al.* (2014) em seu trabalho relataram que o modelo cinético de Overhults foi o que melhor representou os dados experimentais para os resíduos de acerola secos em aparelho via radiação infravermelha. Perazzini (2011) verificou dentre vários modelos que o de Overhults (1973) foi o que mais se aproximou dos resultados obtidos experimentalmente na secagem de resíduos de frutas cítricas. Vêras (2010) observou que os modelos de Lewis, Brooker e Page representaram adequadamente os dados da cinética de secagem da pimenta dedo-de-moça.

2.8 - Secagem em leito fixo em camada espessa

Segundo Souza (2013), a secagem em leito fixo é um processo no qual o leito de partículas permanece estático no secador e o gás de secagem percorre o leito, transferindo calor para a fase sólida e retirando água. Os secadores de leito fixo mais utilizados são silos cilíndricos metálicos. O produto é colocado por elevadores pela parte superior e distribuído homogeneamente no interior do silo, onde fica estático.

A secagem estacionária ocorre em camadas, em função da formação da frente de secagem, que correspondem às regiões de intercâmbio de água entre as sementes e o ar (RANGEL *et. al.*, 1997; CAVARIANI *et al.*, 1999; PESKE & VILLELA, 2004). Na região anterior à frente de secagem, as sementes permanecem secas e a temperatura é maior e, na região posterior, tem-se sementes úmidas e baixa temperatura (SOUZA, 2013). O esquema de secagem em camadas está representado na Figura 2.1.

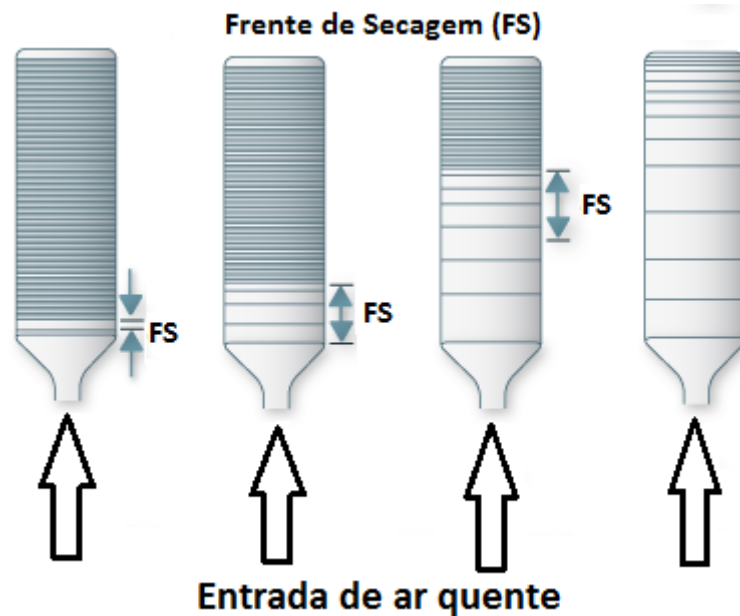


Figura 2.1 – Esquema de secagem do secador de leito fixo em camadas.

Vários parâmetros afetam o processo de secagem, sendo que muitos deles são dependentes da estrutura do sólido e podem apresentar variações para um mesmo produto que tenha sido feito por processos diferentes ou até mesmo em lotes diferentes do mesmo processo (ARRUDA, 2008).

Neste caso, as principais variáveis para o controle de um secador são a temperatura de entrada e saída do ar e a umidade de entrada e saída do material. Isso pode ser feito manualmente por operadores ou por sistemas eletrônicos. Para melhorar a eficiência do processo (maior exatidão e homogeneidade no teor de umidade final da massa da semente e a segurança) são utilizados sistemas de controle compostos por sensores de umidade e temperatura, cabos e uma unidade de processamento que recebe todos os dados e comanda a carga e descarga do produto (BORGES, 2002). Outros fatores que também influenciam no resultado da secagem são o tempo e a velocidade do ar que percorre o secador.

2.8.1 - Modelo matemático para secagem de leito fixo em camada espessa

De acordo com Parry (1985), os modelos matemáticos dos processos de secagem podem ser classificados como modelos logarítmicos e exponenciais; modelos simplificados de balanço de calor e massa; e modelos baseados em equações diferenciais parciais. Os primeiros a serem desenvolvidos devido à simplicidade na obtenção de soluções foram os modelos logarítmicos e exponenciais. Em seguida, foram

desenvolvidos diversos modelos empíricos e semi-empíricos baseados em balanços de calor e de massa, porém com grandes simplificações com o intuito de facilitar o alcance de soluções com recursos computacionais ainda não muito avançados. Com a evolução dos recursos computacionais, os modelos de secagem baseados em equações diferenciais parciais com menor número de restrições tem ganhado força.

Hukill (1954 *apud* BROOKER *et al.* 1992) utilizou um modelo simplificado de camada espessa, analisando uma célula com ar de secagem à vazão constante, considerando o calor sensível da semente desprezível e a entalpia do ar que passa pela semente igual à energia necessária para a evaporação. Este autor obteve uma equação diferencial que relaciona a variação da umidade em relação ao tempo, com a variação da temperatura em relação à profundidade.

Segundo Courtois (1991), os modelos de secagem podem ser divididos em três grupos: modelos baseados na "difusão"; modelos baseados na Teoria da Termodinâmica de Processos Irreversíveis TPI ("Irreversible Thermodynamics"); e os modelos "pseudofísicos", ou considerados como tal, baseados na utilização de leis físicas já estabelecidas.

Nos modelos baseados na "difusão" o material a ser seco é assimilado a uma forma conhecida, geralmente a esfera ou um cilindro finito, supostamente homogêneo e isotrópico. A solução para este tipo de modelo é geralmente executada a partir de solução através de séries infinitas por Crank (1967 *apud* BROOKER *et al.*, 1992; COURTOIS, 1991), que supôs constantes a difusividade e o grau de umidade superficial, sendo restrito ao período de taxa decrescente; e também a partir do método das diferenças finitas (HAGHIGHI *et al.* 1988 *apud* COURTOIS, 1991) abrangendo também o período de secagem de taxa constante.

Os modelos baseados na Teoria da Termodinâmica de Processos Irreversíveis TPI têm como vantagem permitir uma comparação entre diferentes fluxos. A desvantagem é que este tipo de modelo foi desenvolvido para materiais inertes (GUIMARÃES, 2005), principalmente areia, que são bastante distintos dos grãos, sementes e resíduos. Todavia, com muitas simplificações, este tipo de modelagem se torna um simples modelo difuso-convectivo.

Já os modelos "pseudofísicos" seguem a concepção do uso de compartimentos para a simulação sendo amplamente utilizado na biologia. Apresenta a grande vantagem de exigir o uso de poucos recursos computacionais na simulação do gradiente existente no produto a ser seco. Segundo Courtois (1991), uma aplicação bastante interessante foi feita

por Toyoda (1988 *apud* GUIMARÃES, 2005) na simulação da secagem de arroz associando uma semente a dois compartimentos concêntricos ou dois tanques em cascata para a umidade e um compartimento simples para a temperatura, considerando que o fluxo de água existente entre os dois compartimentos é proporcional à diferença do grau de umidade. Courtois (1991) se utilizou de um modelo pseudofísico para a secagem de milho, considerando três compartimentos para o grau de umidade a uma temperatura uniforme, ocorrendo no compartimento periférico a vaporização da água enquanto que a variação da umidade se processaria nos dois compartimentos internos.

Boily e Bern (1985 *apud* GUIMARÃES, 2005) classificaram os modelos de secagem em dois tipos: semiteóricos ou baseados na difusão, baseados na equação de difusão resolvida por Crank (1964); e modelos empíricos baseados na equação de secagem de Page.

Brooker *et al.* (1992) classificam os modelos de secagem de camada espessa para o dimensionamento de diversos tipos de secadores nos seguintes tipos: modelos baseados em equações diferenciais que expressam nas leis de transferência de calor e massa e que conduzem a um sistema de equações capazes de serem resolvidas com a utilização de recursos computacionais; modelos baseados na camada estacionária utilizados para a simulação de secagem em silos e secadores de colunas; e modelos simplificados de camada espessa.

Através do uso de modelos baseados em equações diferenciais, os seguintes tipos de modelagem da secagem foram propostos por Brooker *et al.* (1992): a) secagem em leito fixo, aplicável à secagem em silos e a secadores de colunas para lotes de sementes (batch), sendo o balanço de energia e de massa feito através da análise das trocas num volume diferencial ($S \, dx$), localizado arbitrariamente no leito fixo de partículas a serem secas; b) secagem de fluxo cruzado, onde a direção do fluxo de ar e do fluxo da massa de sólidos a serem secas são perpendiculares, sendo que os balanços de energia e de massa podem ser efetuados através de um volume diferencial para uma determinada posição na massa de partículas que se desloca de uma maneira similar a da secagem de leito fixo; c) secagem de fluxo concorrente, tomando-se por base as mesmas considerações que a secagem de leito fixo, este modelo de secagem é obtido através do balanço de massa e calor num elemento diferencial de volume do secador ($S \, dx$); e d) secagem de fluxo contra corrente. Neste caso o ar e a massa de sementes a serem secas se deslocam em sentidos opostos, sendo que a modelagem matemática para este caso consiste na formulação do balanço de energia e massa de um volume elementar do sistema ($S \, dx$),

considerando o deslocamento do material como sendo o sentido positivo, podendo-se, também neste caso, assumirem-se as mesmas considerações que a secagem em leito fixo.

A modelagem utilizada por Brooker *et al.* (1992) é conhecida como modelos a duas fases, e são formulados de acordo com as leis fundamentais de balanço de energia e massa com base na termodinâmica das misturas.

O modelo a duas fases associa a cada ponto do sistema uma fase sólida e outra gasosa com velocidade, umidade e temperatura próprias. O equacionamento da conservação de massa e energia estabelecidas para cada fase, juntamente com elementos adicionais em relação à transferência de calor e massa entre essas fases e informações de equilíbrio termodinâmico compõem o corpo dessa teoria. Os equacionamentos propostos por vários autores, entre eles Brooker *et al.* (1974), também conhecido como o modelo de Michigan e Ingram (1976), são similares, com algumas particularidades.

A câmara de leito fixo considerada consiste de um cilindro dentro do qual estão depositadas partículas sólidas porosas, conforme apresentado na Figura 2.2.

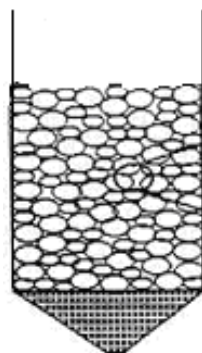


Figura 2.2 - Esquema da câmara de secagem em leito fixo.

Considera-se que o processo de transferência de calor e massa inicia quando começa a passagem de ar quente, no sentido vertical entre as partículas. Nesta situação, ocorre transferência de calor do ar para as partículas do sólido e transferência de massa (de água na forma de vapor) do sólido para o ar. O balanço de energia e de massa é feito através da análise das trocas em um volume diferencial ($S \, dy$) localizado no leito fixo de secagem, de acordo com a Figura 2.3. O equacionamento é composto por quatro incógnitas: M , a umidade das partículas sólidas; W , a umidade absoluta do fluido; T_s , a temperatura das partículas sólidas; e T_f , a temperatura do fluido.

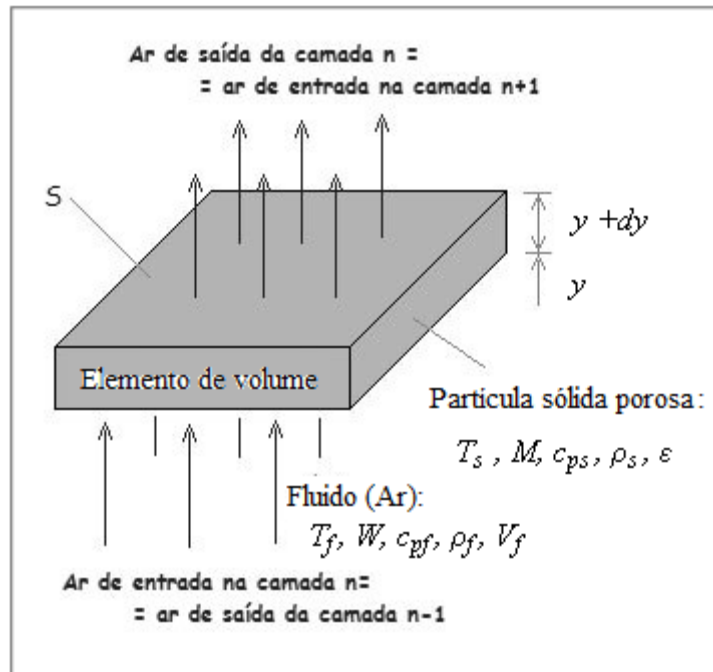


Figura 2.3 - Camada fina.
 (GUIMARÃES, 2005 modificada)

Algumas considerações são assumidas para o desenvolvimento do modelo:

- a) A diminuição de volume do produto ao ser seco pode ser negligenciada;
- b) O gradiente de temperatura interna do produto é desprezível;
- c) A condução devido ao contato partícula-partícula é desprezível;
- d) A vazão do fluido é constante;
- e) A célula de secagem é considerada adiabática, com capacidade térmica negligenciável;
- f) O calor da mistura ar-vapor de água e da partícula sólida é considerado constante durante o processo;
- g) As equações de cinética de secagem desenvolvidas e para o equilíbrio higroscópico são suficientemente precisas;

Para o balanço de energia do fluido podemos considerar que o calor transferido por convecção é igual a diferença entre a energia transportada pelo ar para dentro e para fora do volume de controle mais a variação em relação ao tempo na energia do fluido nos espaços vazios. A quantidade de fluido que passa em y no volume de controle ($S dy$) no tempo dt é igual a:

$$(\rho_f V_f + \rho_f V_f W) S dt \quad (2.15)$$

Sendo: ρ_f a densidade do fluido (ar); V_f a velocidade superficial do fluido; W a umidade absoluta do fluido.

A energia do fluido que entra e passa em $(S dy)$ no tempo dt é igual a:

$$(\rho_f V_f C_{pf} + \rho_f V_f W C_{pv}) S T_f dt \quad (2.16)$$

Sendo: C_{pf} o calor específico do fluido (ar); C_{pv} o calor específico do vapor d'água e T_f a temperatura do fluido.

A energia do fluido que sai em $(S dy)$ no tempo dt é igual a:

$$(\rho_f V_f C_{pf} + \rho_f V_f W C_{pv}) \left(T_f + \frac{\partial T_f}{\partial y} dy \right) S dt \quad (2.17)$$

A alteração na energia do ar em relação à posição vertical é:

$$(\rho_f V_f C_{pf} + \rho_f V_f W C_{pv}) \frac{\partial T_f}{\partial y} dy S dt \quad (2.18)$$

A variação do calor sensível do fluido no interior do volume de controle em relação ao tempo é igual a:

$$(\rho_f C_{pf} + \rho_f W C_{pv}) \varepsilon S dy \frac{\partial T_f}{\partial t} dt \quad (2.19)$$

Sendo: ε a porosidade do leito e t o tempo.

A alteração total no calor sensível do ar no tempo é:

$$(\rho_f C_{pf} + \rho_f W C_{pv}) S dy \left(V_f \frac{\partial T_f}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial T_f}{\partial t} \right) \quad (2.20)$$

No entanto, a medida que o ar se move através do produto ocorre troca de calor por convecção. Assim a mudança no calor sensível do ar no tempo dt que resulta desta transferência de calor é igual a:

$$-ha(T_f - T_s)Sdydt \quad (2.21)$$

Sendo: h o coeficiente de transferência de calor; a a área interfacial de transferência volumétrica e T_s a temperatura das partículas sólidas

Igualando as Eq. 2.20 e 2.21 temos:

$$V_f \frac{\partial T_f}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{-ha}{(\rho_f C_{pf} + \rho_f W C_{pv})} (T_f - T_s) \quad (2.22)$$

Sendo $V_f \rho_f = G_f$ (fluxo mássico), temos que a energia do fluido torna-se:

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{-ha(T_f - T_s) - G_f(C_{pf} + W C_{pv}) \frac{\partial T_f}{\partial y}}{\varepsilon \rho_f (C_{pf} + W C_{pv})} \quad (2.23)$$

Para o balanço de energia no produto a ser seco, temos que a energia transferida por convecção do ar para as partículas do leito será a soma das energias necessárias para aquecer as partículas para que a água se evapore destas e aquecer a água e vaporada da superfície das partículas. Desse modo, para qualquer instante t a energia das partículas do leito no volume $S dy$ será:

$$Sdy(\rho_s C_{ps} + \rho_s C_{pl} M) T_s \quad (2.24)$$

Sendo: ρ_s a densidade do sólido (ar); C_{ps} calor específico do sólido; C_{pl} o calor específico da água líquida; M a umidade do sólido.

Para o tempo $t+dt$ a energia é:

$$Sdy(\rho_s C_{ps} + \rho_s C_{pl} M) \left(T_s + \frac{\partial T_s}{\partial t} dt \right) \quad (2.25)$$

A quantidade de umidade evaporada no tempo dt é igual à alteração da umidade do ar que passa através de $(S dy)$, sendo:

$$G_f \frac{\partial W}{\partial y} S dy dt \quad (2.26)$$

A energia requerida para eevaporação no tempo dt é:

$$\lambda G_f \frac{\partial W}{\partial y} S dy dt \quad (2.27)$$

Sendo: λ o calor latente de vaporização.

A energia para aquecer o vapor de água evaporado das partículas do volume de controle a uma temperatura T_s para uma temperatura do fluido T_f no tempo dt é:

$$C_{pv}(T_f - T_s) G_f \frac{\partial W}{\partial y} dy dt \quad (2.28)$$

O balanço de energia para as partículas do volume de controle é então:

$$ha S dy (T_f - T_s) dt = (\rho_s C_{ps} + \rho_s C_{pl} M) S dy \frac{\partial T_s}{\partial t} dt - [\lambda + C_{pv}(T_f - T_s)] G_f \frac{\partial W}{\partial y} dy S dt \quad (2.29)$$

Ou:

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{ha}{\rho_s C_{ps} + \rho_s C_{pl} M} (T_f - T_s) + \frac{\lambda + C_{pv}(T_f - T_s)}{\rho_s C_{ps} + \rho_s C_{pl} M} G_f \frac{\partial W}{\partial y} \quad (2.30)$$

Para a umidade do ar, temos que a quantidade de água que entra e sai do volume de controle $(S dy)$ é igual à taxa de variação da umidade do ar e a variação do teor de água nas partículas sólidas. A quantidade de água que entra no plano y , em qualquer instante t é:

$$G_f S W dt \quad (2.31)$$

E que deixa o plano $y + dy$ é:

$$G_f S \left(W + \frac{\partial W}{\partial y} dy \right) dt \quad (2.32)$$

Assim, a alteração da umidade do ar em relação a y é:

$$G_f S \frac{\partial W}{\partial y} dy dt \quad (2.33)$$

A alteração da umidade do ar no interior do volume de controle em relação ao tempo é igual a:

$$\varepsilon S dy \rho_s \frac{\partial W}{\partial t} dt \quad (2.34)$$

A variação do teor de umidade das partículas no volume de controle no tempo dt é:

$$\rho_s S dy \frac{\partial M}{\partial t} dt \quad (2.35)$$

O balanço de massa para a umidade do fluido será:

$$\rho_s S dy \frac{\partial M}{\partial t} dt = G_f S W dt - G_f S \left(W + \frac{\partial W}{\partial y} dy \right) dt + \varepsilon S dy \rho_s \frac{\partial W}{\partial t} dt \quad (2.36)$$

Para o balanço de massa para o teor de umidade das partículas sólidas a serem secadas se utiliza uma das equações de camada delgada, que pode ser expressa por uma equação teórica de difusão, semi-empírica ou por uma equação empírica. Temos então que:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \exp(-kt)^n \quad (2.37)$$

Para que se processe a solução numérica de um sistema de equações que modelam um fenômeno físico, condições iniciais e de contorno devem ser conhecidas. Para o caso do modelo de secagem de sementes em leito fixo estas condições são dadas pelas condições iniciais de temperatura do ar e da semente e pelo grau de umidade inicial da semente e umidade do ar de secagem.

2.9 - Principais estudos de secagem de resíduo de acerola

Alguns estudos foram encontrados na literatura que envolvem a secagem de resíduos de acerola.

Moreira *et al.* (2009) tiveram como objetivo a produção de um extrato micro encapsulado a partir do extrato do bagaço de acerola utilizando maltodextrina e goma de cajuzeiro como auxiliares de secagem. Os compostos de interesse foram recuperados por prensagem do bagaço diluído em solvente (solução aquosa de ácido cítrico), posteriormente realizaram a secagem em *spray dryer*. As condições mais adequadas de processamento, baseadas não apenas na retenção dos compostos de interesse, mas também nas propriedades físicas dos produtos finais obtidos foram a temperatura de entrada e a proporção encapsulante/sólidos de acerola; tendo o material encapsulante menos de 80% de goma de cajuzeiro.

Nóbrega (2012) realizou um estudo para avaliar o processo de secagem do resíduo de acerola e o impacto sobre o produto final. O autor avaliou a secagem em secador convectivo de bandejas (Figura 2.4) sob condições controladas de temperatura (60, 70 e 80°C), de velocidade do ar (4,0; 5,0 e 6,0 m/s) e de espessura do material (0,5; 0,62 e 0,75 cm) mediante a aplicação de planejamento experimental do tipo fatorial 2³ com três pontos centrais. Houve uma diminuição dos compostos bioativos após a secagem nas condições estudadas, porém a concentração final desses compostos detectada no produto desidratado caracterizou o pó do resíduo de acerola como ingrediente com elevado potencial bioativo.

Abud e Narain (2009) estudaram a incorporação da farinha de resíduos do processamento de polpa de fruta em biscoitos. Foram realizados testes sensoriais para verificar a aceitabilidade dos biscoitos com incorporação de resíduos nos percentuais de 5, 10, 15 e 20% em substituição à farinha de trigo. As secagens foram realizadas em secador tipo cabine com circulação de ar forçada a 55°C até a massa do material seco não

variar. Os resultados apresentados para os resíduos de acerola foram de elevado teor de carboidratos. Além disso, para as quatro frutas estudadas, obteve-se uma aceitabilidade maior para a incorporação de 10% da farinha dos resíduos aos biscoitos.

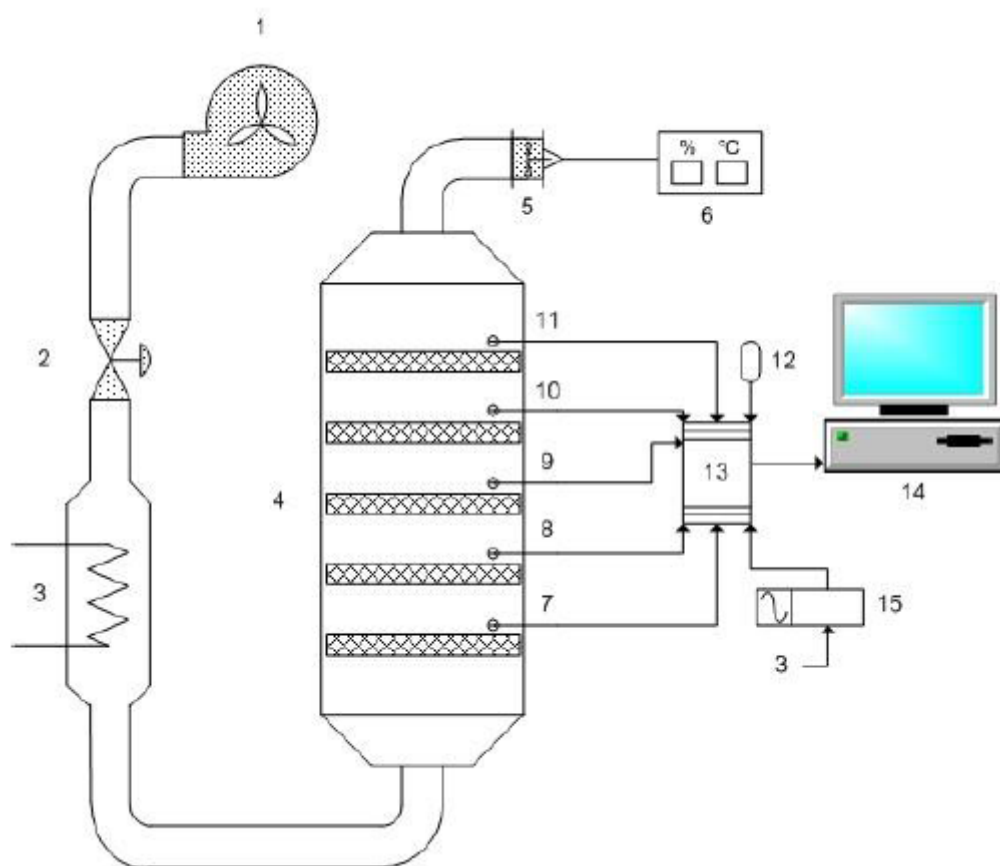


Figura 2.4 – Esquema de monitoramento e controle do sistema de secagem (1 – soprador; válvula de controle de vazão; 3 – trocador de calor; 4 – câmara de secagem; 5 – anemômetro; 6 – termohigrômetro; 7, 8, 9, 10, 11 – termopar tipo K; 12 – sensor de temperatura ambiente, cód. LM35DT; 13 – placa de aquisição de dados; 14 – computador com software SCADADRYER e 15 – relé de estado sólido).

Bortolotti *et al.* (2012) realizaram estudos de secagem de resíduos de acerola em leito de jorro, porém devido à baixa escoabilidade no leito de jorro, a sua baixa densidade e umidade elevada foi adicionado ao resíduo a soja como material de apoio com a finalidade da manutenção da estabilidade fluidodinâmica e prevenção da contaminação física do material, preservando suas características alimentícias. O teor de vitamina C, fenólicos e flavonoides (todos em base seca) obtidos foram maiores no resíduo seco em relação ao resíduo de acerola *in natura*.

Silva (2014) realizou a secagem do resíduo de acerola em secador roto-aerado (Figura 2.5) e em um aparelho de secagem via radiação infravermelha, utilizando alguns pré-tratamentos do material com o objetivo de uma maior eficiência de secagem.

A autora avaliou o teor de ácido cítrico, de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais antes e após a secagem nos equipamentos diferentes. As secagens em infravermelho permitiram observar o efeito benéfico do etanol pulverizado sobre a superfície das sementes de acerola. Este pré-tratamento favoreceu tanto a secagem quanto os teores de fenólicos e flavonoides após a secagem.

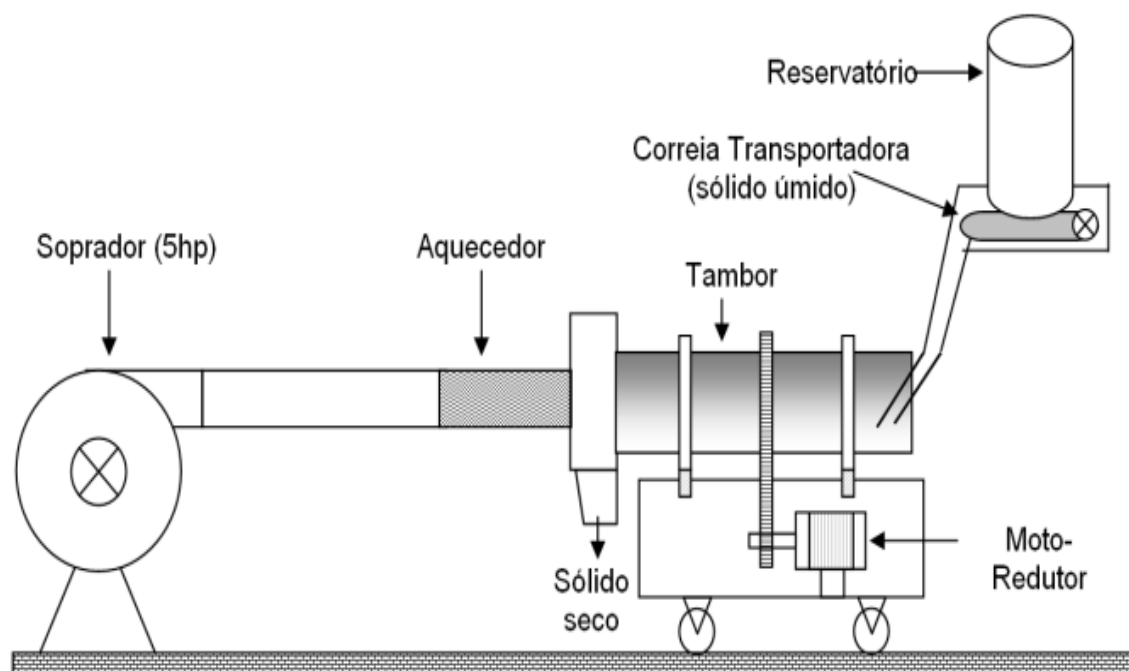


Figura 2.5 – Aparato experimental disponível para os experimentos de secagem.
Fonte: Adaptado de Silvério (2012).

Nas secagens em secador roto-aerado, este pré-tratamento mostrou-se favorável para condições operacionais mínimas, isto é, temperatura e velocidade do ar de secagem iguais a 80°C e 1,5 m/s, respetivamente. No entanto, para as condições intermediárias (115°C e 2,25 m/s) e extremas (150°C e 3,0 m/s) este pré-tratamento não implicou em aumentos significativos da remoção de umidade.

Marques (2013) estudou o aproveitamento do resíduo de acerola para a produção de farinhas de bagaço de acerola (FBA), de farinhas de sementes de acerola (FSA) e a formulação de novos produtos como barras de cereais (BC). As sementes foram secas em estufa ventilada, à temperatura de aproximadamente 45°C e o bagaço foi liofilizado, ambos até que não houvesse variação da massa final. Foram preparadas barras de cereais com diferentes concentrações das farinhas de acerola e barras de controle com adição apenas de aveia. As barras de cereais com adição de 12,5% de FSA e 12,5% de aveia integral e as com adição de 12,5% de FBA e 12,5% de aveia integral foram consideradas

com maior valor nutricional atendendo às exigências do mercado consumidor, com baixo valor energético e teores elevados de fibras alimentares.

Portanto, a secagem do resíduo de acerola tem se mostrado eficiente na recuperação do mesmo, principalmente pela boa funcionalidade apresentada pelos resultados dos trabalhos encontrados até então na literatura. Observa-se que não se encontram trabalhos na literatura de secagem deste resíduo em secador de leito fixo em camada espessa. Sendo este resíduo uma potencial fonte de benefícios à saúde humana a busca por equipamentos para a secagem de resíduos agroindustriais se mostra fundamental. Porém, é preciso também evoluir nas técnicas de identificação e de quantificação dos compostos nos resíduos de frutas de uma forma geral.

2.10 – A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) aplicada a frutas e seus resíduos

Segundo Amaral (2005), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) tem chamado a atenção dos químicos de alimentos devido ao fato de que procedimentos analíticos mais rápidos, mais potentes e mais limpos estão sendo requeridos para o controle de qualidade nas indústrias e em agências de regulamentação.

A ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C também vem se destacando entre as técnicas inovadoras para a avaliação da maturação de frutas, aonde vem sendo aplicada com sucesso em análise qualitativa e semi-quantitativa permitindo a obtenção de informações químicas de uma grande variedade de compostos de forma rápida e sem destruição da amostra (AMARAL, 2005).

A utilização da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), bem como a versatilidade dos equipamentos tem avançado consideravelmente, desde a primeira identificação de sinais em um espectro em 1945 por Bloch, Purcell e colaboradores. O fenômeno de ressonância magnética nuclear está relacionado com as características intrínsecas dos spins nucleares, e tem possibilitado uma melhor compreensão das propriedades físico-químicas dos núcleos e das moléculas (GLADDEN, 1994).

As técnicas espectroscópicas, de uma maneira geral, são baseadas no princípio de que as moléculas e átomos podem interagir de diferentes formas com a radiação eletromagnética, revelando informações estruturais e termodinâmicas de forma qualitativa e/ou quantitativa, dependendo da intensidade e do comprimento de onda da radiação utilizada. Os métodos espectroscópicos possibilitam análises rápidas e diretas, podendo detectar vários compostos simultaneamente (IBÁÑEZ & CIFUENTES, 2001).

A ressonância magnética nuclear apresenta as características descritas acima, além de permitir uma boa reprodutibilidade na detecção de componentes. Teoricamente, todos os compostos solúveis em uma mistura podem ser determinados quantitativamente, se estes estiverem dentro dos limites de detecção do aparelho de RMN usado (na ordem de partes por milhão) (BELTON *et al.*, 1996).

Os alimentos são caracterizados como misturas complexas, que apresentam em sua constituição uma grande variedade de compostos como proteínas, carboidratos, ácidos orgânicos, ésteres, álcoois, ácidos graxos, água, etc. A RMN de alta resolução tem sido usada como um método não destrutivo na caracterização de alimentos sólidos e líquidos, e na identificação de variações de composição química, fornecendo a “impressão digital” e identificando marcadores (GIL *et al.* 2000) químicos nestas misturas. Técnicas de pulsos e artifícios instrumentais como a supressão de sinais, têm sido utilizadas para melhorar a resolução dos espectros e eliminar problemas de sobreposição de sinais nas análises que apresentem espectros complexos.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear está baseada na medida da absorção da radiação eletromagnética na região de radiofrequência (4 – 900 MHz), por um núcleo atômico, com spin diferente de zero, sob a influência de um campo magnético (SKOOG *et al.*, 2002).

A RMN é um fenômeno que pode ser observado em qualquer isótopo que apresente números quânticos de spin, $I > 0$. Isto só ocorre com isótopos de números ímpares de prótons e/ou nêutrons. Entre os núcleos com spin diferente de zero, o isótopo do ^1H é o mais usado na análise de alimentos, devido a sua alta abundância isotópica, de 99,98%. No entanto, estudos com ^{13}C têm despertado um grande interesse, pelo fato de que a pequena abundância isotópica do núcleo ^{13}C elimina as complicações relacionadas à multiplicidade de sinais originária de acoplamentos ^{13}C - ^{13}C . Dessa forma, um único sinal de ressonância será observado no espectro para cada carbono presente na amostra (RUTLEDGE, 2001).

Após a aplicação de um pulso de radiofrequência, o sistema nuclear de spin apresenta um excesso de energia. A fim de retornar ao estado de equilíbrio térmico o sistema de spin redistribui este excesso de energia através de um processo denominado de relaxação (GLADDEN, 1994).

O estudo do fenômeno de relaxação é característico para cada sistema, pois está diretamente correlacionado com as características estruturais das moléculas e possibilita a obtenção de informações detalhadas sobre a estrutura microscópica e dinâmica de uma

dada amostra. Desta forma os processos de relaxação possibilitam a criação de experimento de RMN. Na prática, é necessário se ter uma ideia do tempo de relaxação do sistema com o qual se está trabalhando para se alcançar uma sensibilidade ótima em qualquer experimento de RMN.

A espectroscopia de RMN de estado sólido foi aplicada com sucesso para acompanhar o amadurecimento da manga através do monitoramento de marcadores químicos nela encontrados, os quais apresentaram aumento ou diminuição de concentração durante o ciclo evolutivo e bioquímico dessa fruta (GIL *et al.*, 2000).

Análises qualitativas e quantitativas de sucos de tomate e da fruta intacta, por RMN ^1H 600 MHz possibilitaram a distinção de diferentes cultivares, através de variações na composição majoritária e minoritária dessa fruta (SOBOLEV *et al.*, 2003).

Os ciclos bioquímicos de frutas tropicais como da Sapota (CHAUGHULE *et al.*, 2002) e da Banana (RAFFO *et al.*, 2004) foram estudados através do acompanhamento das variações da composição química dessas frutas durante seu amadurecimento por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{13}C e ^1H . No estudo realizado com as bananas, a mobilidade da água em diferentes regiões das frutas durante o amadurecimento foi acompanhada através de medidas de coeficiente de difusão via experimentos de tempo de relaxação.

Ameixas frescas foram analisadas por RMN (200 MHz) durante seu período de crescimento e amadurecimento. Os espectros obtidos foram relacionados com análises sensorial de firmeza e com medidas de sólidos solúveis obtidos por métodos convencionais (baseados no índice de refração). Os resultados obtidos nesse estudo revelam uma boa correlação entre as medidas realizadas por RMN e pelos métodos convencionais, com uma grande vantagem para a análise de RMN, pois essas medidas foram obtidas de forma rápida (um segundo por fruta) (ZION *et al.*, 1995).

Portanto, aplicar a técnica de RMN para os resíduos de frutas *in natura* e secos pode ser uma ótima técnica de identificar/quantificar outros compostos químicos, bem como avaliar o efeito da secagem no material em estudo.

2.11 – Tratamento de dados experimentais: considerações sobre a estimação de parâmetros em modelos não lineares

Medidas de não linearidade são conhecidas na literatura como expressões usadas para avaliar a adequabilidade da aproximação linear e seus efeitos nas inferências. Beale

(1960), fez uma das primeiras tentativas relevantes no sentido de quantificar o comportamento não linear de um modelo de regressão não-linear.

Um modelo de regressão não-linear é considerado “intrinsecamente linear” se este pode ser reduzido a um modelo linear por meio de uma reparametrização apropriada. O termo “intrinsecamente linear” pode ser usado para referir-se a modelos que podem ser linearizados através de alguma transformação.

Na prática, em geral, um modelo não-linear é linearizado para facilitar o alcance das estimativas dos parâmetros. Caso não seja possível obter uma transformação ou uma reparametrização apropriada, que “linearize” o modelo, estes são chamados de modelos “intrinsecamente não lineares”.

Na literatura são propostos inúmeros métodos iterativos para obtenção das estimativas de mínimos quadrados dos parâmetros de um modelo de regressão não-linear. Os mais utilizados são o método de Gauss-Newton ou método da linearização, e o método de Marquardt (BATES & WATTS, 1988 *apud* MAZUCHELI & ACHCAR, 2002).

Em modelos de regressão lineares, os estimadores de mínimos quadrados não são viciados, normalmente distribuídos, e ainda possuem variância mínima possível entre qualquer outra classe de estimadores. Para o caso não-linear, essas propriedades são válidas somente quando o tamanho da amostra é suficientemente grande (JENNRICH, 1969 *apud* MAZUCHELI & ACHCAR, 2002).

Pode-se afirmar então que, à medida que o tamanho da amostra aumenta, os resultados vão se tornando mais aplicáveis. Quando os estimadores de mínimos quadrados apresentarem um pequeno vício, distribuição próxima da normal e variâncias quase constantes, pode-se afirmar que os estimadores de mínimos quadrados exibem um comportamento próximo do comportamento linear, conseqüentemente, as inferências serão mais confiáveis. Avalia-se a extensão do comportamento não-linear através das conhecidas medidas de não-linearidade.

2.11.1 - Medidas de curvatura de Bates e Watts

Bates e Watts (1980) desdobraram os conceitos de Beale (1960) usando conceitos de geometria diferencial e desenvolveram medidas de não-linearidade baseadas no conceito geométrico de curvatura. Esses autores mostraram que a não-linearidade de um modelo pode ser decomposta em duas componentes: a não-linearidade intrínseca (IN), que é característica do modelo; e a não-linearidade devida ao efeito de parâmetros (PE) que depende da maneira como os parâmetros aparecem no modelo (reparametrizações).

A não-linearidade intrínseca (IN) mede a curvatura de todas as possíveis soluções do problema de mínimos quadrados no espaço amostral. A solução de mínimos quadrados é o ponto no espaço de estimação que se encontra mais próximo do vetor de variáveis resposta. Para um modelo de regressão linear a medida (IN) é nula, pois o espaço de estimação é uma reta, um plano ou um hiperplano. Já para o modelo não-linear o espaço de estimação é curvilíneo, e a (IN) mede a extensão dessa curvatura. Bates e Watts (1980) e Ratkowsky (1983) concluíram que, na maioria dos modelos não-lineares de interesse prático, a medida (IN) geralmente é pequena.

A não-linearidade devida ao efeito de parâmetros é consequência da falta de uniformidade do sistema de coordenadas no espaço de estimação. No caso linear, as linhas paramétricas são retas paralelas. A medida (PE) é uma quantidade escalar que representa o máximo valor do efeito da parametrização, obtida a partir de um vetor tridimensional chamado vetor aceleração. Em um modelo linear, a matriz aceleração é formada de zeros, resultando, assim, em (PE) igual a zero. Em um modelo não-linear com um dado valor de (IN), o valor de (PE) aumenta à medida que o seu comportamento se afasta do comportamento linear, uma vez que (PE) mede a extensão do comportamento não-linear causado pela parametrização. Sendo então essa não linearidade devida, principalmente, ao efeito de parâmetros uma reparametrização torna-se importante.

Avalia-se a significância estatística de (IN) e (PE) comparando seus valores com $1/2\sqrt{F_{(p;n-p;\alpha)}}$, em que $F_{(p;n-p;\alpha)}$ é o valor crítico obtido a partir de uma distribuição F, onde F é a estatística de Fisher (tabelada), com p e (n-p) graus de liberdade e α o nível de significância.

2.11.1.1 - Medida de vício de Box

Box (1971) propôs uma estatística para avaliar o vício dos estimadores de mínimos quadrados dos parâmetros de um modelo de regressão não-linear univariado, dada por:

$$Vicio(\hat{\theta}) = -\frac{\sigma^2}{2} \left(\sum_{i=1}^n F(\hat{\theta}) F(\hat{\theta})^T \right)^{-1} \sum_{u=1}^n F(\hat{\theta}) r_u \left[\left(\sum_{i=1}^n F(\hat{\theta}) F(\hat{\theta})^T \right)^{-1} H(\hat{\theta}) \right] \quad (2.38)$$

em que $F(\theta)$ é o vetor (p x 1) de primeiras derivadas de f (Xi ; θ), também chamado de vetor velocidade e $H(\theta)$ é uma matriz (p x p) de segundas derivadas com relação a cada

elemento de θ . Na prática, usa-se $\hat{\theta}$ e σ^2 como sendo os verdadeiros valores de θ e σ^2 , respectivamente; e t é a transposta.

É comum expressar o valor da estimativa do vício em porcentagem:

$$\% Vicio(\hat{\theta}) = \frac{100 \times Vicio(\hat{\theta})}{\hat{\theta}} \quad (2.39)$$

Considera-se vícios acima de 1%, como um indicador do comportamento não-linear do modelo, possibilitando identificar qual ou quais parâmetros do modelo são os responsáveis pelo comportamento distante do comportamento linear. Uma vez conhecidos esses parâmetros, pode-se buscar por uma reparametrização que possa reduzir a não-linearidade.

Capítulo 3

Caracterização do Resíduo de Acerola, Cinética de Secagem e Isotermas de Equilíbrio

A caracterização do resíduo de acerola é de grande importância para o estudo da secagem do material, assim como a determinação das curvas de cinética de secagem em camada delgada é imprescindível para a previsão da secagem em leito fixo em camada espessa. Da mesma forma, a obtenção das isotermas de equilíbrio se torna passo importante para a predição dos limites de secagem do material na faixa de temperatura que será utilizada na secagem em leito fixo em camada espessa. Todos os dados são de suma importância para a simulação e modelagem do processo de secagem. Diante disso, está apresentada nesse capítulo a caracterização do resíduo de acerola, bem como as curvas de cinética de secagem e as isotermas de equilíbrio do resíduo de acerola.

3.1 - Material e Métodos

3.1.1 - Material

Os resíduos de acerola (Figura 3.1) oriundos do processamento industrial de sucos e polpas utilizados para os experimentos foram cedidas pela indústria *FrutPres*, localizada na cidade de Presidente Olegário no Estado de Minas Gerais. Os resíduos foram separados em pequenas porções, etiquetadas, envolvidas com papel alumínio com o objetivo de evitar a fotodegradação e, posteriormente, congeladas em freezer doméstico. Antes da realização dos experimentos, as amostras congeladas foram retiradas do freezer

(- 4°C) sempre em um tempo fixo e igual a 12 h e colocadas em geladeira até o seu descongelamento. Além do resíduo de acerola foram realizadas as análises para diversos materiais e os resultados estão descritos no Apêndice A.



Figura 3.1 - Resíduos do processamento da acerola.

3.1.2 - Umidade

Foi avaliado o teor de umidade do produto através do método de estufa a $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

3.1.3 – Análises Físico-Químicas (compostos bioativos)

As análises foram realizadas em ambiente climatizado com a luz apagada para evitar a degradação dos compostos bioativos. Ainda com este intuito, as amostras foram armazenadas em saco plástico vedado e embrulhado com papel alumínio. As amostras *in natura* foram colocadas em geladeira por 12 h para descongelar, enquanto as sementes submetidas à secagem foram também colocadas em embalagens de polipropileno lacradas, envolta em papel alumínio e armazenadas na geladeira ($\pm 8^{\circ}\text{C}$) até o momento das análises.

Para as análises, as amostras foram trituradas, pesadas em balança analítica, com precisão de 10^{-4} g, da Shimadzu modelo AY220 e misturadas com água ou com metanol. A água foi utilizada como extrator para os testes de titulação. Para as titulações as sementes trituradas foram maceradas com água destilada até completar 250 mL de extrato. O metanol foi utilizado como extrator para os testes de fenólicos e flavonoides, este reagente foi colocado com as sementes trituradas em um tubo com tampa e agitado em vortex QL-901 da Biomixer por 3 min. Após a agitação, a mistura foi armazenada em

um local escuro por 1 h com a finalidade de uma maior extração dos compostos presentes na amostra, posteriormente ela foi inserida na centrífuga KC4 da marca Kindly a 4000 rpm por 8 min. Sendo que o sobrenadante foi utilizado para as análises.

Os dados obtidos experimentalmente foram tratados conjuntamente incluindo todas as variáveis de interesse. Os resultados foram expressos pela média com os respectivos desvios. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.1.3.1 - Determinação da acidez titulável total

O teor de acidez titulável total das amostras foi realizado de acordo com os métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (1995). Neste, utilizou-se hidróxido de sódio 0,1 N para as titulações dos extratos. Os resultados foram expressos em mg de ácido cítrico/100 g amostra em base seca (AOAC, 1995).

3.1.3.2 - Teor de Ácido Ascórbico

O conteúdo de ácido ascórbico foi determinado por titulometria, em um método que se baseia na redução do 2,6-diclorofenol-indofenol pelo ácido ascórbico. Nesta análise, foi utilizado o extrato dos resíduos provenientes da maceração misturados com ácido oxálico na proporção de 50 mL de extrato para 50 mL de ácido oxálico. Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico/100 g de amostra em base seca (AOAC, 1995).

3.1.3.3 – Teor de Fenólicos Totais

O teor de fenólicos totais foi determinado pelo método de *Folin–Ciocalteu*, utilizando ácido gálico como padrão (SINGLETON & ROSSI, 1965). O reagente de *Folin Ciocalteu* é uma solução de íons complexos poliméricos formados a partir de heteropoliácidos fosfomolibdicos e fosfotungsticos. Esse reagente oxida os fenolatos, reduzindo os ácidos a um complexo azul Mo-W (SILVA, 2014). A leitura da absorbância foi realizada a 622 nm. A curva analítica foi construída utilizando o ácido gálico como padrão. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico/100 g de amostra em base seca.

3.1.3.4 – Teor de Flavonoides Totais

A extração dos flavonoides foi efetuada com metanol de acordo com Yu e Dahegren (2000). O conteúdo de flavonoides totais foi determinado pelo método colorimétrico segundo Zhishen *et al.* (1999), com leitura de absorbância a 450 nm.

Este método utiliza o AlCl_3 como agente de deslocamento para diminuir a interferência de outros compostos na leitura da absorbância da solução. A rutina foi utilizada como padrão para a obtenção da curva de calibração. Os resultados foram expressos em mg equivalente de rutina/100 g de amostra em base seca.

3.1.4 - Cinzas

O teor de cinzas foi determinado utilizando-se o método no qual o material é incinerado em mufla, à 500°C por 3 h.

3.1.5 - Massa específica real

As sementes foram previamente secas através do método de estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 h. Em seguida, foram colocadas em dessecador para a estabilidade da temperatura e então trituradas em liquidificador até não haver grânulos. Fez-se a medida da densidade real utilizando-se picnômetro a gás hélio da marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc* 1330. O hélio é utilizado por ser inerte e devido ao tamanho dos seus átomos conseguirem penetrar nos poros do material, permitindo dessa forma a determinação do volume do sólido com maior precisão.

3.1.6 - Massa específica aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada por picnometria utilizando-se éter de petróleo ($\rho = 635 \text{ kg/m}^3$). Para este procedimento foram utilizadas as sementes de acerola *in natura*.

3.1.7 - Ângulo de repouso estático e dinâmico

O ângulo de repouso foi determinado utilizando o sistema apresentado na Figura 3.2. Este sistema consiste de uma estrutura metálica sobre a qual foi colocada uma superfície de madeira, sendo que uma das partes de madeira era móvel. Junto à parte de madeira fixa foi colocado um transferidor, de forma a permitir a leitura do ângulo. A medida foi realizada quando as primeiras partículas deslizaram. A determinação deste ângulo é importante para a compreensão da fluidodinâmica do resíduo sendo definido como o ângulo máximo do talude formado pelos grãos em relação à horizontal, sendo

influenciado pela umidade, tamanho, forma e constituição do material (SILVA & CORRÊA, 2000).



Figura 3.2 - Estrutura para medição do ângulo de repouso estático.

O ângulo dinâmico de repouso foi determinado utilizando um tambor rotativo confeccionado em acrílico, com diâmetro e altura iguais a 0,1 m (Figura 3.3). O tambor foi preenchido até 50% do seu volume o que correspondeu a 0,300 kg de resíduos de acerola, a velocidade rotacional foi de 2,7 rpm e o ângulo dinâmico de repouso foi obtido com resultados de fotografias (obtidas ao final de cada experimento) dos experimentos utilizando-se o *software* ImageJ. Esta metodologia foi baseada no trabalho de Silvério (2012) e de Silva (2014).

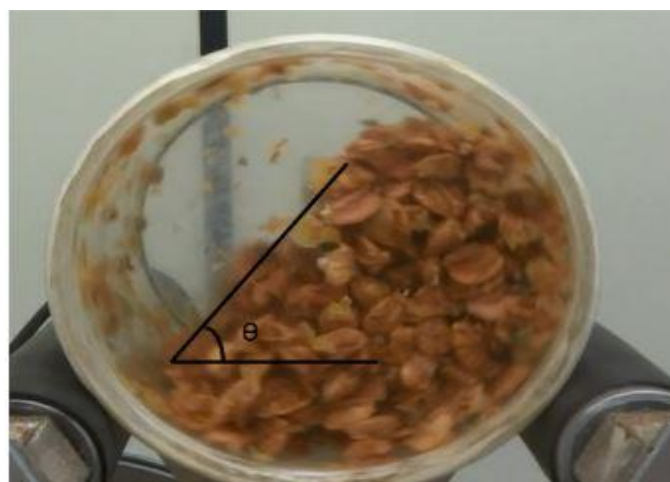


Figura 3.3 - Estrutura para medição do ângulo de repouso dinâmico.

3.1.8 – Metodologia da cinética de secagem em camada delgada do resíduo de acerola

O estudo da secagem do resíduo sólido foi realizado em um secador de leito fixo em camada fina com um planejamento experimental fatorial (3^2) com duas variáveis em três níveis. As variáveis independentes estudadas foram velocidade e temperatura do ar. Os níveis podem ser encontrados na Tabela 3.1 e o planejamento fatorial completo na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Níveis do planejamento experimental 3^2 .

Níveis	Velocidade (m/s)	Temperatura (°C)
-1	0,5	40,0
0	1,0	50,0
1	1,5	60,0

Tabela 3.2 – Planejamento experimental 3^2 completo.

Experimento	Velocidade (m/s)	Temperatura (°C)
1	0,5	40,0
2	0,5	50,0
3	0,5	60,0
4	1,0	40,0
5	1,0	50,0
6	1,0	60,0
7	1,5	40,0
8	1,5	50,0
9	1,5	60,0

O esquema da unidade de secagem em leito fixo utilizada na realização do planejamento experimental está representado na Figura 3.4. A unidade foi composta, basicamente, por um soprador do tipo ventilador radial (Kepler Weber, modelo 112M), um aquecedor elétrico com duas resistências equipado com um variador de voltagem (Renê Graf), termopares, válvulas gaveta e um medidor de velocidade do ar do tipo termo-higro-anemômetro (*VelociCalc* – TSI) de fio quente (inserido imediatamente antes da curva da unidade onde a célula foi inserida).

As células de medida (camada fina) onde foram colocados os resíduos de acerola a serem secos possuem o mesmo diâmetro da tubulação (0,08 m) e foram acopladas à unidade contendo o material particulado úmido. Essas células consistiam, basicamente, de um tubo cilíndrico dotada de telas metálicas nas duas bases, formando uma câmara de 0,03 m de espessura. Anteriormente à célula, encontram-se instalados termopares de

cobre-*constatam* para as medidas de temperatura de bulbo úmido e de bulbo seco do gás de secagem. Essas medidas fornecem a umidade do ar durante o experimento.

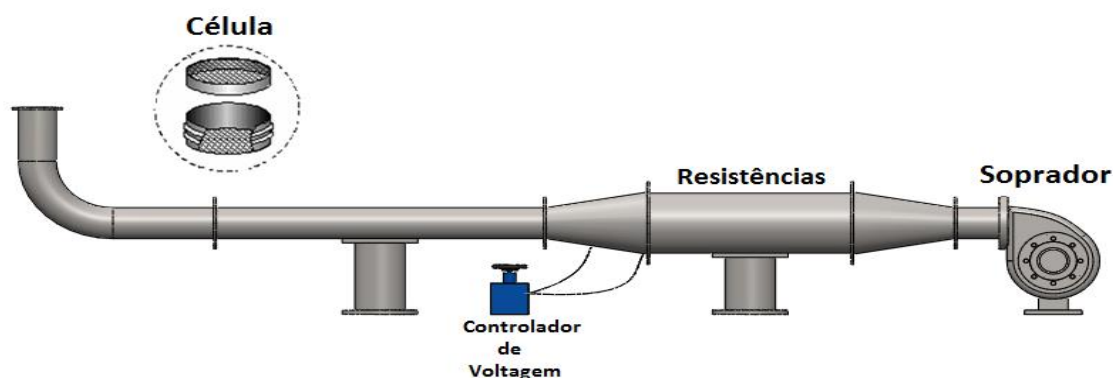


Figura 3.4 - Esquema da unidade experimental.

3.1.8.1 – Procedimento experimental

Com a unidade experimental montada e os equipamentos de medição devidamente calibrados, o sistema foi ajustado às condições operacionais previamente estabelecidas pelo planejamento experimental. Foi utilizada uma célula reserva com o resíduo de acerola idêntica à célula oficial de secagem com a finalidade de garantir o equilíbrio térmico e fluidodinâmico do sistema. Em seguida, foram realizadas as medidas de temperatura de bulbo úmido e de bulbo seco.

Depois de atingidas as condições experimentais, a célula oficial de medida foi inserida na unidade, iniciando neste instante a contagem de tempo do experimento (tempo zero). Periodicamente, a célula era retirada e sua massa determinada em uma balança analítica (para cada 0,5, 1, 3 e 5 min, no início, a cada 10 minutos até que a primeira hora e em sequência a cada 20 min). Nos tempos de determinação da massa da amostra, o que levou cerca de 7 s, a célula auxiliar foi acoplada à unidade, a fim de manter o equilíbrio térmico e fluidodinâmico do sistema. Após o término do experimento foi realizado o teste de umidade. O tempo de secagem foi mantido constante e igual a 8100 s (2,25 h) para todos os experimentos com a finalidade de manter o padrão para a análise dos compostos bioativos no final de cada experimento.

A umidade de equilíbrio (equilíbrio dinâmico) utilizada para o cálculo do adimensional de umidade (MR) foi obtida no final de cada experimento. O cálculo do adimensional de umidade foi realizado conforme a Equação 3.1.

$$MR = \frac{M - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \quad (3.1)$$

3.1.8.2 - Tratamento Estatístico

Para encontrar a melhor equação que descreve a cinética de secagem foram analisadas diversas equações encontradas na literatura, conforme a Tabela 3.3. Os parâmetros destes modelos foram estimados pelo método dos mínimos quadrados (estimativa não linear). Na seleção do melhor modelo para predizer a cinética de secagem foram considerados: a significância dos parâmetros dos modelos e a magnitude do coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 3.3 – Modelos de cinética de secagem avaliados.

Modelo	Eq.	Referência
$MR = \exp(-kt)$	(3.2)	Lewis (1921)
$MR = A \exp(-kt)$	(3.3)	Brooker <i>et al.</i> (1974)
$MR = A \exp(-kt) + \frac{1}{9} \exp(-kt)$	(3.4)	Henderson e Henderson (1968)
$MR = \exp(-kt^n)$	(3.5)	Page (1949)
$MR = \exp[-(kt)^n]$	(3.6)	Overhults <i>et al.</i> (1973)

Uma vez escolhida a melhor equação de cinética de secagem, foi realizada uma regressão múltipla e, assim, foi obtida a equação estimada da resposta para representar a constante de cinética (k) em função das variáveis independentes estudadas.

3.1.9 – Metodologia de obtenção das isotermas de equilíbrio de dessorção do resíduo de acerola

No presente trabalho foi utilizado o método estático com uso de soluções saturadas de sais para levantamento das isotermas de dessorção do resíduo de acerola em diferentes temperaturas, o mesmo procedimento utilizado por Barrozo (1995) para soja e por Souza (2013) para sílica gel. A isoterma de dessorção foi obtida quando o resíduo de acerola, completamente úmido, foi também exposto a ambientes com diferentes umidades

relativas. As umidades relativas de interesse foram conseguidas através das soluções saturadas de sais.

As temperaturas utilizadas nos experimentos foram de 35, 50, 65 e 80°C e os sais utilizados nos ensaios foram: cloreto de lítio, cloreto de magnésio, carbonato de potássio, cloreto de cálcio, nitrito de sódio, cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de bário, que forneceram as umidades relativas de equilíbrio conforme apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Umidade relativa das soluções salinas em função da temperatura.

Solução Salina	Temperatura (°C)			
	35	50	65	80
Cloreto de Lítio (LiCl)	0,108	0,100	0,094	0,088
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	0,217	0,208	0,201	0,198
Cloreto de magnésio (MgCl ₂)	0,318	0,304	0,291	0,281
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃)	0,436	0,427	0,418	0,411
Nitrito de Sódio (NaNO ₂)	0,622	0,588	0,577	0,524
Cloreto de sódio (NaCl)	0,731	0,718	0,696	0,676
Cloreto de Potássio (KCl)	0,821	0,777	0,739	0,705
Cloreto de Bário (BaCl ₂)	0,897	0,886	0,876	0,865

As soluções saturadas foram preparadas na temperatura do experimento e colocadas em recipientes cilíndricos de vidros de 6 cm de diâmetro por 7 cm de altura. Foram utilizados 4 recipientes (réplicas) para cada solução salina. O resíduo de acerola por recipiente tinha massa inicial em torno de 2 g para formação de uma monocamada. Os recipientes de vidro com as soluções e o resíduo de acerola hermeticamente fechados foram levados para uma estufa. As soluções salinas eram homogeneizadas diariamente. As pesagens foram realizadas em tempos diferentes. Inicialmente a cada 24 h (1 dia), uma vez obtidos valores muito próximos à pesagens anteriores o tempo foi modificado para 48 h (2 dias) até atingir um intervalo de 120 h (5 dias). Os intervalos entre as pesagens foram alterados com a finalidade de garantir que o equilíbrio tivesse sido estabelecido. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica (precisão de 0,001 g).

As condições de equilíbrio foram consideradas alcançadas quando três medidas de massa das amostras obtiveram resultados iguais ou muito próximos. Atingidas as condições de equilíbrio, a umidade do material foi determinada pelo método da estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 h.

Os resultados obtidos desses experimentos foram utilizados na estimativa dos parâmetros das equações encontradas na literatura, com o intuito de se obter o melhor modelo que se ajustasse aos dados de equilíbrio por regressão não-linear. Os parâmetros foram estimados por mínimos quadrados utilizando o método de Levenberg-Marquardt.

Para a modelagem das curvas de umidade de equilíbrio, as equações semi-teóricas e empíricas utilizadas encontram-se na Tabela 3.5. Após a estimação dos parâmetros foram analisadas também medidas de não linearidade, ou seja, as medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) e de vício de Box (1971). As medidas de curvatura e vício (Box) foram obtidas utilizando o programa em FORTRAN baseado em Ratkowsky (1983). O programa original foi modificado para se adequar ao caso em estudo.

Tabela 3.5 - Equações de isotermas para determinação de umidade de equilíbrio (M_{eq}).

Nome	Eq.	Referência
Chen-Clayton	$M_{eq} = (-1/c*(T^d))*\log((\log(UR))/(-1*a*(T^b)))$ (3.7)	Chung e Pfof (1967)
Copace	$M_{eq} = \exp[a - b*T + c*UR]$ (3.8)	Correa <i>et al.</i> (1995)
Halsey Modificada	$M_{eq} = ((-\exp(a*T+c))/(\log(UR)))^{(1/b)}$ (3.9)	Rahman (1995)
Oswin Modificada	$M_{eq} = (a + b*T)*(UR/1-UR)^c$ (3.10)	Oswin (1946)
Sabbah	$M_{eq} = (a*UR^b)/(T^c)$ (3.11)	Araújo <i>et al.</i> (2001)
Sigma-Copace	$M_{eq} = \exp[a - b*T + c*\exp(UR)]$ (3.12)	Correa <i>et al.</i> (1995)

Para que a significância estatística dos efeitos da não-linearidade intrínseca (IN) e da não-linearidade devida ao efeito de parâmetros (PE) pudesse ser avaliada, os valores obtidos foram comparados com o raio de curvatura da região de confiança $100(1-\alpha)\%$, que é dado por $1/2\sqrt{F_{(p;n-p;\alpha)}}$, onde F é a estatística de Fisher (tabelada), α o nível de significância. Para um $\alpha=0,05$; caso (IN) < $1/2\sqrt{F}$ e (PE) < $1/2\sqrt{F}$, observa-se que temos uma aproximação linear satisfatória sobre uma região de confiança de 95%. Para as medidas de Box considera-se uma porcentagem de vício acima de 1% como indicador de um comportamento não linear dos parâmetros, ou seja, essa medida pode indicar qual parâmetro de modelo é responsável pela não linearidade. Foram analisados também os valores do coeficiente de determinação (R^2), a razão F e a distribuição dos resíduos de cada modelo utilizado.

3.2 - Resultados e Discussões

3.2.1 – Resultados obtidos para a caracterização do resíduo de acerola (antes da secagem)

Os resultados obtidos para a caracterização do resíduo de acerola antes da secagem, bem como os dados encontrados na literatura se encontram na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Dados obtidos na caracterização do resíduo de acerola *in natura*.

Análise	Este trabalho	Literatura
Teor de cinzas	$3,04 \pm 0,05$ g/100 g	$2,46 \pm 0,09$ g/100 g*
Massa específica real	$1426,05 \pm 0,75$ kg/m ³	$1427,50 \pm 9,40$ kg/m ³ *
Massa específica aparente	$823,54 \pm 3,36$ kg/m ³	$860,40 \pm 10,60$ kg/m ³ *
Ângulo de Repouso Estático	$50,67 \pm 0,44^\circ$	$40,00 \pm 2,20^{\circ**}$ $48,00 \pm 0,20^{\circ*}$
Ângulo de Repouso Dinâmico	$55,87 \pm 0,28^\circ$	$49,30 \pm 4,20^{\circ**}$ $50,50 \pm 2,10^{\circ*}$
Ácido Cítrico	$2564,00 \pm 72,12$ mg/100 g	$2843,00 \pm 132,00$ mg/100 g*
Ácido Ascórbico	$21,47 \pm 1,41$ mg/100 g	$11,00 \pm 1,10$ mg/100 g*
Fenólicos Totais	$1352,42 \pm 57,23$ mg/100 g	$446,4 \pm 16,8$ mg/100 g*
Flavonoides Totais	$1,65 \pm 0,15$ mg/100 g	$0,80$ mg/ 100 g** $1,00 \pm 0,14$ mg/100 g*

*Silva (2014) **Bortolotti (2012)

A densidade aparente determinada por picnometria com éter de petróleo foi $823,54 \pm 3,36$ kg/m³, o valor obtido por Silva (2014) foi igual a $860,4 \pm 10,6$ kg/m³. A densidade real obtida por picnometria com gás Hélio foi igual a $1426,05 \pm 0,75$ kg/m³. O valor obtido por Silva (2014) foi igual a $1427,5 \pm 9,4$ kg/m³. Deve-se ressaltar que para a determinação da densidade real o material havia sido seco em estufa à 105°C, enquanto que para a obtenção da densidade aparente foi utilizado o material úmido (*in natura*).

Os ângulos de repouso estático e dinâmico para o resíduo de acerola foram iguais a $50,67 \pm 0,44^\circ$ e $55,87 \pm 0,28^\circ$, respectivamente. Foi observado que o resíduo de acerola utilizado neste trabalho é o que possui ângulos de repouso dinâmico e estático mais elevados dentre os apresentados. Possivelmente, isto ocorreu devido à diferença entre os materiais em estudo. O resíduo de acerola estudado neste trabalho possuía além de sementes o resto de polpa que pode ter ocasionado esses valores diferentes em relação aos ângulos de repouso estático e dinâmico.

Segundo Medeiros *et al.* (2001), a fluidez de um material e o ângulo de repouso estão correlacionados exercendo influência decisiva no projeto e na utilização dos silos de armazenamento e de secagem. Os autores afirmam ainda que materiais com baixa taxa de escorregamento não são propícios à secagem em secadores em regime contínuo. Por esse motivo, além de outros fatores como o alto teor de umidade, foi escolhido para a realização da secagem de resíduo de acerola deste trabalho o secador de leito fixo.

O teor de cinzas obtido das análises de caracterização dos resíduos de acerola foi próximo aos valores obtidos por Silva (2014).

A composição da acerola pode ser influenciada por vários fatores como a localização geográfica, práticas de cultivo, regime pluvial, exposição à luz do sol, características genéticas e, principalmente, o estágio de maturação em que os frutos se encontram (MATSUURA *et al.*, 2001).

O teor de ácido cítrico obtido para o resíduo de acerola *in natura* foi igual a $2564,00 \pm 72,12$ mg de ácido cítrico/100 g de amostra seca. Silva (2014) obteve um valor próximo também para o resíduo de acerola ($2843,00 \pm 132,00$ mg ácido cítrico/100 g de resíduo seco).

O teor de ácido ascórbico encontrado foi igual a $21,47 \pm 1,41$ mg ácido ascórbico/100 g de resíduo seco. Valor superior ao obtido por Silva (2014) que foi igual a $11,00 \pm 1,10$ mg ácido ascórbico/100 g de resíduo seco. Esta diferença pode ser devido a diferença entre as partes utilizadas nestes dois trabalhos. O valor obtido neste trabalho foi relevante, pois segundo a *Recommended Dietary Allowance* (RDA), publicada em 2000, a recomendação nutricional diária de ingestão de ácido ascórbico para homens é de 45 a 90 mg por dia e para as mulheres de 45 a 75 mg por dia, variando com a faixa etária.

O teor de fenólicos totais obtido foi igual a $1352,42 \pm 57,23$ mg ácido gálico/100 g de amostra seca. Valor superior ao obtido por Silva (2014) que foi igual a $446,4 \pm 16,8$ mg de ácido gálico/100 g de amostra seca. Sousa *et al.* (2011) determinaram que o teor de fenólicos totais nos resíduos de polpa de acerola foi de $247,6 \pm 2,1$ mg/100 g. Ressalta-se

que para as análises realizadas neste trabalho o resíduo foi triturado para uma maior extração dos compostos. Vasco (2009) definiu que produtos com alta concentração de compostos fenólicos seriam aqueles que possuísem concentração superior a 1000 mg de ácido gálico/100 g enquanto que aqueles com concentração inferior a 100 mg de ácido gálico/100g são considerados de baixa concentração. Dessa forma, o resíduo analisado neste trabalho foi considerado de alta concentração ressaltando, assim, a sua importância, bem como a necessidade de seu aproveitamento.

O teor de flavonoides obtido para o resíduo de acerola fresco foi igual a $1,65 \pm 0,15$ mg de rutina/100 g de amostra seca. Silva (2014) obteve um valor inferior ao obtido neste trabalho ($1,00 \pm 0,14$ mg de rutina/100 g de amostra seca). Enquanto Bortolotti (2012) encontrou valores em torno de 0,80 mg de rutina / 100 g de amostra.

3.2.2 - Resultados obtidos da cinética de secagem em camada delgada do resíduo de acerola

Na discriminação estatística das equações de cinéticas avaliadas neste trabalho a que melhor representou os dados obtidos experimentalmente foi a de Overhults. Perazzini (2011) também concluiu que a equação de Overhults foi a que melhor descreveu a secagem dos resíduos sólidos orgânicos da indústria suco de frutas cítricas. Na Tabela 3.7 estão apresentados os parâmetros preditos pela melhor equação para as condições experimentais realizadas neste trabalho.

Tabela 3.7 – Parâmetros calculados pela equação de Overhults.

V (m/s)	T (°C)	Overhults	
		k	n
0,5	40,0	0,00039	1,168
0,5	50,0	0,00046	1,070
0,5	60,0	0,00061	1,137
1,0	40,0	0,00088	1,162
1,0	50,0	0,00127	1,123
1,0	60,0	0,00233	0,946
1,5	40,0	0,00133	1,046
1,5	50,0	0,00211	1,069
1,5	60,0	0,00234	1,065
R ² (Média)		0,999	

Os parâmetros calculados pela equação de Overhults possuem significado físico. Observa-se que a medida que se aumentou a temperatura do ar de secagem, mantendo fixa a velocidade do ar de secagem (V), houve um aumento nos valores estimados da constante de cinética de secagem (k).

Na Figura 3.5 estão apresentadas as curvas de cinética de secagem mantendo a velocidade constante e variando a temperatura do ar de secagem.

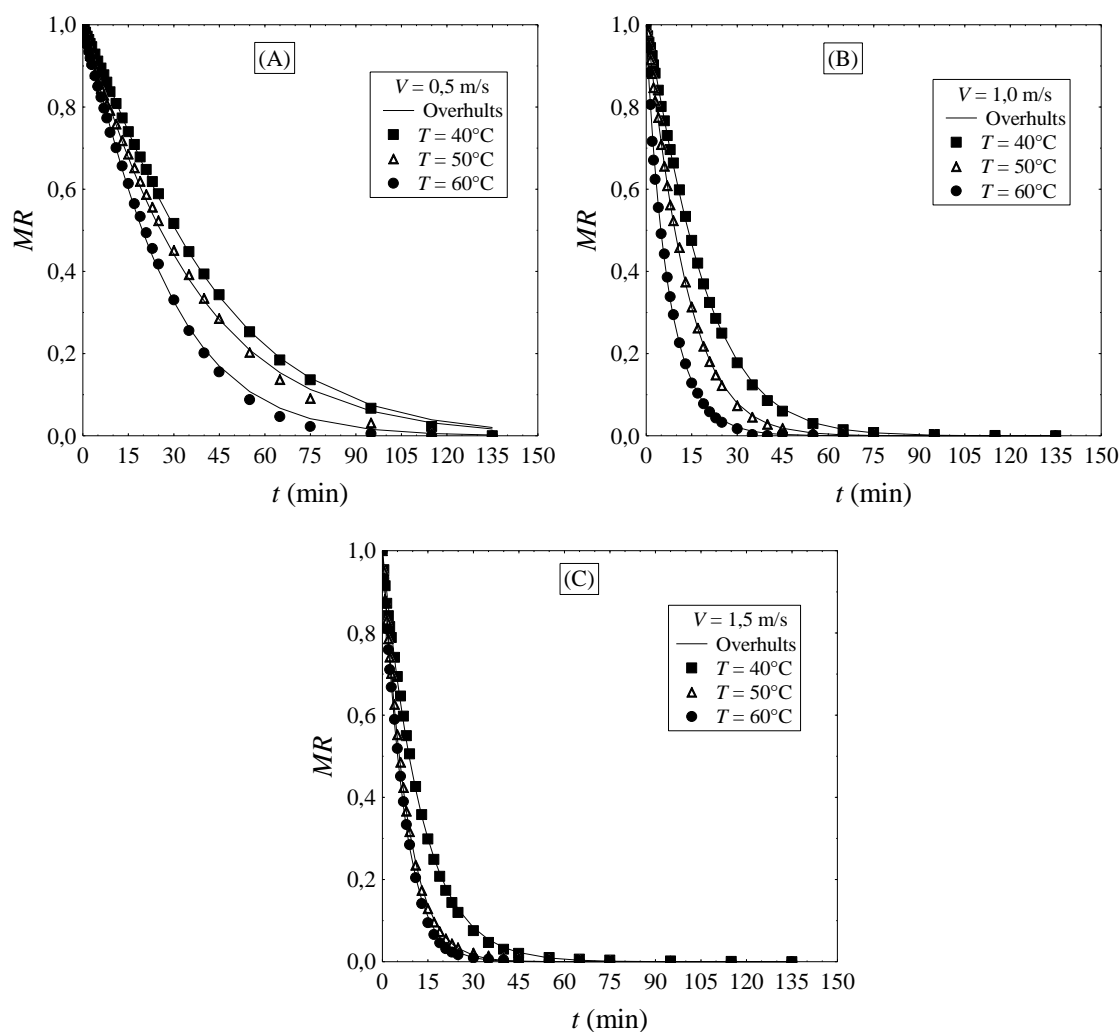


Figura 3.5 – Curvas de cinética de secagem em diferentes temperaturas (velocidade constante): $V=0,5$ m/s (A), $V=1,0$ m/s (B) e $V=1,5$ m/s (C).

Observa-se que à medida que aumentou a temperatura do ar de secagem, o equilíbrio foi atingido mais rapidamente e a taxa de secagem foi maior, ou seja, como esperado a influência da temperatura é muito significativa na cinética de secagem.

Comparando as Figuras 3.5 A, B e C observa-se também que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente para a velocidade igual a 1,5 m/s e temperaturas iguais a 50 e 60°C , respectivamente.

Na Figura 3.6 estão apresentadas as curvas de cinética de secagem mantendo a temperatura constante e variando a velocidade do ar de secagem.

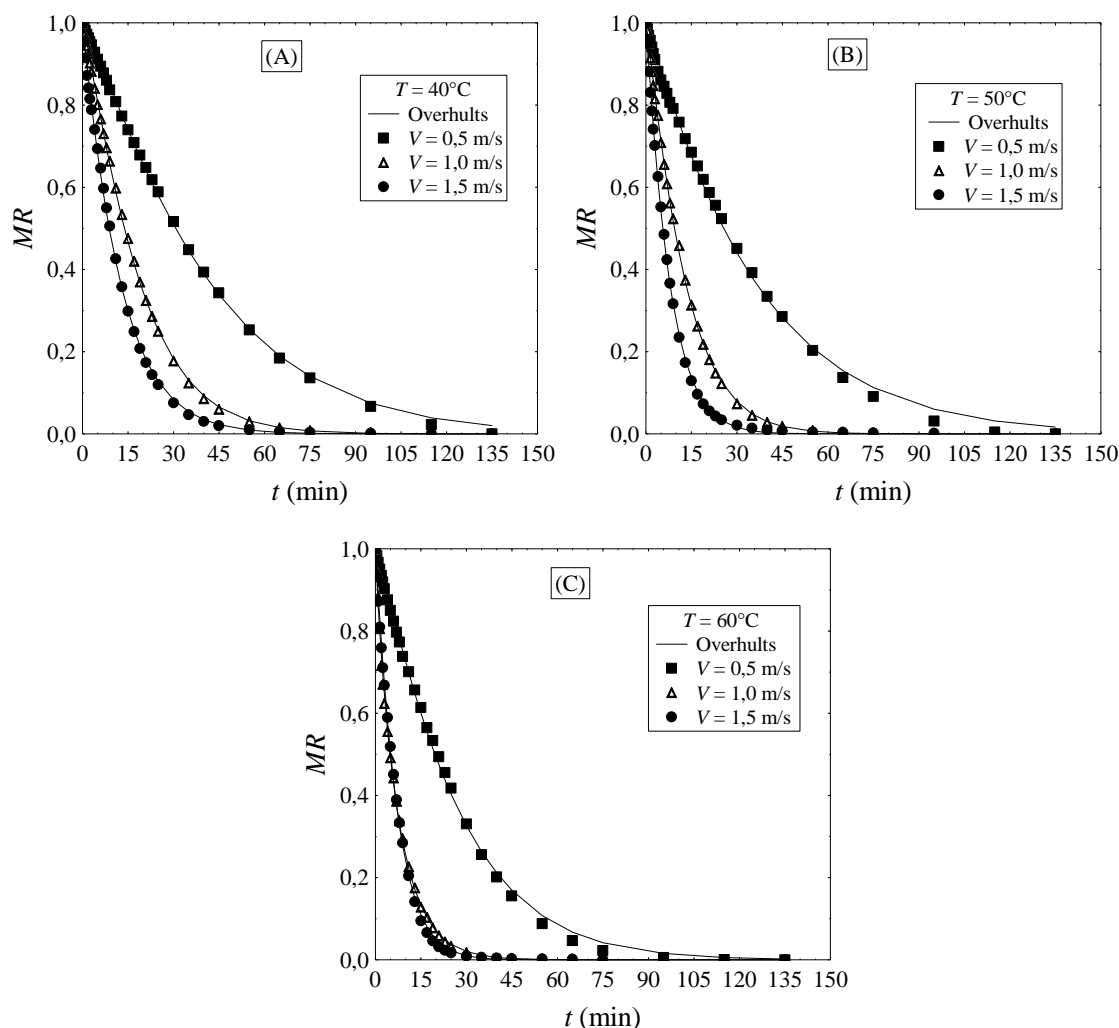


Figura 3.6 – Curvas de cinética de secagem em diferentes velocidades (temperatura constante): $T=40^{\circ}\text{C}$ (A), $T=50^{\circ}\text{C}$ (B) e $T=60^{\circ}\text{C}$ (C).

A partir de uma análise das curvas de cinética de secagem com temperatura constante (Figuras 3.6 A, B e C) observa-se que a velocidade do ar influenciou significativamente na taxa de secagem. O equilíbrio foi atingido mais rapidamente nas temperaturas de 50 e 60°C e na velocidade de 1,5 m/s, respectivamente. Nota-se ainda que o aumento da velocidade do ar apresentou um efeito mais acentuado quando o nível foi aumentado de 0,5 para 1,0 m/s.

A representação gráfica das curvas de cinética de secagem ocorre de forma similar, isto é, o processo de secagem ocorre principalmente no período de taxa decrescente, conforme também observado em gengibre por Gouveia *et al.* (1997), em caju por Moura *et al.* (2001), em goiaba por Araújo *et al.* (2001) e para a polpa de acerola por Almeida *et al.* (2006).

A equação obtida para previsão da constante de cinética de secagem (k) da equação de Overhults em função da velocidade e da temperatura do ar é apresentada na Equação 3.13 ($R^2 = 0,928$).

$$k = 0,00133 + 0,00093V + 0,00066T + 0,00051VT \quad (3.13)$$

Nesta etapa do trabalho foi realizada também a avaliação da qualidade do produto final obtido da secagem de resíduo de acerola em camada delgada. A metodologia e os resultados estão apresentados no Apêndice B. A etapa de cinética de secagem em camada delgada também foi realizada para o resíduo de abacaxi e os resultados estão descritos no Apêndice C.

3.2.3 - Resultados das isotermas de equilíbrio de dessorção do resíduo de acerola

Na Tabela 3.8 estão apresentados os resultados da estimação por mínimos quadrados com os respectivos valores de R^2 , medidas de curvatura (IN e PE) e vício de Box, para as equações de equilíbrio em análise, considerando os dados de dessorção.

Tabela 3.8 – Resultados de mínimos quadrados e das medidas de curvatura e vício de Box para as equações de dessorção do resíduo de acerola.

Equação	R^2 (%)	Curvatura	Parâmetro	Valor estimado	% Vício Box
Chen- Clayton** (3.8)	$R^2=91,7$ $F=765$	IN=0,0006 PE=0,1257	a	20,0561	0,06
			b	-0,5250	0,00
			c	0,0381	0,03
			D	-0,3820	0,00
Copace*** (3.9)	$R^2=95,2$ $F=1825$	IN=0,0202 PE=0,0271	a	1,1312	0,04
			b	0,0129	0,00
			c	2,8556	0,05
Halsey Modificada*** (3.10)	$R^2=87,8$ $F=694$	IN=0,0315 PE=0,1282	a	-0,0160	7,35
			b	0,7072	10,80
			c	1,7490	14,04
Oswin Modificada*** (3.11)	$R^2=94,8$ $F=1679$	IN=0,0077 PE=0,1493	a	11,3416	0,06
			b	-0,0847	0,10
			c	0,5862	0,04
Sabah*** (3.12)	$R^2=89,9$ $F=847$	IN=0,0027 PE=69,9999	a	285,3942	0,29
			b	1,4892	628,04
			c	0,6711	0,19
Sigma-Copace*** (3.13)	$R^2=95,8$ $F=2079$	IN=0,0031 PE=0,0049	a	-0,0738	0,19
			b	0,0132	0,02
			c	1,5778	0,02

$$**1/2\sqrt{F_{(4;91;0,95)}} = 0,3180$$

$$***1/2\sqrt{F_{(3;91;0,95)}} = 0,3040$$

Pode-se observar na Tabela 3.8, que para as equações analisadas em cada caso, as medidas de curvatura intrínseca (IN) não foram significativas. Para as medidas de curvatura devida aos efeitos de parâmetros (PE), apenas a equação de Sabah apresentou valor maior que $1/2\sqrt{F}$, indicando problemas devido a não linearidade de pelo menos um dos parâmetros nas Equações de Sabah. O Vício de Box permite identificar qual é o

parâmetro responsável pela não linearidade (vício maior que 1%). Portanto, as equações: Chen-Clayton, Copace, Oswin Modificada e Sigma-Copace não apresentaram problemas de não linearidade. O programa utilizado nesta etapa do trabalho pode ser encontrado no Apêndice D. Assim, pode ser assegurado que para as equações de Chen-Clayton, Copace, Oswin Modificada e Sigma-Copace, a não linearidade devido à parametrização não foi significativa, indicando que os resultados da inferência baseada em aproximações assintóticas para os estimadores de mínimos quadrados foram válidas. Observando R^2 e F conclui-se que a equação que melhor representou os dados experimentais obtidos neste trabalho foi a de Sigma-Copace.

Na Figura 3.7 é apresentada a boa concordância entre os valores preditos pela Equação de Sigma-Copace e os resultados experimentais para os dados de dessorção do resíduo de acerola.

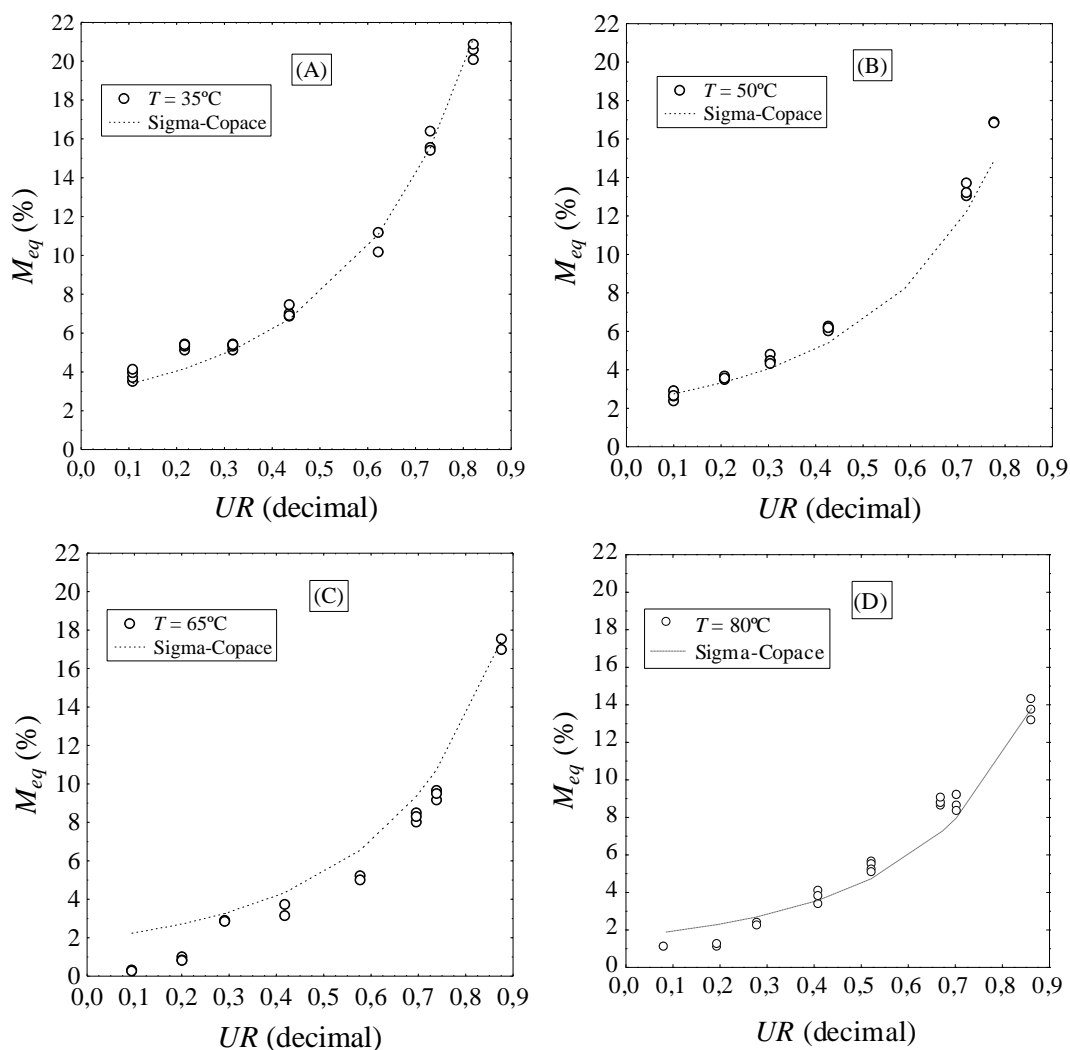


Figura 3.7 - Isotermas de dessorção do resíduo de acerola comparadas com as respostas obtidas pela equação de Sigma-Copace para as diferentes temperaturas experimentais (A) 35°C, (B) 50°C, (C) 65°C e (D) 80°C.

O tempo final de experimento para a obtenção da massa constante e a umidade de equilíbrio estabelecida para as temperaturas iguais a 35 e 50°C foi de 38 dias e para as temperaturas de 65 e 80°C foi de 68 dias.

De forma geral, observa-se na Figura 3.7 que, como esperado, à medida que se aumentou a temperatura, a umidade de equilíbrio diminuiu para o resíduo de acerola, isso ocorre, possivelmente, porque quanto maior a temperatura a qual o resíduo de acerola foi submetido maior foi a pressão de vapor da água no interior das sementes de acerola aumentando, assim, a transferência da água de dentro do resíduo para o ar que o circunda.

Diante de tudo o que foi apresentado neste capítulo, observou-se que o resíduo de acerola se apresentou como uma fonte potencial de compostos bioativos, pois os teores obtidos para o resíduo de acerola *in natura* foram relevantes. Por isso, a secagem desse resíduo se mostra como uma boa alternativa para o aproveitamento do mesmo de forma a ser inserido na dieta alimentar prevenindo e combatendo doenças.

Observou-se também que, como esperado, a velocidade e a temperatura do ar de secagem influenciaram significativamente na secagem do resíduo de acerola em camada delgada. Os efeitos destas variáveis foram quantificados na constante de cinética de secagem. A equação que melhor se adequou, dentre as analisadas neste trabalho, aos dados experimentais foi a de Overhults. Foi obtida uma equação empírica de predição da constante de cinética de secagem desse material em camada delgada. O modelo de Sigma-Copace foi o que melhor representou os dados experimentais dentre os modelos testados para a obtenção das isotermas de equilíbrio do resíduo de acerola. Obteve-se, assim, uma equação de previsão dos dados experimentais da dessorção do resíduo de acerola nas temperaturas: 35, 50, 65 e 80°C. Depois de obtidos esses resultados realizou-se a secagem do resíduo de acerola em leito fixo em camada espessa e os dados obtidos estão apresentados no Capítulo 4.

Capítulo 4

Transferência Simultânea de Calor e Massa na Secagem de Resíduo de Acerola no Leito Fixo em Camada Espessa

A secagem convectiva é um dos mais difundidos processos da transferência de calor e massa, com diversas aplicações na engenharia.

A interação de troca de energia e massa entre o fluido e o sólido pode ser influenciada por diversos fatores: pela configuração do material no secador, pelas condições operacionais do secador (temperatura do ar, velocidade do fluido, umidade do fluido, tempo de secagem), bem como pelas propriedades do sólido (umidade, temperatura, tamanho, dentre outros) (McMINN e MAGEE, 1999).

Neste capítulo está apresentada a metodologia desenvolvida para a obtenção dos resultados da secagem do resíduo de acerola em leito fixo em camada espessa, bem como a discussão de todos os resultados obtidos nessa etapa do trabalho divididos em taxa de secagem e distribuição de umidade em função do tempo de secagem. Serão apresentados também os resultados obtidos do modelo a duas fases. Por fim, estão apresentadas também as imagens obtidas das sementes *in natura* e secas obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1 - Metodologias experimentais desenvolvidas

Foram realizados experimentos preliminares com o objetivo de verificar se o leito construído era capaz de reproduzir o processo de secagem, verificar se a temperatura, a

velocidade do ar e o tempo de secagem do resíduo de acerola foram adequados e definir os níveis a serem utilizados nos experimentos do Planejamento Composto Central Ortogonal (PCC).

Para os procedimentos experimentais foi utilizado o resíduo de acerola obtido na empresa *Frutpres* localizada em Presidente Olegário (MG). Após a recepção das amostras, estas foram separadas em porções, etiquetadas e, posteriormente, congeladas em freezer doméstico envolvidas com papel alumínio para evitar a fotodegradação.

O estudo da secagem em camada espessa foi desenvolvido em um leito fixo construído para esta finalidade (Figura 4.1) no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

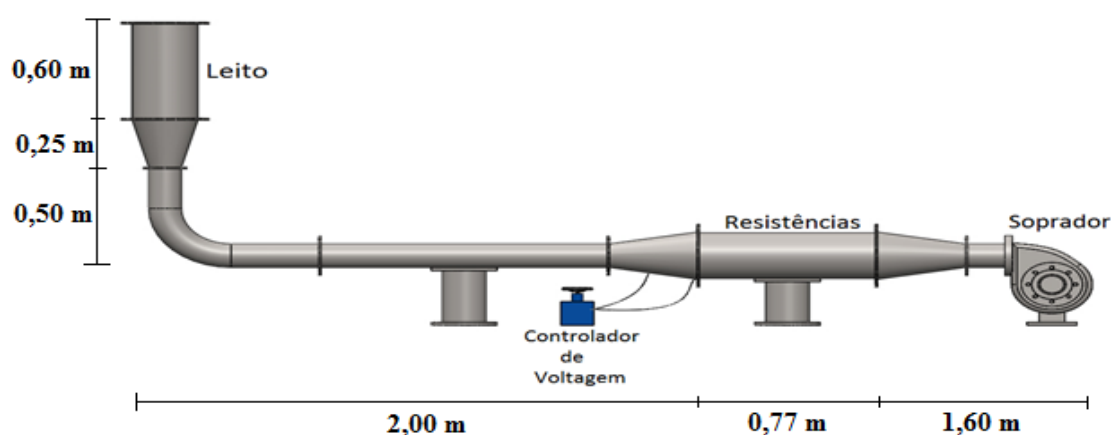


Figura 4.1 - Esquema da unidade experimental para estudo de secagem em leito fixo.

A unidade experimental utilizada foi composta por um soprador do tipo ventilador radial de 7,5 cv (Kepler Weber, modelo 112M), uma válvula, um aquecedor elétrico equipado com um variador de voltagem (Renê Graf) para ajuste da temperatura ao ar de entrada, controlador de temperatura, um medidor de velocidade do ar do tipo termo-higro-anemômetro (*VelociCalc* – TSI) de fio quente e o leito fixo. Este, por sua vez, era composto por uma região cônica preenchida com esferas de vidro para a distribuição do ar e a zona de secagem e composto de um leito cilíndrico. A zona de secagem apresentava as dimensões de 0,25 m de diâmetro por 0,60 m de altura. Foi utilizada uma camada espessa de 0,25 m de resíduo de acerola.

O planejamento experimental utilizado foi o planejamento composto central ortogonal (PCC) com 4 repetições no centro, descrito a seguir, na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Varáveis originais e codificadas para o planejamento dos experimentos de secagem em leito fixo do resíduo de acerola.

Exp.	V(m/s)	T (°C)	t (min)	X ₁	X ₂	X ₃
1	0,20	40,0	180,0	-1,00	-1,00	-1,00
2	0,20	40,0	280,0	-1,00	-1,00	1,00
3	0,60	40,0	180,0	1,00	-1,00	-1,00
4	0,60	40,0	280,0	1,00	-1,00	1,00
5	0,20	80,0	180,0	-1,00	1,00	-1,00
6	0,20	80,0	280,0	-1,00	1,00	1,00
7	0,60	80,0	180,0	1,00	1,00	-1,00
8	0,60	80,0	280,0	1,00	1,00	1,00
9	0,12	60,0	230,0	-1,41	0,00	0,00
10	0,68	60,0	230,0	1,41	0,00	0,00
11	0,40	31,7	230,0	0,00	-1,41	0,00
12	0,40	88,3	230,0	0,00	1,41	0,00
13	0,40	60,0	159,3	0,00	0,00	-1,41
14	0,40	60,0	300,7	0,00	0,00	1,41
15	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00
16	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00
17	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00
18	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00

Esta etapa do trabalho experimental foi conduzida com o objetivo de se determinar a umidade ao longo do leito no tempo de secagem e a qualidade das sementes ao final de cada experimento.

4.1.1 - Resíduo de acerola

O resíduo de acerola utilizado nos experimentos foi retirado do congelador 12 h antes do início do experimento e colocados em geladeira. Uma vez estabilizadas as condições experimentais na unidade experimental de secagem o resíduo era retirado das embalagens e inserido na parte cilíndrica da unidade que constituía, assim, a zona de secagem de 0,25 m. Antes de se iniciar os experimentos eram retiradas amostras para determinação da umidade inicial pelo método da estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 h e outras para medida do teor de ácido ascórbico, fenólicos totais e flavonoides totais.

4.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Carlzeiss, modelo EVOMA10. Este equipamento se encontra no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura, na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Após as amostras terem sido

fixadas nos *stubs* e metalizadas com ouro no metalizador da marca Leica modelo SCD050. Para isto, o MEV foi regulado a uma distância focal de 9,5 mm, voltagem de aceleração de 10 kV e ampliação de 30 e 500 vezes para todas as amostras. Esta etapa do trabalho teve como objetivo verificar o efeito das variáveis da secagem na formação dos poros e a consequente quebra das fibras do resíduo de acerola.

4.1.3 - Procedimento experimental para a secagem do resíduo de acerola em camada espessa

Com a unidade experimental montada e os equipamentos de medição devidamente calibrados, o sistema foi ajustado às condições operacionais previamente estabelecidas pelo planejamento experimental (Tabela 4.1). Em seguida, foram realizadas medidas de temperatura de bulbo úmido e de bulbo seco. Enquanto as condições operacionais se estabilizavam na unidade experimental, o material, previamente descongelado, foi homogeneizado para ser colocado no interior do leito. Depois de atingidas as condições experimentais, o resíduo de acerola era colocado no leito fixo por sua abertura superior formando uma camada espessa de 0,25 m, iniciando neste instante a contagem de tempo do experimento (SOUZA, 2013).

Foram retiradas amostras de sementes aos 20, 40, 100, 160, 220 min até o tempo final de cada experimento conforme o planejamento experimental para a obtenção do teor de umidade pelo método da estufa ($105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 h) e ao final dos experimentos para avaliação da qualidade do produto final. As amostragens foram efetuadas ao longo do comprimento do leito nas posições: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. As amostras foram retiradas do interior do leito através de um amostrador do tipo calador duplo adaptado para coletar as amostras nas posições desejadas (Figura 4.2) para avaliar a variação da umidade ao longo do comprimento do leito. Ao final dos experimentos, foram coletadas amostras nas posições 0,05; 0,15 e 0,25 m; para a avaliação da qualidade do produto. Todos os experimentos foram realizados em dias que a umidade relativa do ar estava entre 40 e 60%.



Figura 4.2 – Amostrador tipo calador duplo.

A flutuação das medidas para os valores de temperatura e velocidade do ar de secagem foram de $\pm 1,00^{\circ}\text{C}$ e $\pm 0,05 \text{ m/s}$, respectivamente.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de temperatura e velocidade medidos durante o desenvolvimento dos experimentos, a umidade inicial do resíduo de acerola, em base úmida, no início de cada ensaio experimental e a umidade de equilíbrio calculada para cada experimento pela Equação de Sigma-Copace.

Tabela 4.2 - Condições experimentais.

Experimento	Velocidade do ar (m/s)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Umidade inicial (% bu)	Umidade de equilíbrio (%)
1	0,20	40,0	180,0	81,5	4,53
2	0,20	40,0	280,0	81,3	4,60
3	0,60	40,0	180,0	77,5	4,34
4	0,60	40,0	280,0	79,6	4,49
5	0,20	80,0	180,0	79,0	1,69
6	0,20	80,0	280,0	77,7	1,69
7	0,60	80,0	180,0	78,3	1,65
8	0,60	80,0	280,0	79,6	1,61
9	0,12	60,0	230,0	80,5	2,52
10	0,68	60,0	230,0	78,6	2,24
11	0,40	31,7	230,0	79,5	8,97
12	0,40	88,3	230,0	78,2	1,45
13	0,40	60,0	159,3	81,5	2,42
14	0,40	60,0	300,7	77,3	2,04
15	0,40	60,0	230,0	81,2	2,29
16	0,40	60,0	230,0	80,6	2,29
17	0,40	60,0	230,0	79,5	2,47
18	0,40	60,0	230,0	77,5	2,46

Para as medidas de temperatura foram utilizados termopares de cobre-*constatam*. Foi realizado o cálculo da taxa de secagem de cada experimento em cada posição axial do leito fixo, conforme a Equação 4.1 (SOUZA, 2013). Para o cálculo do adimensional de umidade foi utilizada a Equação 4.2. A umidade de equilíbrio utilizada foi o valor calculado pela Equação de Sigma-Copace.

$$R = \frac{M_0 - M}{t} \quad (4.1)$$

$$MR = \frac{M - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \quad (4.2)$$

Uma vez realizado o PCC e avaliada a influência das variáveis na qualidade do produto final foi observada a necessidade de avaliar o efeito do aumento da velocidade do ar de secagem com a temperatura do ar de secagem fixa (temperatura considerada ideal para a qualidade do produto final). Foi utilizada a temperatura igual a 60°C no tempo final de secagem para alcançar um teor de umidade da camada espessa de resíduo de acerola seco homogêneo ao longo do leito. Foram realizados novos experimentos nas velocidades do ar de secagem de 1,0 e 1,3 m/s em um tempo de secagem que não houvesse variação de umidade entre as posições axiais do leito amostradas, ou seja, onde em todas as posições amostradas ao longo do leito a umidade estivesse bem próxima à umidade de equilíbrio do material e próximas entre si.

4.2 - Modelagem matemática da transferência simultânea de calor e massa da secagem do resíduo de acerola em secador de leito fixo em camada espessa

O modelo utilizado foi o modelo a duas fases, no entanto não foram desprezados os efeitos das derivadas temporais da fase fluida, corroborando com o que foi proposto por Sinício (1983) *apud* Calado (1993).

Para a resolução matemática foram adotadas as hipóteses simplificadoras descritas a seguir:

- a) os escoamentos do fluido tem perfil plano de velocidade;
- b) a convecção na superfície do sólido é o mecanismo predominante no processo de troca térmica;
- c) a perda de calor é desprezível através das paredes do sistema;
- d) a transferência de calor na direção normal aos escoamentos é desprezível em relação à transferência de calor nas direções dos escoamentos;
- e) o leito apresenta propriedades homogêneas;
- f) escoamentos unidirecionais do fluido;
- g) propriedades físico-químicas constantes ao longo do leito.

Os balanços de massa e energia foram realizados em um elemento de volume do leito, gerando as equações:

a) Conservação de massa

Fluido

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon \rho_f} \left(f - G_f \frac{\partial W}{\partial y} \right) \quad (4.3)$$

Sólido

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{-f}{(1-\varepsilon)\rho_s} \quad (4.4)$$

b) Conservação de Energia

Fluido

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{-ha(T_f - T_s) - Gf(Cp_f + WC_{pv}) \frac{\partial T_f}{\partial y}}{\varepsilon \rho_f (Cp_f + WC_{pv})} \quad (4.5)$$

Sólido

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{ha(T_f - T_s) - f(\lambda + Cp_v(T_f - T_s))}{(1-\varepsilon)\rho_s(Cp_s + MC_{pl})} \quad (4.6)$$

As condições iniciais e de alimentação adotadas foram:

Condições iniciais:

$$M = M(y, 0) = M_0 \quad (4.7)$$

$$T_s = T_s(y, 0) = T_{s0} \quad (4.8)$$

Condições de contorno:

$$W = W(0, t) = W_0 \quad (4.9)$$

$$T_f = T_f(0, t) = T_{f0} \quad (4.10)$$

Com relação ao coeficiente de transferência de calor (h) em leito fixo, Sartori (1986) cita uma vasta literatura que apresenta correlações para o cálculo deste coeficiente em meios porosos. A correlação para leito fixo recomendada por Wakao, Kaguei e Funazkri (1979, *apud* SARTORI, 1986) foi utilizada neste estudo:

$$Nu = 2 + 1,1Pr^{1/3} Re^{0,6} \quad (4.11)$$

Sendo: Nu o número de Nusselt; Pr o número de Prandtl e Re o número de Reynolds; onde: $0,67 < Pr < 1$ e $15 < Re < 8,5.10^3$.

Desse modo:

$$h = \frac{Nu k_f}{dp} \quad (4.12)$$

Sendo: k_f a condutividade térmica do fluido (ar) e dp o diâmetro médio de Sauter da partícula sólida.

Para o cálculo do ha , tem-se:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{(\phi dp)} \quad (4.13)$$

Sendo: a , área interfacial de transferência por unidade de volume, e Φ a esfericidade da partícula.

As equações utilizadas para isoterma de equilíbrio e taxa de secagem do resíduo de acerola foram a Equação de Sigma-Copace e a de Overhults, respectivamente.

Para a isoterma de equilíbrio, temos:

$$M_{eq} = \exp((-0,0738 - 0,0132T + 1,5778 \exp UR)) \quad (4.14)$$

Para a taxa de secagem temos:

$$MR = \frac{M - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} = \exp(-(kt)^n) \quad (4.15)$$

onde k foi obtido pela Equação 3.13, para t em segundos e T_f em Kelvin.

Assim, a variação de umidade das sementes com o tempo é igual a:

$$M = (M_0 - M_{eq}) \exp(-(kt)^n) + M_{eq} \quad (4.16)$$

O parâmetro n da Equação de Overhults foi determinado para cada condição experimental, portanto o cálculo da umidade em função do tempo foi calculado para cada valor de n obtido na cinética de secagem do resíduo de acerola (Tabela 3.7).

As equações complementares para solução do modelo foram as de Antoine e a que relaciona a umidade relativa com a absoluta que estão descritas no Anexo A.

Para resolução do modelo proposto foi utilizado o método das linhas.

O Método das Linhas é uma ferramenta para resolução numérica de equações diferenciais parciais (EDPs) não lineares, sendo um caminho para aproximar EDPs através de sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs). O procedimento consiste em discretizar, na EDP, todas as variáveis exceto uma delas, obtendo, assim, um sistema de EDOs. Este enfoque pode ser chamado de semi-discretização, sendo o tempo t deixado contínuo e as variáveis espaciais discretizadas. A discretização da variável espacial pode ser feita de diferentes maneiras, entre elas por diferenças finitas, que foi o modo utilizado neste trabalho.

Após a discretização das derivadas espaciais foi obtido um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo, conforme descrito a seguir:

a) Conservação de massa

Fluido

$$\frac{\partial W_{(i)}}{\partial t} = \frac{f - \underline{G}_f \left(\frac{W_{(i)} - W_{(i-1)}}{\Delta y} \right)}{\varepsilon \rho_f} \quad (4.17)$$

Sólido

$$\frac{\partial M_{(i)}}{\partial t} = \frac{-f}{(1 - \varepsilon) \rho_s} \quad (4.18)$$

b) Conservação de Energia

Fluido

$$\frac{\partial T_{f(i)}}{\partial t} = \frac{-ha(T_{f(i)} - T_{s(i)}) - Gf(C_{pf} + W_{(i)}C_{pv}) \left(\frac{T_{f(i)} - T_{f(i-1)}}{\Delta y} \right)}{\varepsilon \rho_f (C_{pf} + W_{(i)}C_{pv})} \quad (4.19)$$

Sólido

$$\frac{\partial T_{s(i)}}{\partial t} = \frac{ha(T_{f(i)} - T_{s(i)}) - f(\lambda + C_{pv}(T_{f(i)} - T_{s(i)}))}{(1 - \varepsilon) \rho_s (C_{ps} + M_{(i)}C_{pl})} \quad (4.20)$$

Foi utilizado o software Matlab para resolver as derivadas temporais utilizando-se a ferramenta ode23s (Apêndice F).

A rotina utilizada neste trabalho foi a mesma do trabalho de SOUZA (2013) para a secagem de sementes de soja em camada espessa. Porém, foram necessárias algumas modificações devido às diferenças entre os materiais utilizados nos dois trabalhos.

Os dados utilizados para o resíduo de acerola, para o ar de secagem e para o secador de leito fixo no modelo a duas fases estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Dados do material, do ar de secagem e do secador

Porosidade do leito	0,5
Densidade da acerola	0,82 g cm ⁻³
Diâmetro da acerola	0,99 cm
Diâmetro do secador	25,0 cm
Esfericidade	0,58
Viscosidade	0,18 10 ⁻³ g cm ⁻¹ s ⁻¹
Condutividade térmica do ar	0,63 10 ⁻⁴ cal cm ⁻¹ s ⁻¹ °C ⁻¹
Calor específico do ar seco	0,25 cal g ⁻¹ °C ⁻¹
Calor específico do vapor de água	0,28 cal g ⁻¹ °C ⁻¹
Calor específico do sólido	1,78 cal g ⁻¹ °C ⁻¹
Calor específico da água líquida	1,0 cal g ⁻¹ °C ⁻¹
Calor latente de vaporização	573,0 cal g ⁻¹
Altura do secador	25,0 cm

4.3 - Apresentação e discussão dos resultados

Nesta subseção estão apresentados os dados experimentais obtidos na etapa de secagem em leito fixo em camada espessa. Serão apresentados os resultados e as discussões da taxa de secagem, em seguida da distribuição de umidade no tempo de secagem, os dados obtidos da simulação do modelo a duas fases e, por fim, as imagens de MEV.

4.3.1 - Taxa de secagem e distribuição de umidade do resíduo de acerola ao longo do leito

4.3.1.1 – Planejamento composto central ortogonal (PCC)

Na Tabela 4.4 estão representadas as taxas de secagem obtidas nos experimentos de secagem do resíduo de acerola nas diferentes posições axiais do leito fixo.

Como esperado, o aumento dos valores de temperatura e da velocidade do ar de secagem, combinados com a diminuição dos valores do tempo de secagem levaram às maiores taxas de secagem (pontos percentuais hora⁻¹ – pp h⁻¹) do resíduo de acerola (Tabela 4.4).

Houve uma variação do teor de umidade nas diferentes posições axiais do leito, sendo as maiores taxas aos 0,05 e 0,10 m, posições mais próximas da entrada do ar de secagem.

Tabela 4.3 – Taxas de secagem em pontos percentuais por hora (pp h⁻¹) para as condições experimentais avaliadas nas diferentes posições axiais do leito do resíduo de acerola seco.

Experimentos (V-T-t)		z (m)				
		0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
1	0,20 m/s – 40,0°C – 180,0 min	2,7	0,2	0,2	0,2	0,0
2	0,20 m/s – 40,0°C – 280,0 min	5,4	0,1	0,1	0,1	0,1
3	0,60 m/s – 40,0°C – 180,0 min	17,4	0,9	0,7	0,7	0,4
4	0,60 m/s – 40,0°C – 280,0 min	12,1	1,9	1,4	0,6	0,3
5	0,20 m/s – 80,0°C – 180,0 min	24,5	0,4	0,1	0,1	0,0
6	0,20 m/s – 80,0°C – 280,0 min	15,5	4,7	2,2	0,5	0,4
7	0,60 m/s – 80,0°C – 180,0 min	24,0	22,9	22,8	22,8	19,7
8	0,60 m/s – 80,0°C – 280,0 min	16,1	16,1	16,0	16,0	16,0
9	0,12 m/s – 60,0°C – 230,0 min	4,1	0,4	0,2	0,1	0,0
10	0,68 m/s – 60,0°C – 230,0 min	17,1	17,0	17,0	16,9	16,9
11	0,40 m/s – 31,7°C – 230,0 min	0,9	0,4	0,4	0,4	0,2
12	0,40 m/s – 88,3°C – 230,0 min	19,3	19,3	19,3	19,1	18,8
13	0,40 m/s – 60,0°C - 159,3 min	27,2	1,8	1,3	1,2	0,1
14	0,40 m/s – 60,0°C - 300,7 min	13,7	7,3	3,4	1,6	0,2
15	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	18,3	3,9	2,2	1,0	0,7
16	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	19,0	4,1	1,9	0,8	0,6
17	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	18,2	4,0	2,6	0,8	0,7
18	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	18,5	4,5	2,2	0,9	0,9

Nos experimentos conduzidos na temperatura igual a 80°C ocorreu uma tendência semelhante aos experimentos conduzidos à temperatura de 40°C para a posição axial de 0,05 m. Porém nas demais posições axiais, com o aumento da velocidade do ar de secagem e do tempo de secagem, observou-se uma maior taxa de secagem nas demais posições axiais amostradas, quando comparadas com as demais condições.

A condição experimental que apresentou os maiores valores para a taxa de secagem foi o Experimento 7 (V=0,6 m/s, T=80°C, t=180 min) com as taxas de 24,0 - 22,9 - 22,8 - 22,8 - 19,7 pp h⁻¹, nas respectivas posições axiais do leito de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. O experimento 11 apresentou os menores valores para a taxa de secagem (V=0,4 m/s, T=31,7°C, t=230 min) onde as taxas foram iguais a 0,9 - 0,4 - 0,4 - 0,4 - 0,2 pp h⁻¹, nas respectivas posições axiais do leito de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. As maiores taxas de secagem foram observadas em altos valores de velocidade e de temperatura do ar de secagem, pois nessa condição as frentes de secagem foram vencidas

em todas as posições avaliadas. Por outro lado, as menores taxas de secagem foram obtidas na condição mínima de temperatura e média da velocidade do ar de secagem. Quando o ar passou pela primeira camada, durante determinado intervalo de tempo, certa quantidade de água do produto foi evaporada, sendo absorvida pelo ar. Nesse intervalo, a temperatura do ar diminuiu, em consequência da transferência de calor sensível do ar para o aquecimento do resíduo de acerola, e do calor latente fornecido para evaporação parcial da água do produto. Portanto, um ar cada vez mais úmido e mais frio teve menor potencial de secagem, justificando assim as menores taxas de secagem obtidas nessas condições experimentais.

Na Figura 4.3 são apresentadas as taxas de secagem em função das posições axiais do leito amostradas dos experimentos com tempo de secagem igual a 180 min (Experimentos 1, 3, 5 e 7).

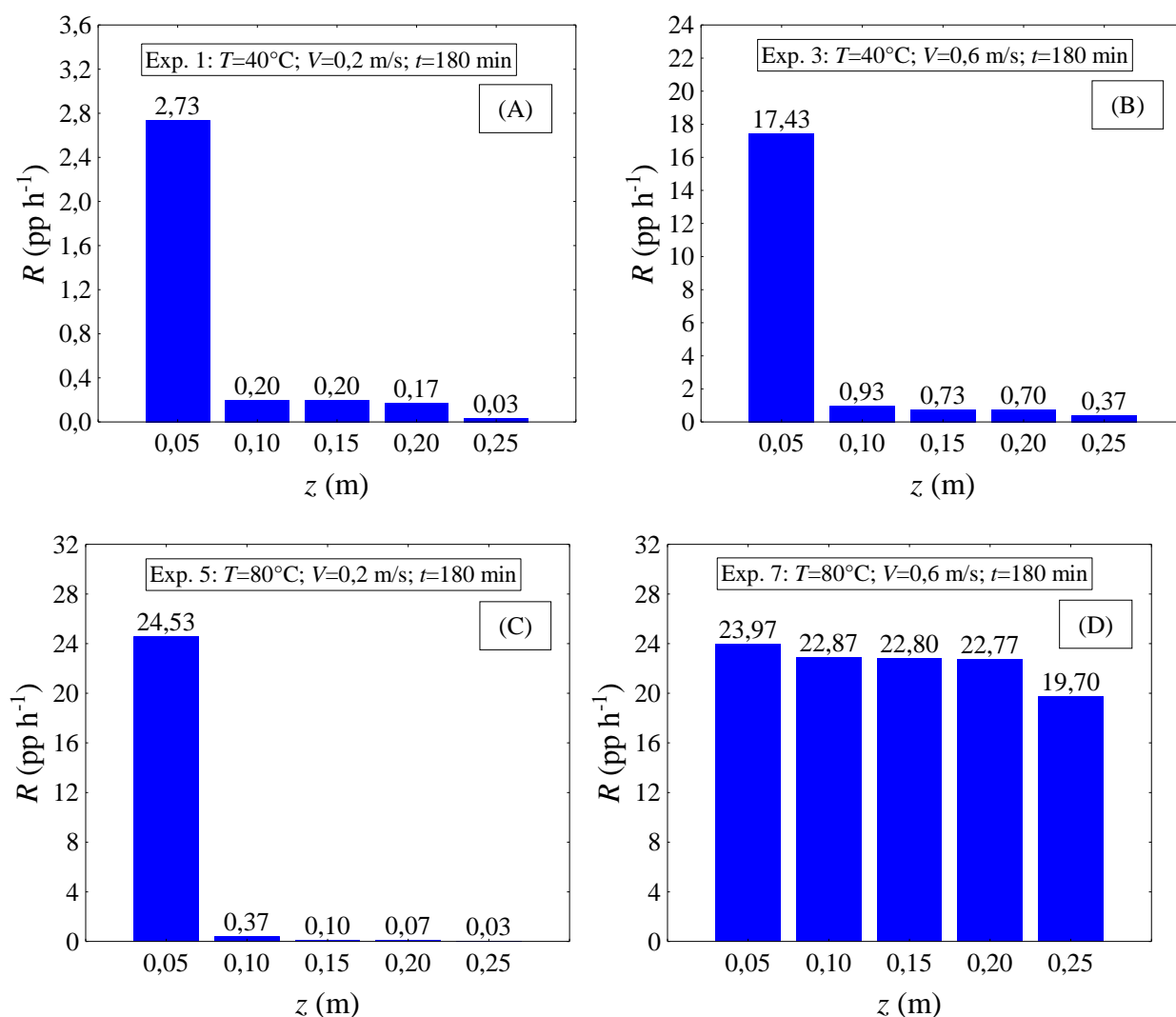


Figura 4.3 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 1 (A), 3 (B), 5 (C) e 7 (D) (tempo de secagem fixo e igual a 180 min).

A partir da Figura 4.3 observa-se que na temperatura de 40°C o aumento da taxa de secagem ocorreu apenas na posição axial do leito igual a 0,05 m e foi superior às demais posições do leito, isso se deve devido à saturação do ar de secagem nas camadas superiores. Na temperatura de 80°C o aumento da velocidade favoreceu a homogeneidade da secagem, ocorreu o aumento da taxa de secagem em todas as posições axiais amostradas, ou seja, a condição de $V=0,6$ m/s, $T=80$ ° C, $t=180$ min (Experimento 7) foi suficiente para vencer as frentes de secagem em todas as posições axiais amostradas.

O aumento da temperatura com a velocidade de 0,2 m/s favoreceu o aumento da taxa de secagem apenas na posição axial do leito igual a 0,05 m de 2,73 para 24,53 pp h⁻¹. Por sua vez, o aumento da temperatura do ar de secagem na velocidade igual a 0,6 m/s favoreceu ao aumento da taxa de secagem em todas as posições axiais do leito amostradas. Ou seja, temperaturas mais elevadas associadas a velocidades maiores foram suficientes para evitar a saturação do ar de secagem e potencializar a secagem do resíduo de acerola de forma mais homogênea ao longo do leito.

Na Figura 4.4 são apresentadas as taxas de secagem em função das posições axiais do leito amostradas dos experimentos com tempo de secagem igual a 280 min (Experimentos 2, 4, 6 e 8).

Nas condições apresentadas na Figura 4.4, observa-se, comparando 4.4 A com 4.4 B e a Figura 4.4 C com 4.4 D, que o aumento da velocidade do ar de secagem na temperatura igual a 40°C e no tempo de secagem igual a 280 min levou a um aumento da taxa de secagem de 5,36 para 12,13 pp h⁻¹ na posição axial igual a 0,05 m, de 0,13 para 1,91 pp h⁻¹ na posição axial igual a 0,10 m e de 0,11 para 1,37 pp h⁻¹ na posição axial igual a 0,15 m, respectivamente. Por outro lado, na temperatura do ar de secagem igual a 80°C e no tempo de secagem igual a 280 min o aumento de velocidade do ar de secagem (de 0,2 para 0,6 m/s) levou a um aumento de 15,5 - 4,7 - 2,2 - 0,5 - 0,4 pp h⁻¹ para 16,1 - 16,1 - 16,0 - 16,0 nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m.

O aumento da temperatura do ar de secagem de 40 para 80°C na condição de velocidade do ar igual a 0,2 m/s e tempo de secagem igual a 280 min, comparando a Figura 4.4 A com 4.4 C, levou a um aumento da taxa de secagem de 5,4 - 0,1 - 0,1 - 0,1 - 0,1 pp h⁻¹ para 15,5 - 4,7 - 2,2 - 0,5 - 0,4 pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. O aumento da taxa de secagem foi ainda maior em todas as posições axiais amostradas quando a temperatura passou de 40°C para 80°C na velocidade do ar de secagem igual a 0,6 m/s e no tempo de secagem igual a 280 min,

comparando a Figura 4.4 B com 4.4 D. As taxas de secagem passaram de 12,1 - 1,9 - 1,4 - 0,6 - 0,3 pp h⁻¹ para 16,1 - 16,1 - 16,0 - 16,0 - 16,0 pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. Observa-se nessa condição uma secagem mais homogênea ao longo do leito.

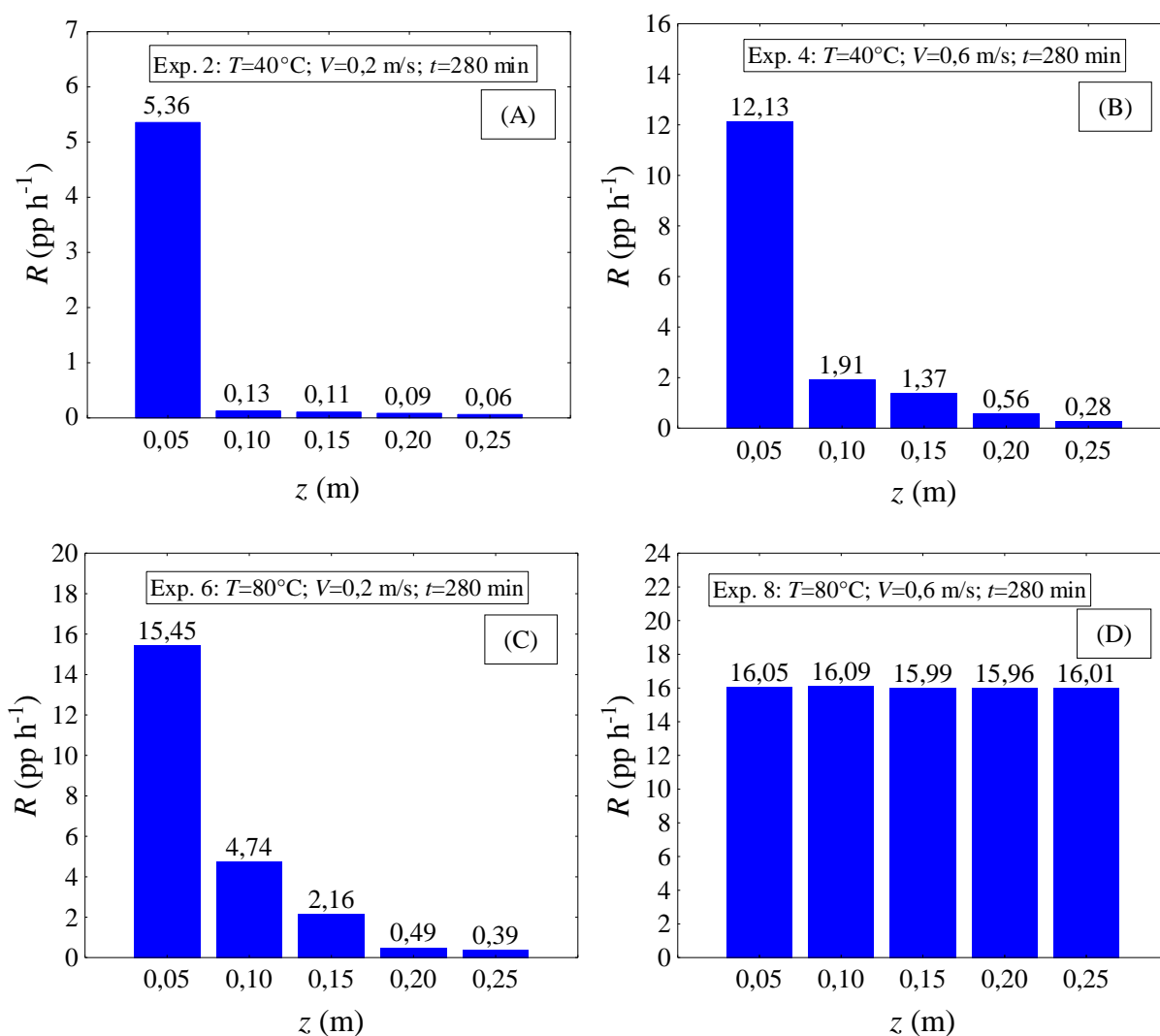


Figura 4.4 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 2 (A), 4 (B), 6 (C) e 8 (D) (tempo de secagem igual a 280 min).

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentadas as taxas de secagem em função das posições axiais do leito amostradas dos experimentos dos pontos axiais do PCC com tempo de secagem igual a 230 min.

Comparando a Figura 4.5 A com 4.5 B, ou seja, temperatura de ar de secagem e tempo de secagem iguais e aumento da velocidade do ar de secagem de 0,12 para 0,68 m/s, observa-se a influência da velocidade do ar de secagem para uma maior

homogeneização da secagem. A taxa de secagem aumentou de 4,1 - 0,4 - 0,2 - 0,1 - 0,0 pp h⁻¹ para 17,1 - 17,0 - 17,0 - 16,9 - 16,9 pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m.

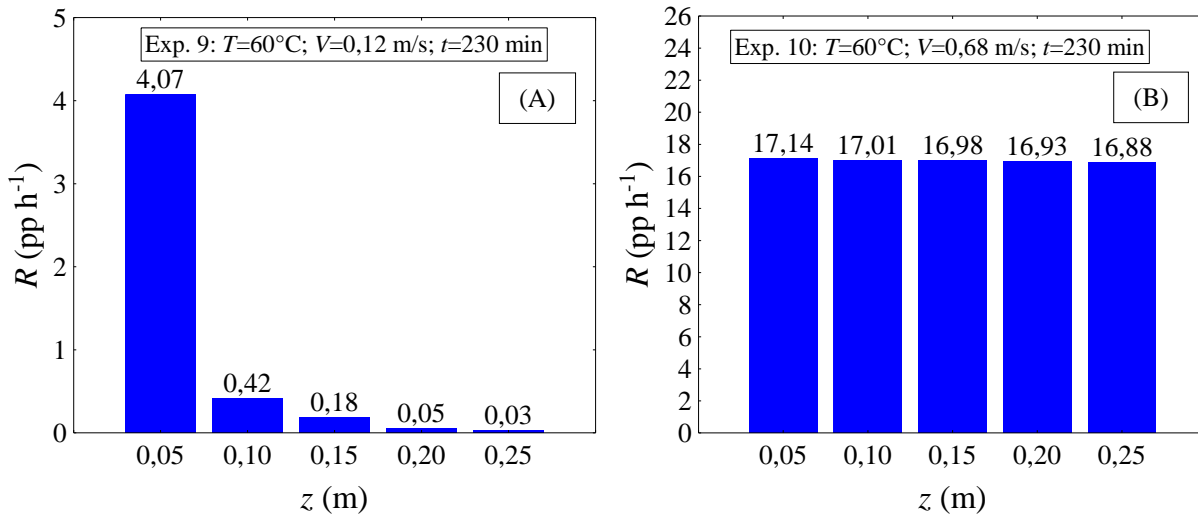


Figura 4.5 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 9 (A) e 10 (B) (tempo de secagem igual a 230 min).

Da mesma forma, comparando a Figura 4.6 A com 4.6 B, ou seja, para velocidade do ar de secagem e tempo de secagem iguais e aumentando a temperatura de 31,7 para 88,3°C, observa-se a forte influência da temperatura do ar de secagem para o resíduo de acerola seco em leito fixo em camada espessa. A taxa de secagem aumentou de 0,9 - 0,4 - 0,4 - 0,2 pp h⁻¹ para 19,3 - 19,3 - 19,3 - 19,1 - 18,8 pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m, com esta elevação de temperatura, obtendo também uma secagem mais homogênea ao longo do leito. Ressalta-se também que no Experimento 11, representado na Figura 4.6 A, foram obtidos os menores valores da taxa de secagem nas posições axiais do leito amostradas.

Comparando as Figuras 4.6 C e D é possível observar a influência do aumento do tempo de secagem de 159,3 para 300,3 min mantendo a velocidade do ar (0,4 m/s) e a temperatura do ar (60°C). A taxa de secagem aumentou de 27,2 - 1,8 - 1,3 - 1,2 - 0,1 pp h⁻¹ para 13,7 - 7,3 - 3,4 - 1,6 - 0,2 pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. Ou seja, o aumento do tempo de secagem favoreceu o aumento da taxa de secagem em algumas posições axiais, porém não foi possível a obtenção de um resíduo homogêneo ao longo de todo o leito. A heterogeneidade foi observada no Experimento 14.

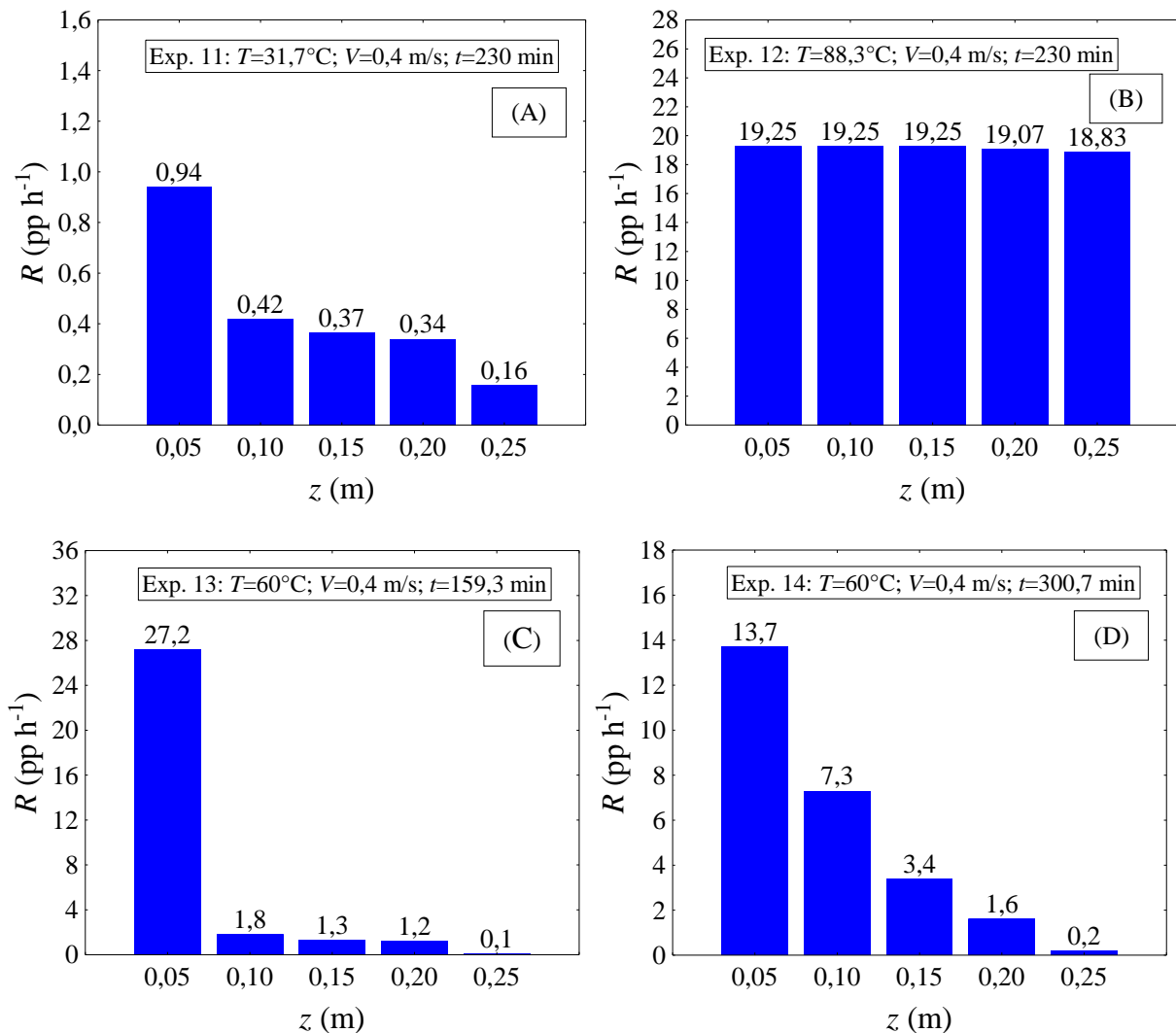


Figura 4.6 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 11 (A), 12 (B), 13 (C) e 14 (D).

Na Figura 4.7 são apresentadas as taxas de secagem em função das posições axiais do leito amostradas dos experimentos dos pontos centrais do PCC com tempo de secagem igual a 230 min. Observa-se que os resultados foram reproduzidos. As taxas de secagem médias \pm desvio padrão obtidos das réplicas foram iguais a $18,5 \pm 0,4$ - $4,1 \pm 0,3$ - $2,2 \pm 0,2$ - $0,9 \pm 0,1$ - $0,7 \pm 0,1$ pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito amostradas e iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m.

De forma geral, observou-se que nas condições de velocidades e de temperaturas baixas avaliadas neste trabalho ocorreu a saturação do ar na primeira frente de secagem (0,05 m). Os valores das variáveis, principalmente velocidade do ar e temperatura do ar de secagem, foram aumentados ocorreu uma maior homogeneização da secagem, com maiores taxas de secagem. Isso se deu porque o ar em temperaturas e velocidade do ar

baixas ao entrar em contato com o resíduo perdeu calor e ganhou umidade atingindo a condição próxima à saturação, perdendo o potencial de secagem.

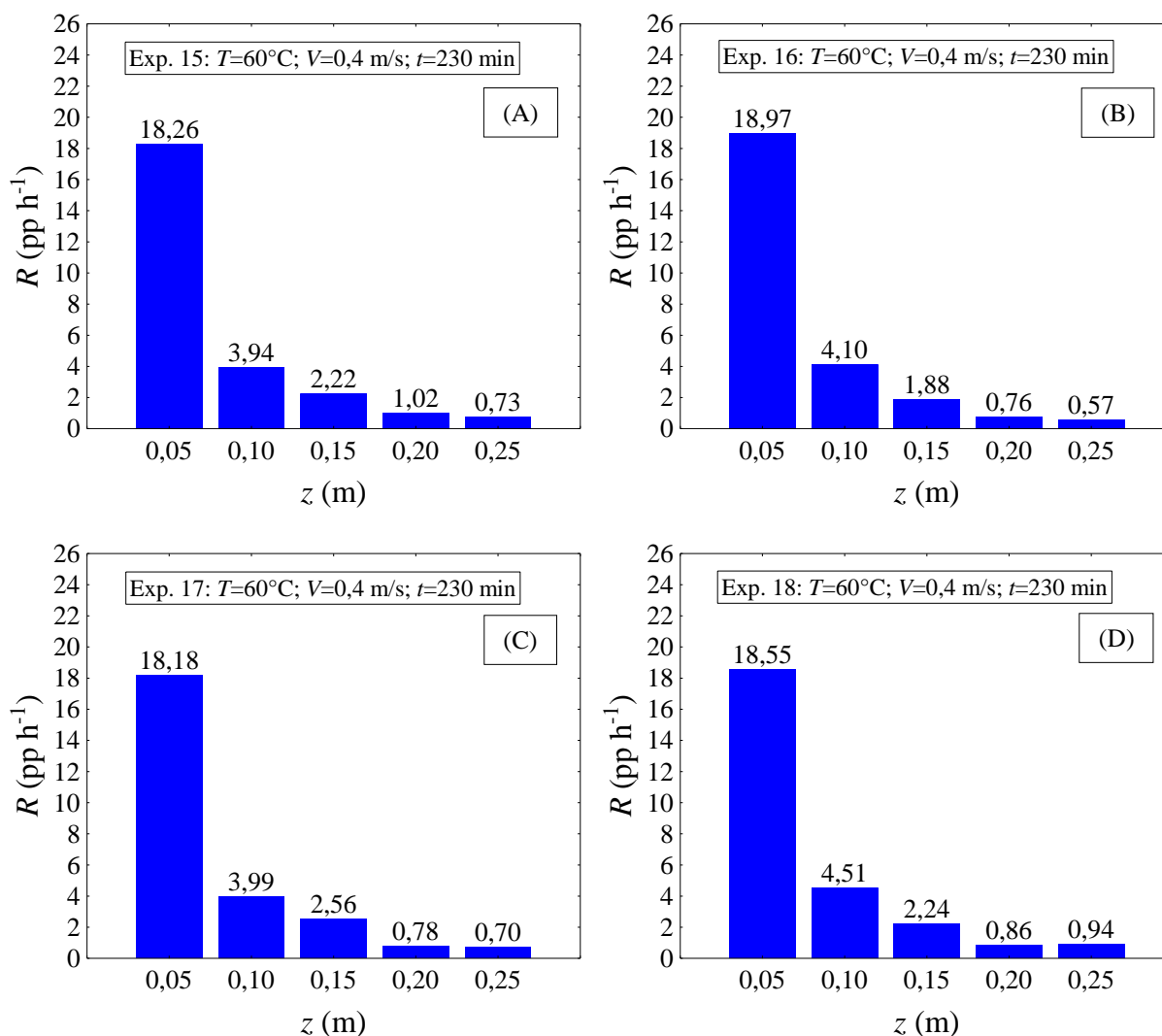


Figura 4.7 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os Experimentos 15 (A), 16 (B), 17 (C) e 18 (D) (tempo de secagem igual a 230 min).

Além da taxa de secagem, deve-se observar qual a umidade final do resíduo de acerola, pois a secagem tem como objetivo principal retirar a umidade do produto para que este fique em condições de ser armazenado com segurança por um grande intervalo de tempo garantindo uma baixa atividade microbiana. As umidades finais obtidas nos experimentos para as sementes de acerola após secagem em leito fixo estão descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Umidade final (bu) nas posições axiais do leito do resíduo de acerola seco em leito fixo em camada espessa.

Experimentos (V-T-t)		Umidade inicial (% bu)	Umidade final (% bu) nas posições axiais do leito				
			0,05 m	0,10 m	0,15 m	0,20 m	0,25 m
1	0,20 m/s – 40,0°C – 180,0 min	81,5	73,3	80,9	80,9	81,2	81,4
2	0,20 m/s – 40,0°C – 280,0 min	81,3	56,3	80,7	80,8	80,9	81,0
3	0,60 m/s – 40,0°C – 180,0 min	77,5	25,2	74,7	75,3	75,4	76,4
4	0,60 m/s – 40,0°C – 280,0 min	79,6	23,0	70,7	73,2	77,0	78,3
5	0,20 m/s – 80,0°C – 180,0 min	79,0	5,4	77,9	78,7	78,8	78,9
6	0,20 m/s – 80,0°C – 280,0 min	77,7	5,6	55,6	67,6	75,4	75,9
7	0,60 m/s – 80,0°C – 180,0 min	78,3	6,4	9,9	10,0	9,3	19,2
8	0,60 m/s – 80,0°C – 280,0 min	79,6	4,7	4,5	5,0	5,1	4,9
9	0,12 m/s – 60,0°C – 230,0 min	80,5	64,9	78,9	79,8	80,3	80,4
10	0,68 m/s – 60,0°C – 230,0 min	78,6	12,9	13,4	13,5	13,7	13,9
11	0,40 m/s – 31,7°C – 230,0 min	79,5	75,9	79,2	77,9	78,1	78,9
12	0,40 m/s – 88,3°C – 230,0 min	78,2	4,4	4,4	4,4	5,1	6,0
13	0,40 m/s – 60,0°C - 159,3 min	81,5	9,3	76,7	78,1	78,4	81,3
14	0,40 m/s – 60,0°C - 300,7 min	77,3	8,4	40,6	60,4	69,5	76,2
15	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	81,2	11,2	66,1	72,7	76,1	78,4
16	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	80,6	7,9	64,9	73,4	77,7	78,4
17	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	79,5	10,1	64,5	70,0	77,5	79,0
18	0,40 m/s – 60,0°C – 230,0 min	77,5	6,4	60,2	68,9	74,2	77,1

Da mesma forma que para a taxa de secagem, para todos os experimentos houve variação da umidade final do material nas diferentes posições axiais do leito, o que permite assegurar que as sementes das camadas superiores, 0,20 e 0,25 m, que estão em contato com o ar mais frio e mais úmido, apresentaram maiores valores de umidade, evidenciando assim a heterogeneidade do produto na secagem em leito fixo em camada espessa. Este fato pode ser agravado com o aumento da espessura do leito. Isto está de acordo com Peske e Villela (2003) que afirmaram que a secagem em leito fixo caracteriza-se por ocorrer em sucessivas camadas, ou seja, quando as sementes da primeira camada atingem o equilíbrio higroscópico com o ar de secagem, as sementes da próxima camada estão intercambiando água com o ar da frente de secagem e as sementes da camada sucessiva permanecem úmidas por estarem adiante da frente de secagem.

Após a análise dos resultados da umidade em base úmida foi realizada a adimensionalização dos dados para uma melhor comparação. Nas Figuras 4.8 a 4.12 estão representadas as distribuições da umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para as posições de retirada de amostras na direção axial do leito nas temperaturas, velocidades do ar de secagem e nos tempos de secagem experimentais avaliados.

Na Figura 4.8 são apresentados os dados dos experimentos em temperatura constante e igual a 40°C com aumento de velocidade do ar de secagem (0,2 e 0,6 m/s) e aumento do tempo de secagem (180 e 280 min).

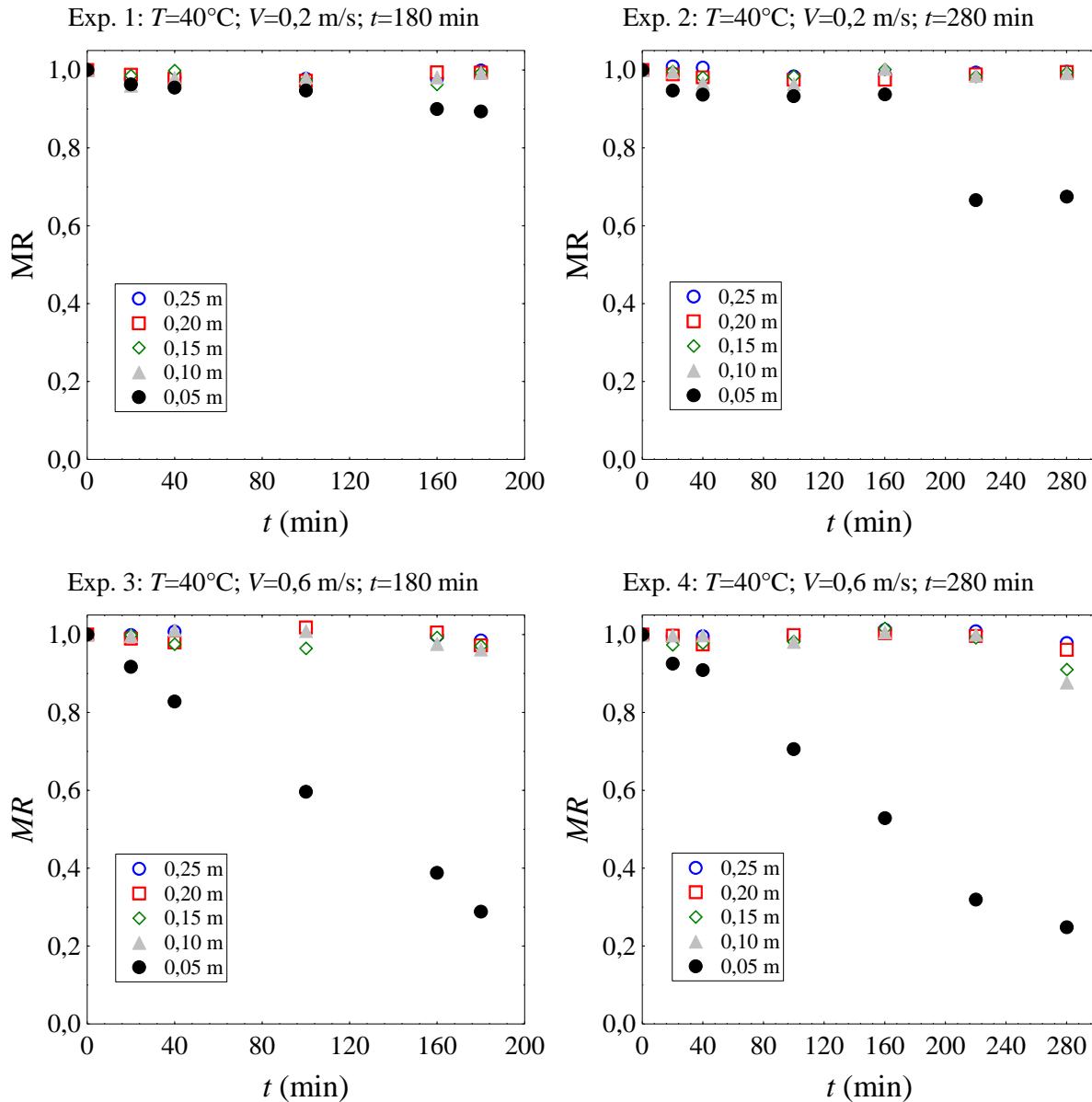


Figura 4.8 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 1, 2, 3 e 4).

Comparando os Experimentos 1 e 2, o aumento do tempo de secagem com as demais variáveis mantidas iguais diminuiu a umidade final apenas na posição axial do leito igual a 0,05 m. Porém ainda não foi suficiente para que a umidade atingisse o equilíbrio nessa posição axial do leito. Isso se deu devido à saturação do ar, alcançada já

nas camadas iniciais do leito, para condições de temperatura baixa combinada com uma velocidade baixa.

Para os Experimentos 3 e 4, onde a temperatura foi mantida constante e igual a 40°C, a velocidade igual a 0,6 m/s e os tempos de secagem iguais a 180 e 280 min, respectivamente; observa-se um comportamento similar à comparação dos Experimentos 1 e 2. Na posição axial de 0,05 m obteve-se um teor de umidade bem próximo ao teor de umidade de equilíbrio. Nos Experimentos 1, 2 e 3, o adimensional de umidade das demais posições axiais do leito amostradas (0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m) ficaram em valores médios bem próximos ao adimensional de umidade inicial do resíduo de acerola. Porém, no Experimento 4 houve uma pequena variação de umidade nas posições axiais do leito iguais a 0,10 e 0,15 m, ou seja, o aumento da velocidade (de 0,2 para 0,6 m/s) provocou uma redução da umidade nestas camadas, mas insuficiente para atingir uma umidade de armazenamento.

Destaca-se ainda, que foi possível observar a heterogeneidade nos teores finais da umidade do material em estudo nas posições axiais do leito avaliadas (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m), principalmente quando comparados os adimensionais de umidade nas posições axiais iguais a 0,05 e 0,25 m nos Experimentos 1, 2 e 3 e quando comparados os adimensionais de umidade obtidos nas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10 e 0,15 m ao final de 280 min de secagem (Experimento 4).

A Figura 4.9 são apresentados os dados obtidos nos experimentos em temperatura constante e igual a 80°C com aumento de velocidade do ar de secagem (0,2 e 0,6 m/s) e aumento do tempo de secagem (180 e 280 min).

Observa-se, comparando os Experimentos 5 e 6, que o aumento do tempo de secagem com as demais variáveis mantidas iguais reduziu levemente a umidade final nas posições axiais do leito iguais a 0,10 e 0,15 m. Na posição axial do leito igual a 0,05 m, mais uma vez, o teor de umidade final obtido foi próximo ao equilíbrio. Observa-se, portanto, um produto final ainda bastante heterogêneo.

Nos experimentos 7 e 8 a temperatura foi constante e igual a 80°C, a velocidade do ar igual a 0,6 m/s e os tempos de secagem iguais a 180 e 280 min, respectivamente, observou-se que o teor de umidade foi próximo ao teor de equilíbrio no Experimento 7 apenas na posição igual a 0,05 m, porém, com o aumento do tempo de secagem (Experimento 8) o teor de umidade foi bem próximo ao equilíbrio em todas as posições axiais do leito amostradas. Ao final do Experimento 8 o resíduo de acerola seco obtido

apresentou um teor de umidade homogêneo e com os menores tores de umidade em todas as posições axiais do leito amostradas.

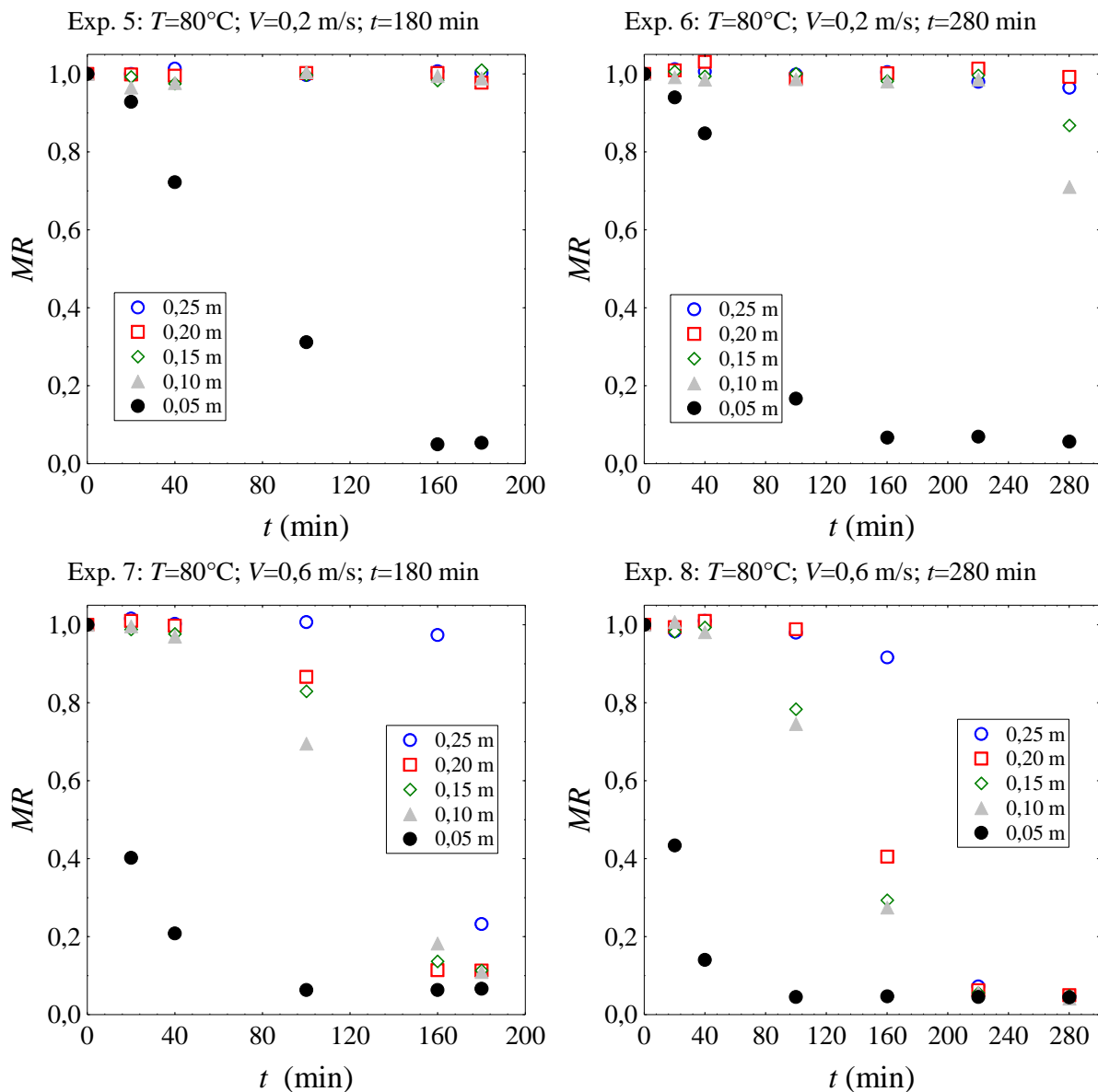


Figura 4.9 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 5, 6, 7 e 8).

Comparando o Experimento 6 com o Experimento 8 ($T=80^{\circ}\text{C}$ e $t=280\text{ min}$), onde ocorreu o aumento da velocidade do ar de secagem, observa-se que a heterogeneidade foi diminuída sensivelmente, ou seja, o aumento da velocidade do ar levou à obtenção de um produto mais homogêneo.

Na Figura 4.10 são apresentados os dados obtidos nos experimentos dos pontos axiais do planejamento realizados com as velocidades iguais a 0,12 e 0,68 m/s, temperatura igual a 60°C e tempo de secagem igual a 230 min.

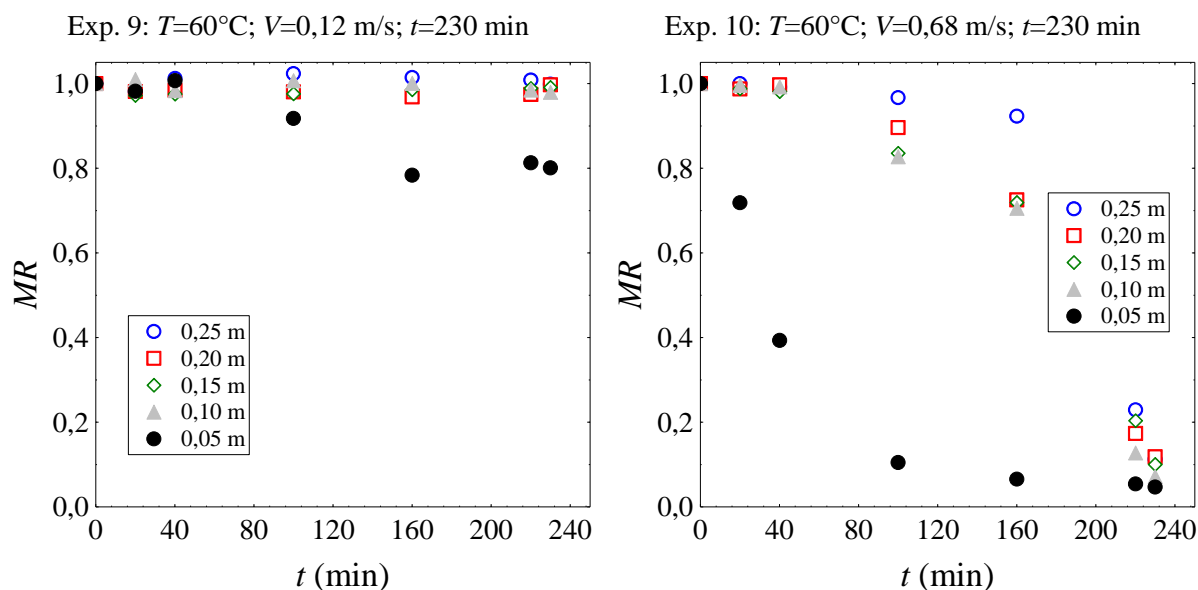


Figura 4.10 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para as diferentes posições axiais (Experimentos 9 e 10).

Nas condições do Experimento 9 observa-se que ao final de 230 min houve uma pequena redução do adimensional de umidade na posição axial igual a 0,05 m e nas demais posições axiais amostradas o adimensional de umidade ficou muito próximo ao adimensional de umidade inicial do resíduo de acerola. Aumentando a velocidade do ar para 0,68 m/s (Experimento 10) observa-se os teores de umidade nas posições axiais avaliadas atingiram valores bem próximos ao equilíbrio ao final de 230 min de secagem, obtendo assim um produto final homogêneo e em condição de armazenamento.

Na Figura 4.11 são apresentados os dados obtidos dos Experimentos 11, 12, 13 e 14. Observa-se claramente que nas condições do Experimento 11 não houve uma variação relevante do adimensional de umidade nas posições axiais amostradas, ou seja, a temperatura igual a $31,7^{\circ}\text{C}$, velocidade do ar igual a 0,4 m/s e tempo de secagem igual a 230 min o ar saturou já nas primeiras camadas do leito. Em contrapartida, quando a temperatura foi igual a $88,3^{\circ}\text{C}$ (Experimento 12) e se manteve as demais condições experimentais foi possível atingir o teor de umidade próximo aos níveis de equilíbrio para todas as posições axiais amostradas. A influência da temperatura do ar de secagem para a obtenção de um produto mais homogêneo e na umidade final desejada foi evidenciada comparando estas condições experimentais.

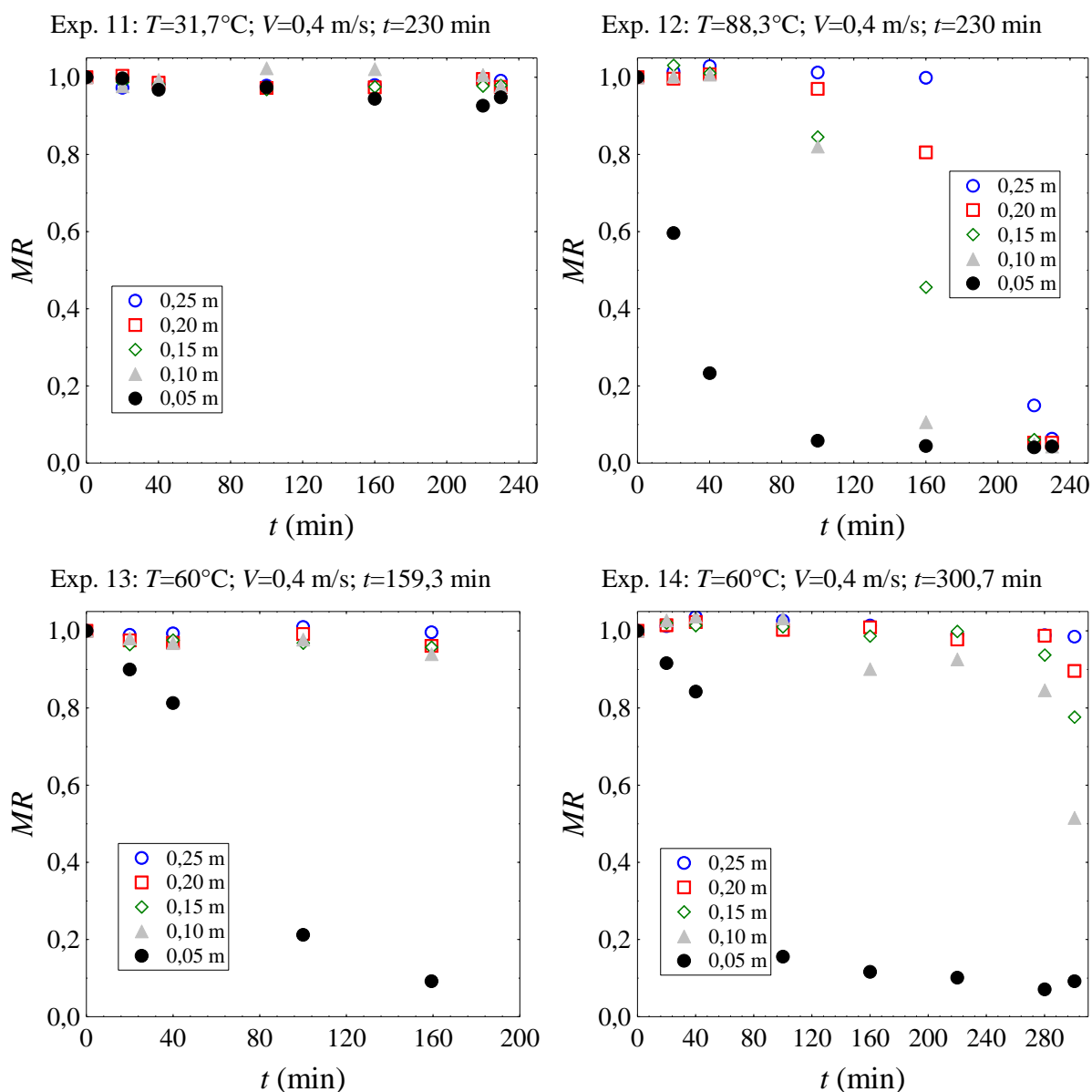


Figura 4.11 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 11, 12, 13 e 14).

No experimento 13 observa-se que ao final do tempo de secagem de 159,3 min houve uma redução relevante do adimensional de umidade apenas para os dados obtidos na posição axial do leito igual a 0,05 m. Quando o tempo foi aumentado para 300,7 min (Experimento 14), por outro lado, observou-se uma pequena diferença da redução de umidade nas camadas superiores.

Na Figura 4.12 são apresentadas as representações gráficas das réplicas no ponto central, sendo a temperatura do ar igual a 60°C , a velocidade do ar igual a $0,4\text{ m/s}$ e o tempo de secagem igual a 230 min.

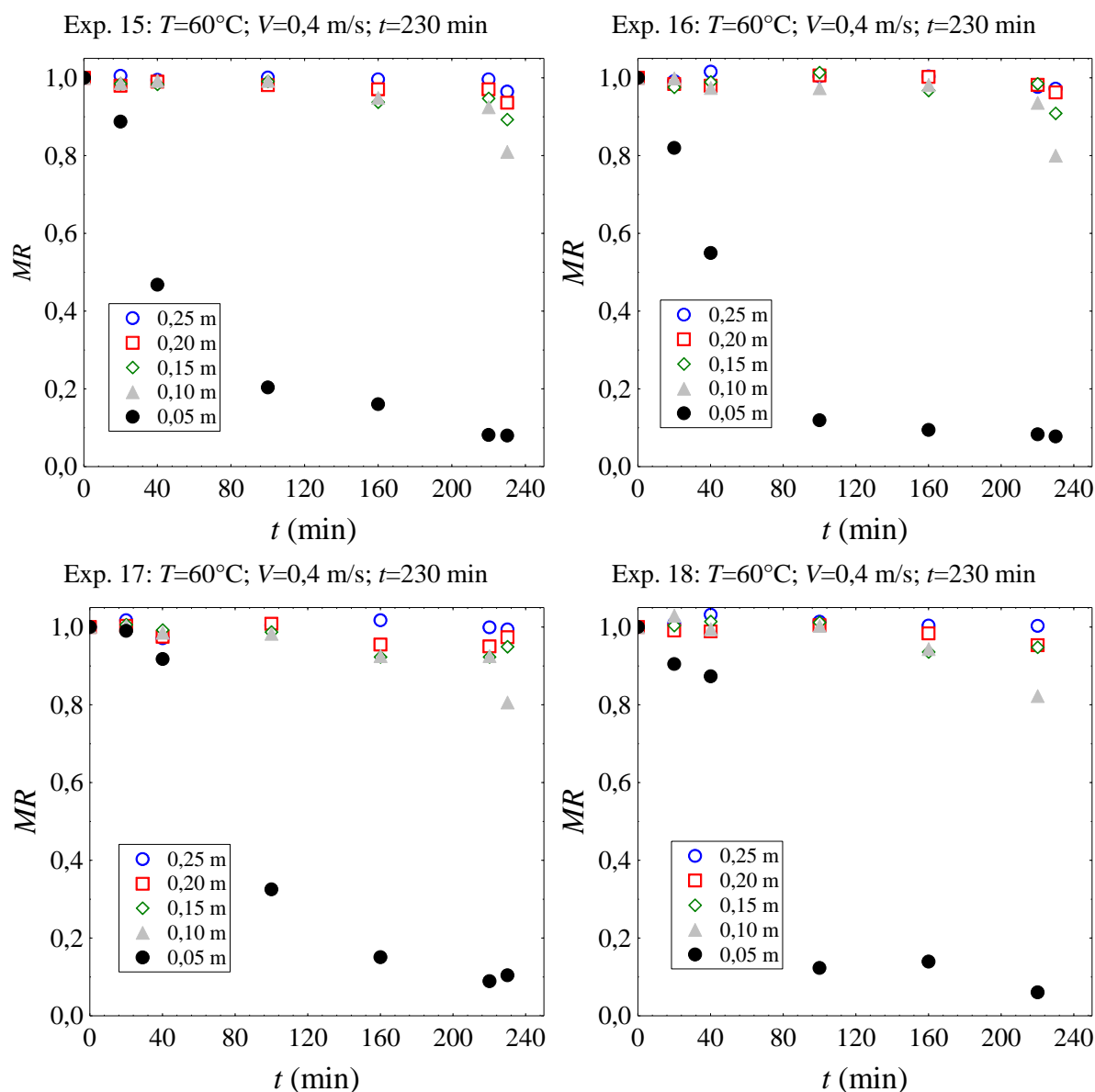


Figura 4.12 - Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para diferentes posições axiais (Experimentos 15, 16, 17 e 18).

Ressalta-se que durante alguns experimentos (nas camadas que se encontrava acima da camada que estava ocorrendo a secagem efetiva) foi observado um valor de umidade superior ao valor de umidade inicial das sementes. Isso ocorreu devido ao arraste da água (umidade) do material.

Nota-se a boa reprodutibilidade dos resultados experimentais na mesma condição operacional. Através da análise dos resultados obtidos das réplicas centrais do PCC observa-se de forma clara a heterogeneidade advinda da formação das frentes de secagem, ou seja, a secagem ocorreu em camadas, de acordo com o que está na literatura (SOUZA, 2013; PESKE & BAUDET, 1980; BROOKER *et al.*, 1974; CORRÊA, 1981; CAVARIANI *et al.*, 1999). Os dados de umidade obtidos próximos à entrada do ar de

secagem aquecido foram próximos à umidade de equilíbrio do material nas condições experimentais, em contrapartida nas posições axiais iguais a 0,20 e 0,25 m o teor de umidade obtido esteve bem próximo ao teor de umidade do material *in natura*.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são apresentadas comparações dos dados da secagem do resíduo de acerola nas diferentes temperaturas, velocidades e tempos de secagem.

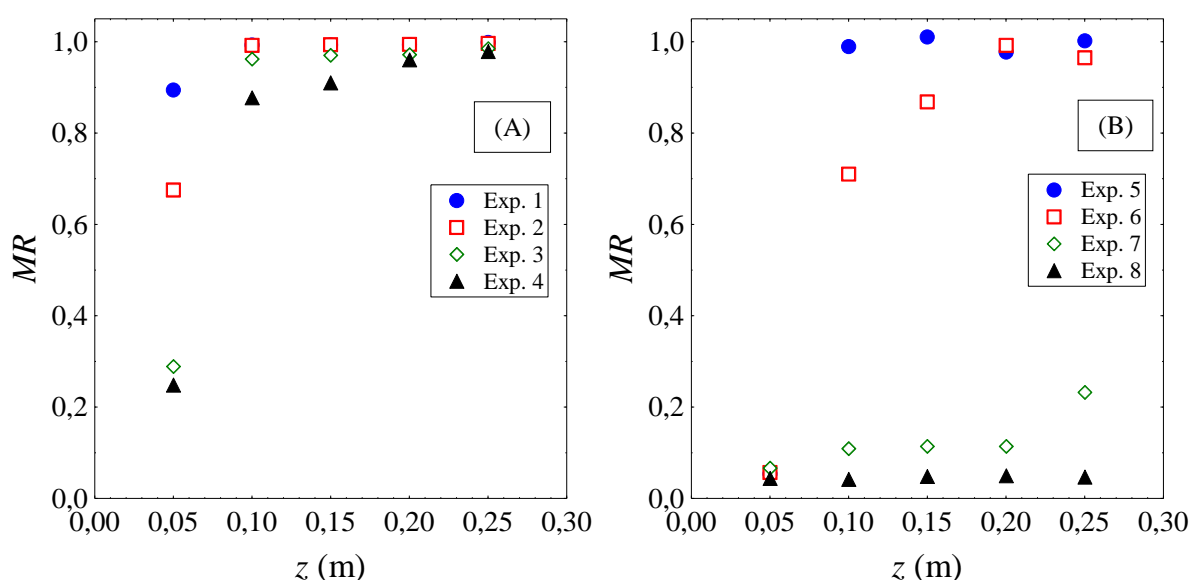


Figura 4.13 - Distribuições de umidade adimensional resíduo de acerola na direção axial do leito ao final do experimento para: (A) 40°C; 0,2 e 0,6 m/s; 180 e 280 min (B) 80°C; 0,2 e 0,6 m/s; 180 e 280 min.

Observa-se na Figura 4.13 A que, mantendo-se a temperatura constante e igual a 40°C, o aumento da velocidade do ar e do tempo de secagem favoreceram apenas na redução da umidade nas amostras retiradas na posição axial do leito igual a 0,05 m. Nas demais posições amostradas houve a saturação do ar. Porém, quando a temperatura foi mantida fixa e igual a 80°C, Figura 4.13 B, velocidades de 0,6 m/s associadas com tempos maiores (condição do Experimento 8: 80°C, 0,6 m/s, 280 min) foram obtidos os menores teores do adimensional de umidade do resíduo final seco obtendo-se, assim, um resíduo com teor de umidade homogêneo em todas as posições axiais amostradas. Isto indica, em termos de secagem, uma boa condição para armazenamento e aproveitamento do resíduo, porém faz-se necessário avaliar a qualidade do produto final nessa condição experimental.

Na Figura 4.14 A, observa-se o efeito da velocidade do ar de secagem na umidade final do resíduo de acerola nas temperaturas do ar iguais a 40 e 80°C e no tempo fixo e

igual a 180 min. Os menores valores encontrados em todas as posições axiais do leito amostradas (6,4 - 9,9 - 10,0 - 9,3 - 19,3%) foram para a condição de maior velocidade do ar de secagem (0,6 m/s) e maior temperatura do ar (80°C). Comportamento similar foi observado na Figura 4.14 B, onde o aumento do tempo de secagem (de 180 para 280 min) levou a uma diminuição da umidade (4,7 - 4,5 - 5,0 - 5,1 - 4,9%) no Experimento 8, mantendo-se as demais condições operacionais.

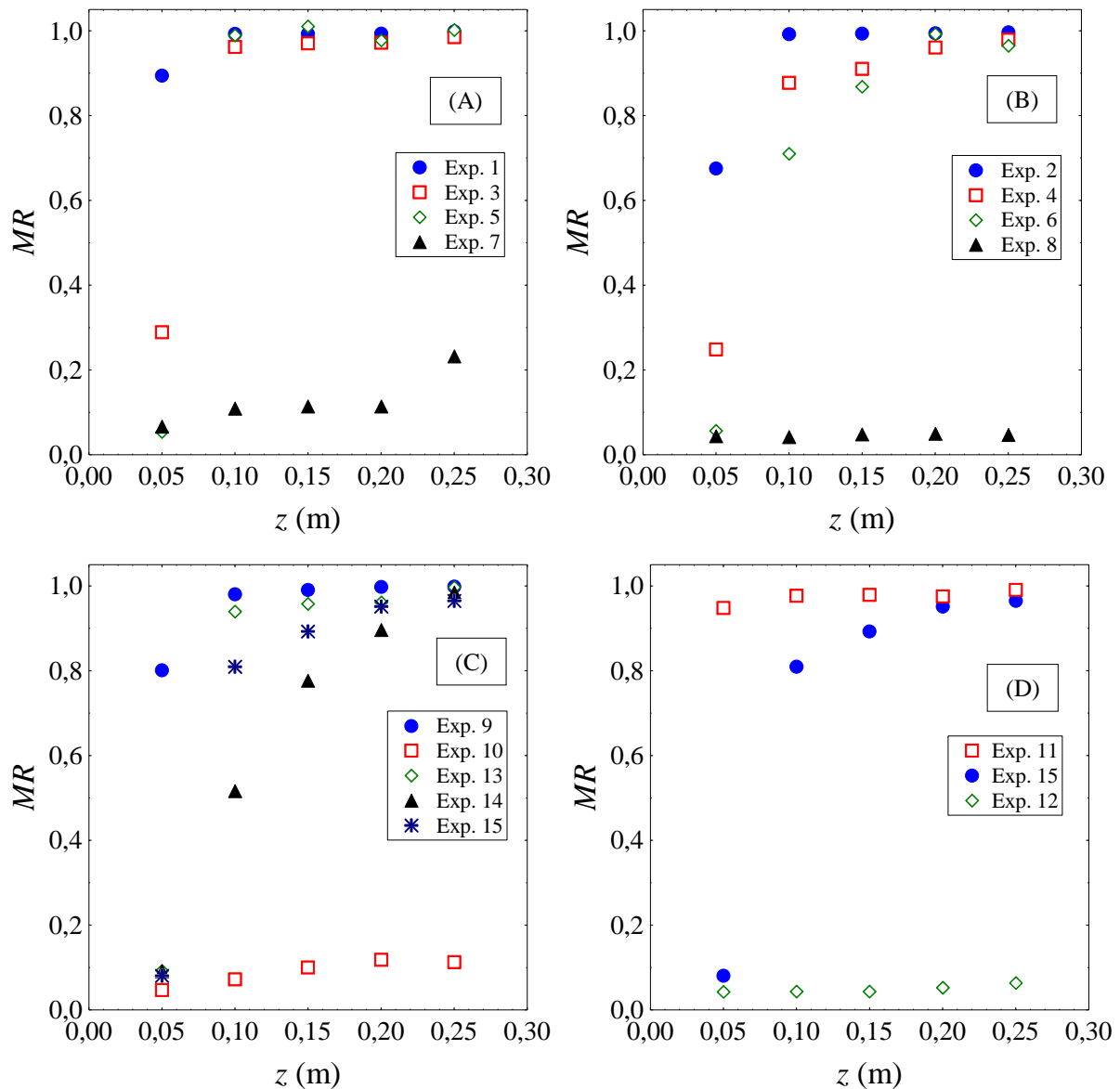


Figura 4.14 - Distribuições de umidade adimensional resíduo de acerola na direção axial do leito ao final do experimento para: (A) 40 e 80°C; 0,2 e 0,6 m/s; 180 min (B) 40 e 80°C; 0,2 e 0,6 m/s; 280 min (C) 60°C; 0,12, 0,40 e 0,68 m/s; 159,3, 230 e 300,7 min e (D) 31,7, 60 e 88,3°C; 0,4 m/s; 230 min.

A Figura 4.14 C apresenta o efeito da velocidade do ar de secagem na umidade final do resíduo de acerola na temperatura do ar igual a 60°C. Os menores valores de umidade final encontrados em todas as posições axiais do leito amostradas (12,9 – 13,4 – 13,5 – 13,7 – 13,9%) foram para a condição de maior velocidade do ar de secagem (0,68 m/s) mesmo que em um tempo de secagem intermediário (230 min).

Na Figura 4.14 D, por sua vez, observou-se que na maior temperatura de secagem deste planejamento (88,3°C), mesmo que as demais condições operacionais estejam nos níveis intermediários, foi obtido um produto final em condições de armazenamento.

Com o objetivo de analisar os efeitos isolados da velocidade superficial (V), temperatura (T), tempo de secagem (t) e da posição axial do leito (z), bem como de interações das variáveis do processo na taxa de secagem e na distribuição de umidade ao longo do leito, optou-se pela metodologia estatística utilizando a Técnica de Superfície de Resposta (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

As superfícies de segunda ordem ajustadas por mínimos quadrados estão representadas na forma matricial: $\hat{y} = b_0 + \underset{\sim}{x}' \underset{\sim}{b} + \underset{\sim}{x}' \underset{\sim}{B} \underset{\sim}{x}$, sendo:

b_0 : coeficientes lineares; $\underset{\sim}{x}' \underset{\sim}{b}$: termos de primeira ordem na função resposta; $\underset{\sim}{b}$: parâmetros ligados as variáveis isoladas; $\underset{\sim}{x}' \underset{\sim}{B} \underset{\sim}{x}$: contribuição quadrática; $\underset{\sim}{B}$: parâmetros ligados às variáveis quadráticas e as interações; $\underset{\sim}{x}$: variáveis codificadas.

Os parâmetros com nível de significância superior a 15% foram desprezados, sendo as respectivas variáveis consideradas não relevantes.

A equação empírica (Equação 4.21) para a taxa de secagem do resíduo de acerola está representada a seguir:

$$R = 19,35 + \underset{\sim}{x}' \begin{pmatrix} 5,06 \\ 5,55 \\ 1,59 \\ -42,38 \end{pmatrix} + \underset{\sim}{x}' \begin{pmatrix} 1,30 & 3,64 & 0 & 0 \\ 3,64 & 1,72 & -1,04 & 0 \\ 0 & -1,04 & -1,29 & -2,27 \\ 0 & 0 & -2,27 & 26,69 \end{pmatrix} \underset{\sim}{x} \quad (4.21)$$

Observa-se que todos os termos lineares e os termos quadráticos das variáveis avaliadas influenciaram a taxa de secagem do resíduo de acerola. O valor obtido para o coeficiente de correlação foi igual a 0,862. Na Figura 4.15 estão representadas as superfícies de resposta obtidas para a taxa de secagem. As variáveis não apresentadas na figura encontram-se no nível central.

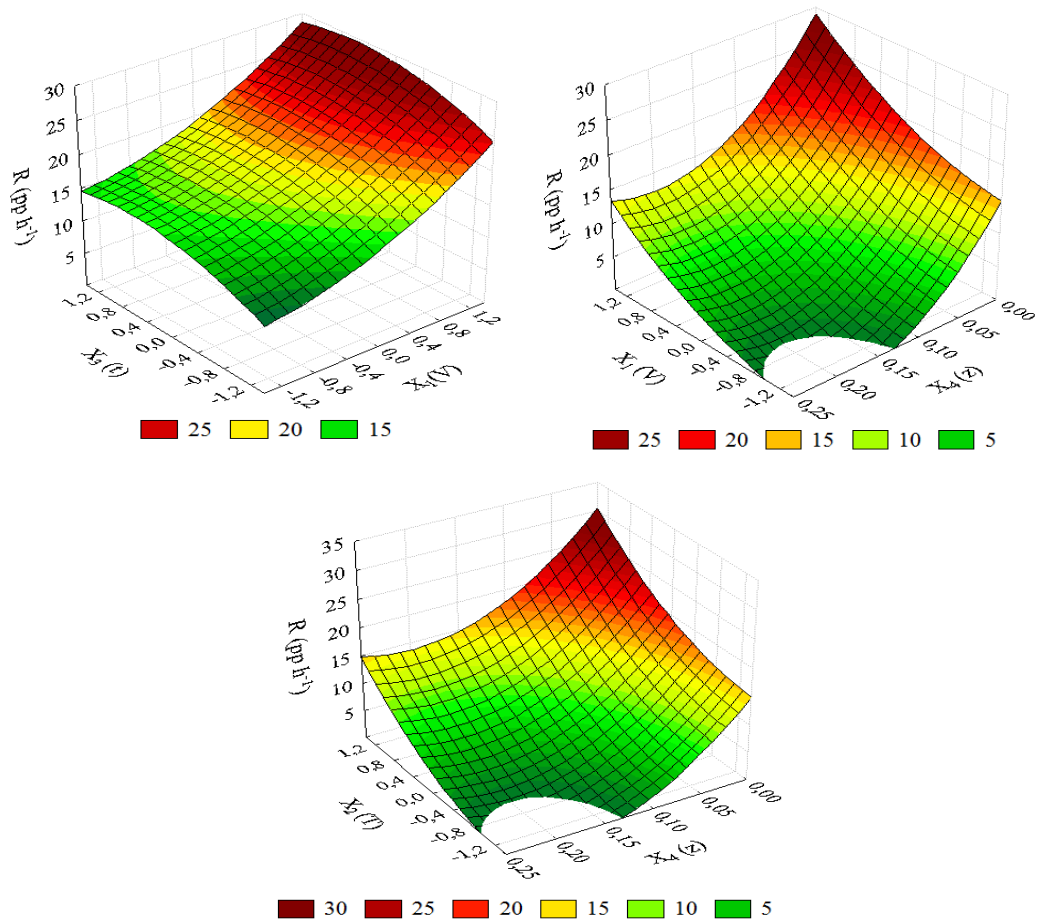


Figura 4.15 - Superfícies de resposta para a previsão taxa de secagem do resíduo de acerola em função das variáveis estudadas.

Os maiores valores obtidos para a taxa de secagem foram, conforme esperado, nos maiores valores de velocidade e temperatura do ar, nos tempos de secagem intermediários e nas posições axiais do leito mais próximas da alimentação do ar de secagem. Os valores da taxa de secagem foram baixos nas condições de velocidade e temperatura baixas devido à saturação do ar. À medida que os valores de velocidade e de temperatura do ar foram aumentados, verificou-se um aumento dos valores da taxa de secagem, pois não ocorreu a saturação do ar aumentando, assim, o potencial de secagem. As variáveis: velocidade do ar, temperatura do ar e posição axial do leito; foram as que mais influenciaram a taxa de secagem dentro do intervalo estudado no PCC.

A equação empírica (Equação 4.22) para o teor de umidade (bu) do resíduo de acerola está representada a seguir:

$$R = 0,98 + \underset{\sim}{x}' \begin{pmatrix} -19,95 \\ -19,45 \\ -3,17 \\ 180,15 \end{pmatrix} + \underset{\sim}{x}' \begin{pmatrix} -3,85 & -9,82 & 0 & 0 \\ -9,82 & -5,73 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -113,58 \end{pmatrix} \underset{\sim}{x} \quad (4.22)$$

Observa-se que todos os termos lineares e os termos quadráticos, exceto o do tempo de secagem, das variáveis avaliadas influenciaram o teor de umidade do resíduo de acerola. O valor obtido para o coeficiente de correlação foi igual a 0,810.

Na Figura 4.16 estão representadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de umidade. As variáveis não apresentadas na figura encontram-se no nível central.

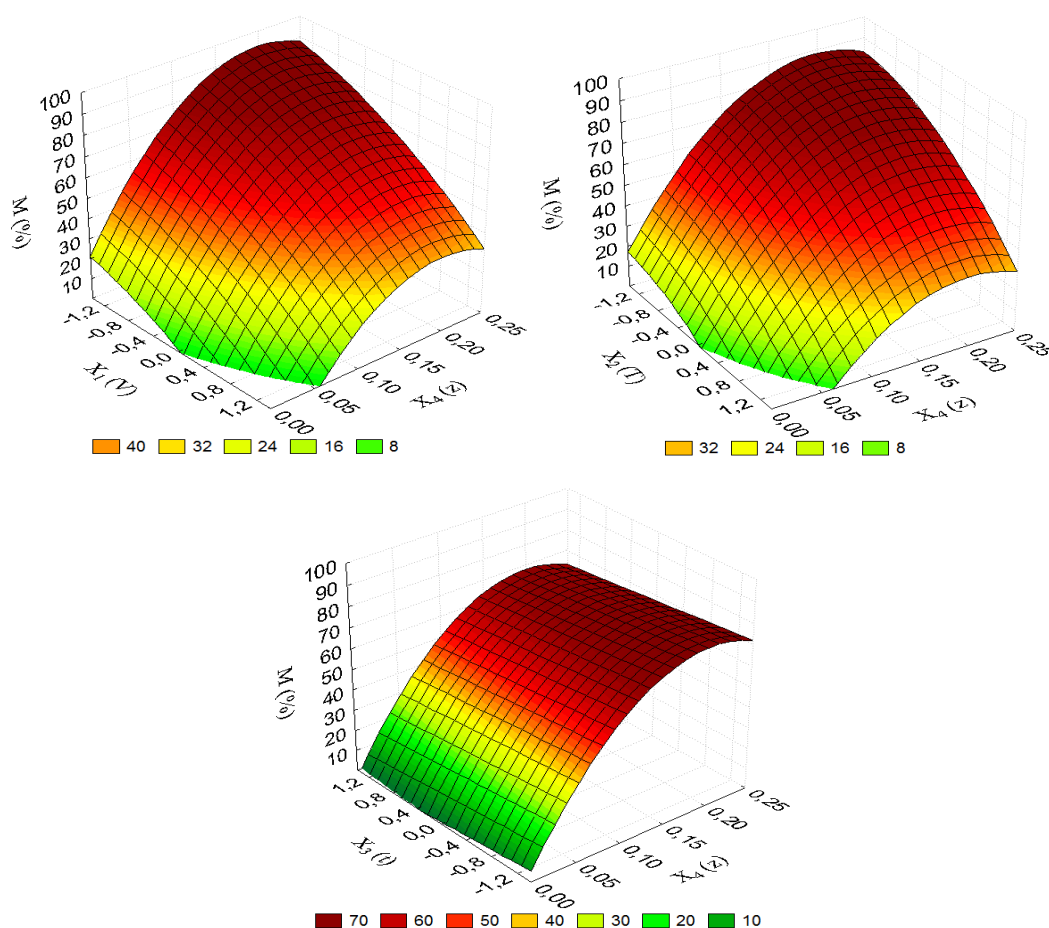


Figura 4.16 - Superfícies de resposta para o teor de umidade do resíduo de acerola em função das variáveis estudadas.

De forma similar ao que foi discutido da Figura 4.15, observa-se que as maiores influências foram da velocidade do ar, da temperatura do ar e da posição axial do leito. A saturação do ar também foi observada nas condições mínimas de temperatura e de velocidade do ar avaliadas dentro do PCC, pois foram obtidos nessas condições os maiores valores de umidade do material. As condições de maior heterogeneidade do teor de umidade em relação às posições axiais do leito ficou nítida nas superfícies de resposta.

4.3.1.2 – Testes Adicionais

Uma vez realizado o PCC observou-se, através da análise de todos os resultados da qualidade do produto final que estão apresentados no Capítulo 5, a necessidade de avaliar o efeito do aumento da velocidade do ar de secagem com a temperatura fixa e igual a 60°C impactando, assim, na diminuição do tempo de secagem, bem como, tornando o resíduo seco mais homogêneo em relação ao teor de umidade em todas as posições do leito.

Na Figura 4.17 estão apresentados os gráficos da taxa de secagem dos experimentos realizados nas velocidades iguais a 0,68, 1,00 e 1,30 m/s, respectivamente.

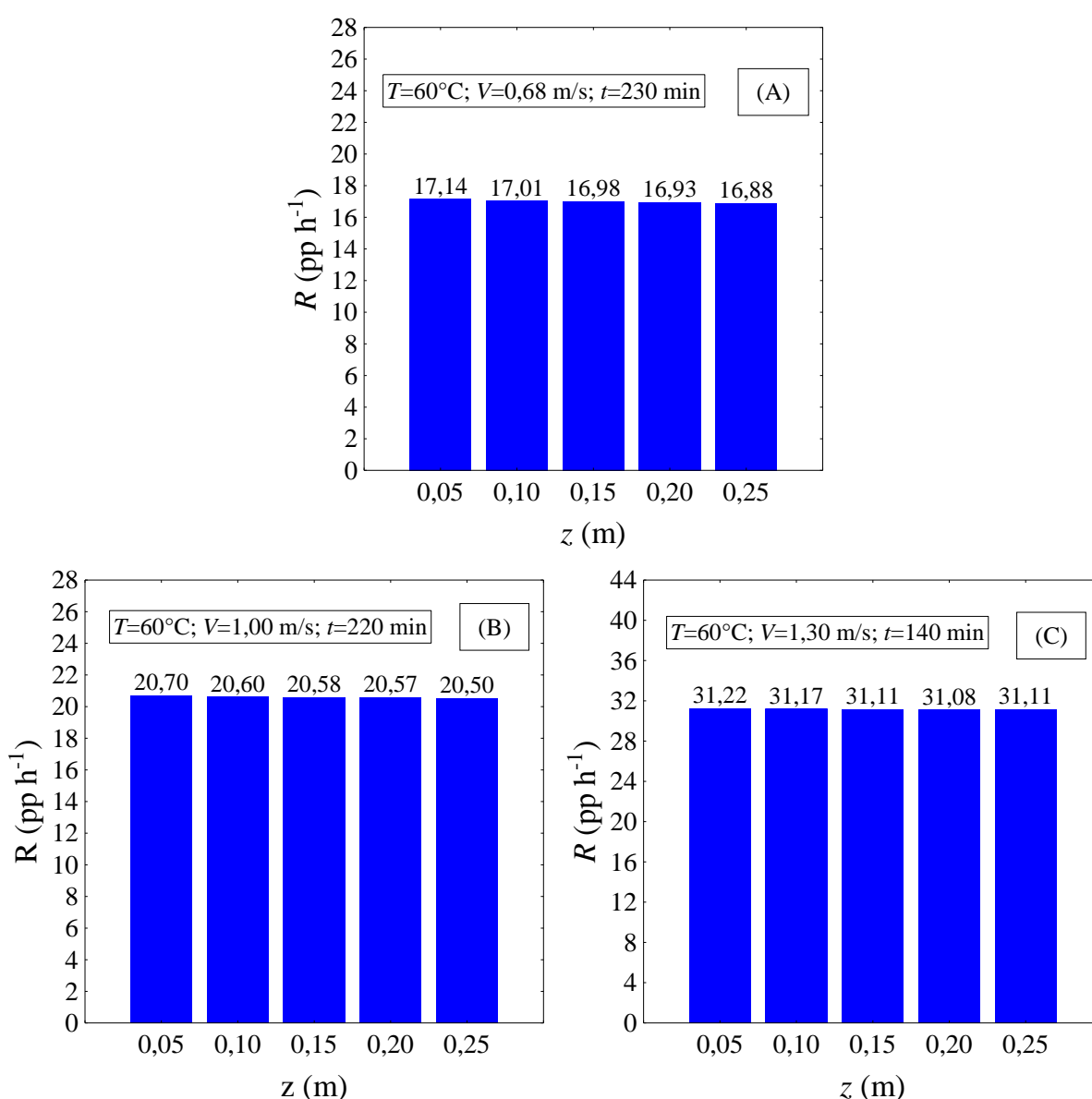


Figura 4.17 – Taxa de secagem em função da posição axial do leito para os experimentos de temperatura igual a 60°C: $V=0,68$ m/s e $t=230$ min (A), $V=1,00$ m/s e $t=220$ min (B) e $V=1,30$ m/s e $t=140$ min (C).

O aumento da velocidade do ar em relação à maior velocidade do ar obtida no PCC (Figura 4.17 A), mantendo-se a temperatura do ar fixa e igual a 60°C levou a um aumento de forma relevante do potencial de secagem com uma redução no tempo de secagem.

No experimento em que a velocidade do ar foi igual a 0,68 m/s e o tempo de secagem igual a 230 min, representado na Figura 4.17 A, observa-se que as taxas de secagem foram iguais a 17,14 - 17,01 - 16,98 - 16,93 - 16,88 pp h⁻¹ nas respectivas posições axiais do leito amostradas.

Quando a velocidade do ar passou a 1,00 m/s e o tempo de secagem foi igual a 220 min, experimento representado na Figura 4.17 B, os valores da taxa de secagem aumentaram nas posições axiais amostradas (20,70 - 20,60 - 20,58 - 20,57 - 20,50 pp h⁻¹).

O aumento ficou evidenciado no experimento em que a velocidade do ar foi igual a 1,3 m/s e o tempo de secagem foi igual a 140 min, representado na Figura 4.17 C, em que a taxa de secagem nas posições axiais amostradas foram iguais a 31,22 - 31,17 - 31,11 - 31,08 - 31,11 pp h⁻¹, respectivamente.

Na Figura 4.18 estão apresentados os gráficos da distribuição dos adimensionais de umidade em base úmida dos experimentos realizados na temperatura fixa e igual a 60°C, nas velocidades iguais a 0,68, 1,00 e 1,30 m/s e tempos de secagem iguais a 230 min, 220 e 140 min, respectivamente.

Nota-se na Figura 4.18 que o aumento da velocidade do ar de secagem diminuiu o tempo de secagem em aproximadamente 40%, quando comparadas as Figuras 4.18 A e C.

Os teores de umidade finais (base úmida) nas posições axiais do leito amostradas dos experimentos nas condições de temperatura do ar fixa e igual a 60°C e de velocidade igual a 1,0 m/s foram iguais 4,32 - 4,69 - 4,75 - 4,80 - 5,04% e na velocidade do ar igual a 1,3 m/s os teores de umidade finais foram iguais a 4,09 - 4,21 - 4,35 - 4,43 - 4,36%, nas respectivas posições axiais do leito amostradas e iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m.

Portanto, o aumento da velocidade do ar potencializou a secagem diminuindo o teor de umidade final das amostras e o tempo de secagem de 220 para 140 min, obtendo um produto mais homogêneo.

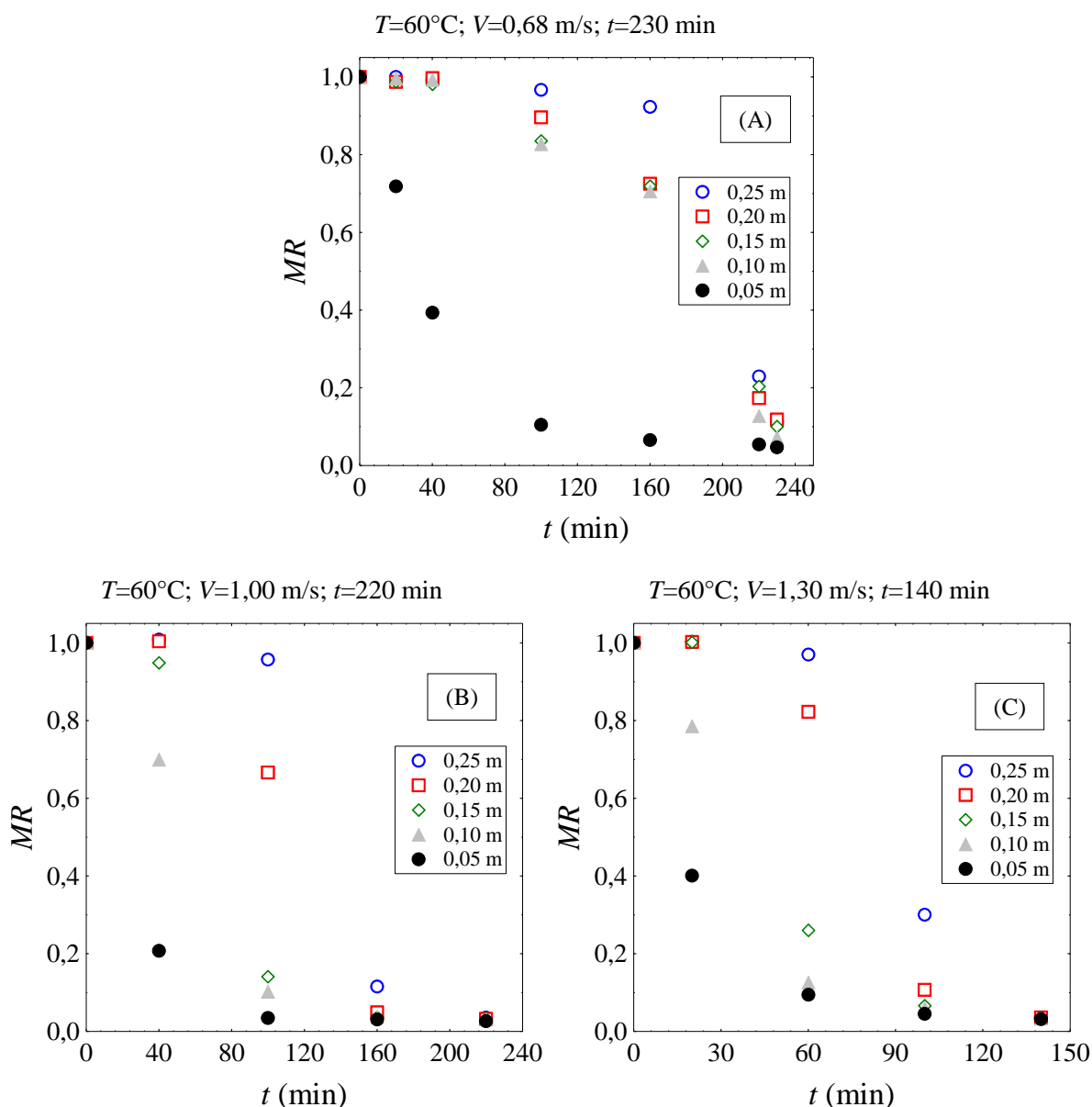


Figura 4.18 – Distribuições de umidade adimensional do resíduo de acerola no decorrer do tempo para as posições de retirada de amostras na direção axial do leito (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m) na temperatura de 60°C , nas velocidades iguais a 0,68, 1,00 e 1,30 m/s e nos tempos de secagem iguais a 230, 220 e 140 min, respectivamente.

Na Figura 4.19 são apresentados os valores de adimensionais de umidade nas posições amostradas do leito iguais a (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m) na temperatura de 60°C , nas velocidades iguais a 0,68, 1,00 e 1,30 m/s e nos tempos de secagem iguais a 230, 220 e 140 min, respectivamente.

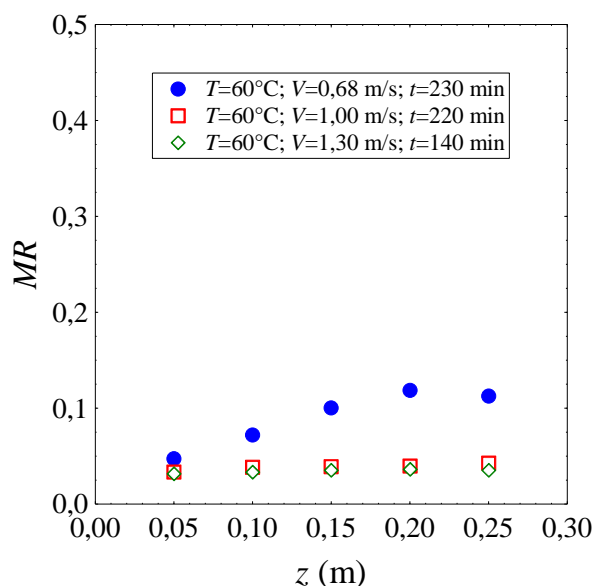


Figura 4.19 – Distribuição do adimensional de umidade final dos experimentos do resíduo de acerola nas diferentes posições axiais do leito.

Comparando os experimentos realizados após o PCC (Figura 4.19), observa-se que nos experimentos realizados nas velocidades iguais a 1,00 e 1,30 m/s o teor de umidade do resíduo seco após 220 e 140 min, respectivamente, ficou próximo da umidade de equilíbrio e em valores próximos nas posições axiais amostradas. O resíduo seco final obtido foi homogêneo o que foi bastante positivo, pois para o armazenamento do mesmo o teor de umidade final deve ser o menor possível para a conservação e consequente diminuição da atividade microbiana do material.

4.3.2 – Simulação numérica da transferência de calor e massa da secagem do resíduo de acerola em secador de leito fixo em camada espessa

Através do trabalho experimental foi possível obter as distribuições do adimensional de umidade e do teor de umidade (Apêndice E) do resíduo de acerola, em posições axiais do leito fixo ao longo de tempo. Estes dados experimentais foram apresentados e discutidos anteriormente (Subseção 4.3.1). Através da resolução numérica do modelo proposto foi possível obter as simulações nas mesmas condições dos referidos experimentos.

Nas Figuras 4.20 a 4.27 estão apresentados os resultados das distribuições de umidade do resíduo de acerola (bu) nas diferentes posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m ao longo do tempo para os dados experimentais. Está apresentada também a respectiva previsão pela solução numérica do modelo para os experimentos que se encontravam dentro da faixa escolhida para as condições experimentais em que foi

obtida a equação da cinética de secagem do resíduo de acerola em camada delgada (apresentada no Capítulo 3).

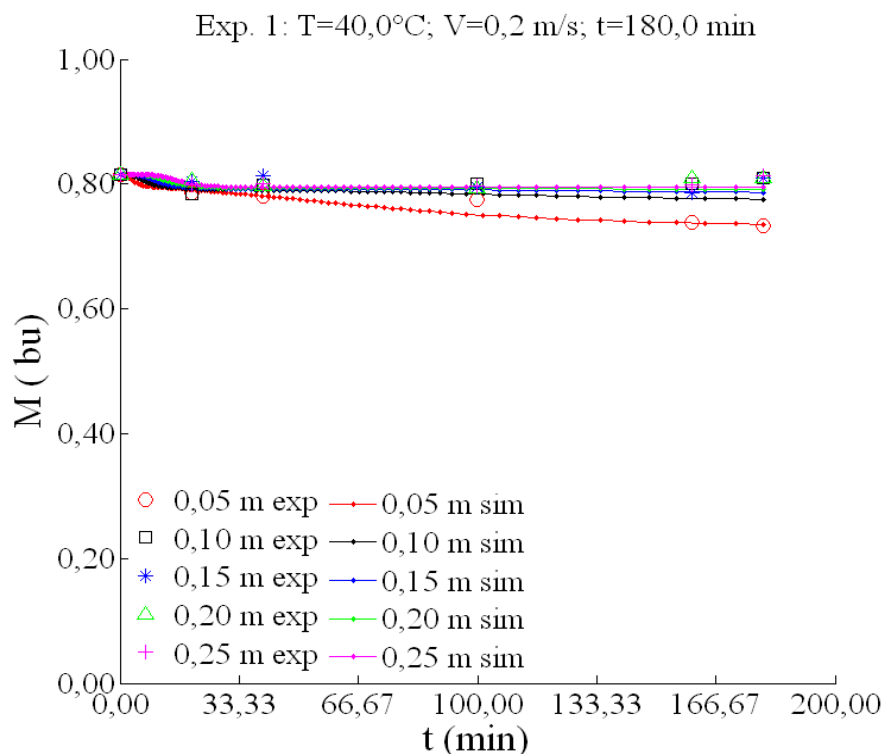


Figura 4.20 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 1).

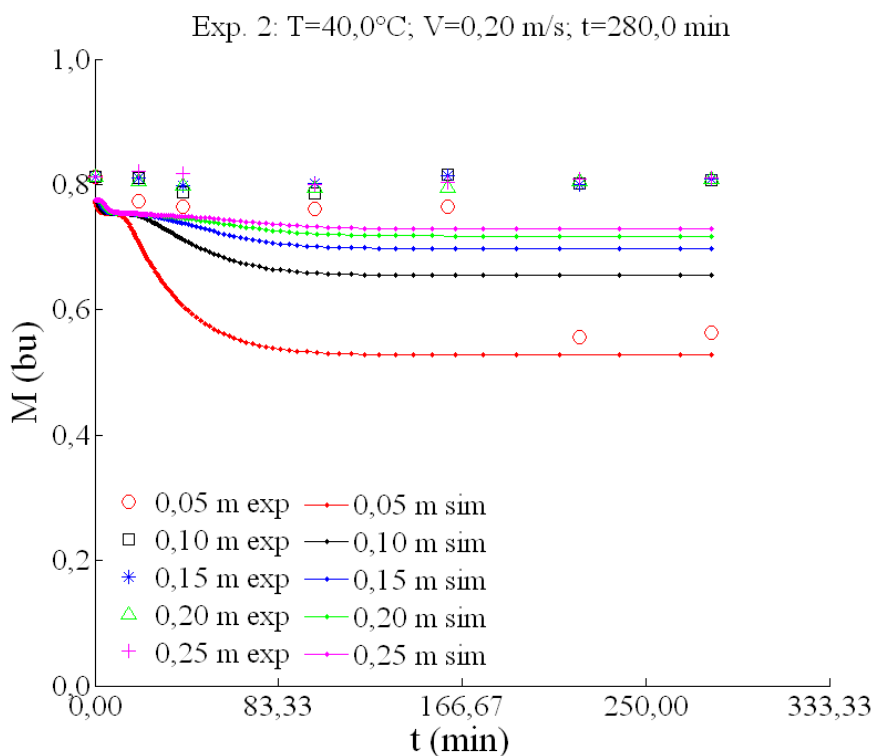


Figura 4.21 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 2).

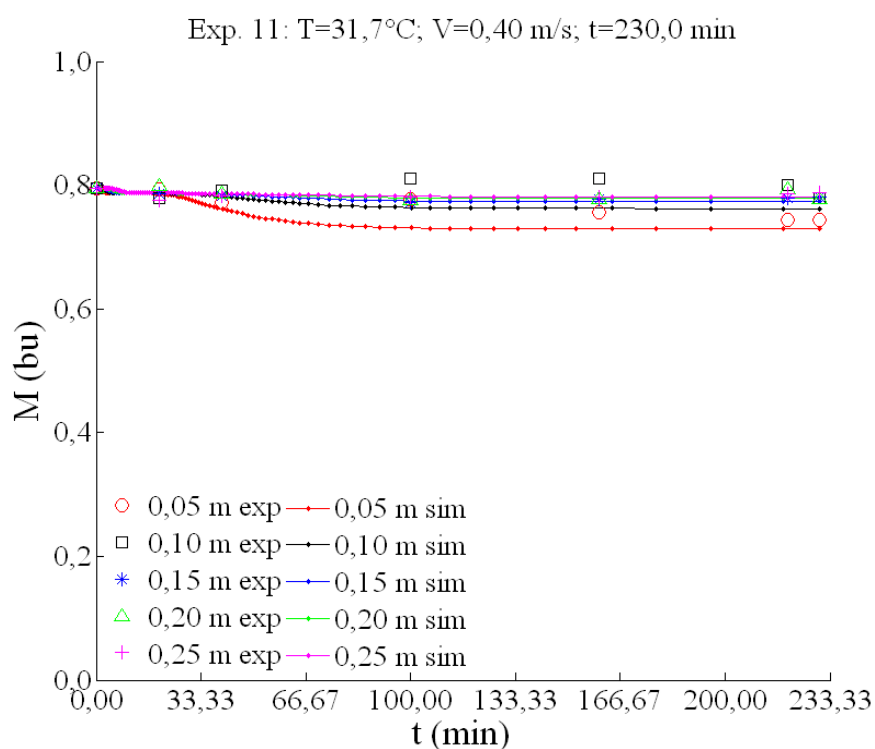


Figura 4.22 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 11).

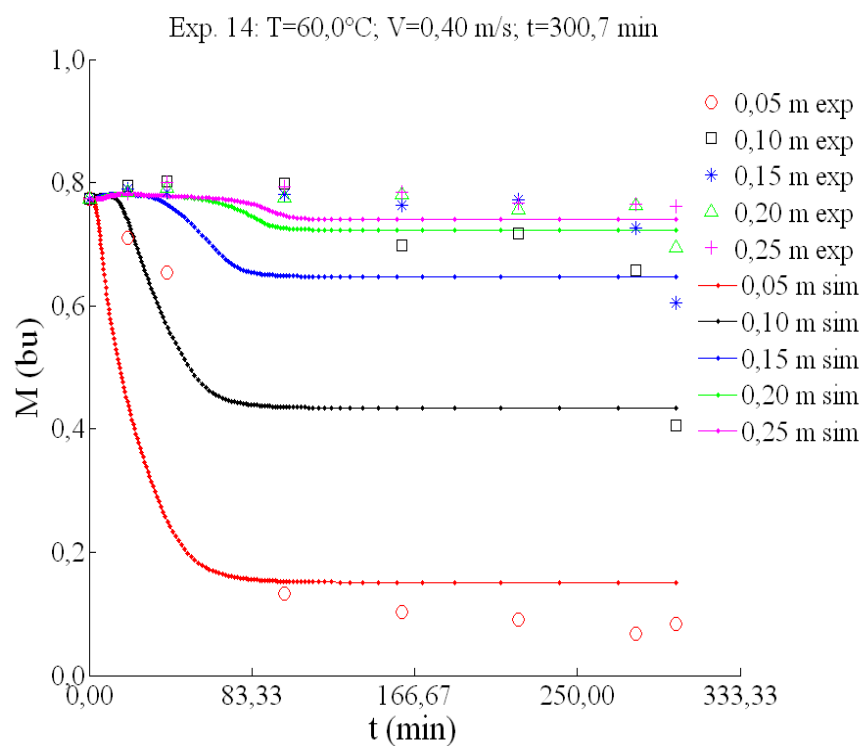


Figura 4.23 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 14).

De forma geral, pode-se observar que no final do experimento houve uma melhor concordância entre os valores experimentais e os simulados nas posições axiais iguais a 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m.

Ao final do tempo de secagem determinado para cada experimento as diferenças entre os valores experimentais e simulados para os teores de umidade dos resíduos de acerola nas diferentes posições da direção axial do leito de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m para os experimentos analisados, foram em média, respectivamente: Exp. 1 – 0,4; 4,1; 2,7; 2,6 e 2,5%; Exp. 2 – 6,2; 18,8; 13,7; 11,3 e 10,0%; Exp. 11 – 4,0; 3,8; 0,8; 0,4 e 1,0% e Exp. 14 – 16,2; 6,9; 7,1; 4,0 e 2,9%.

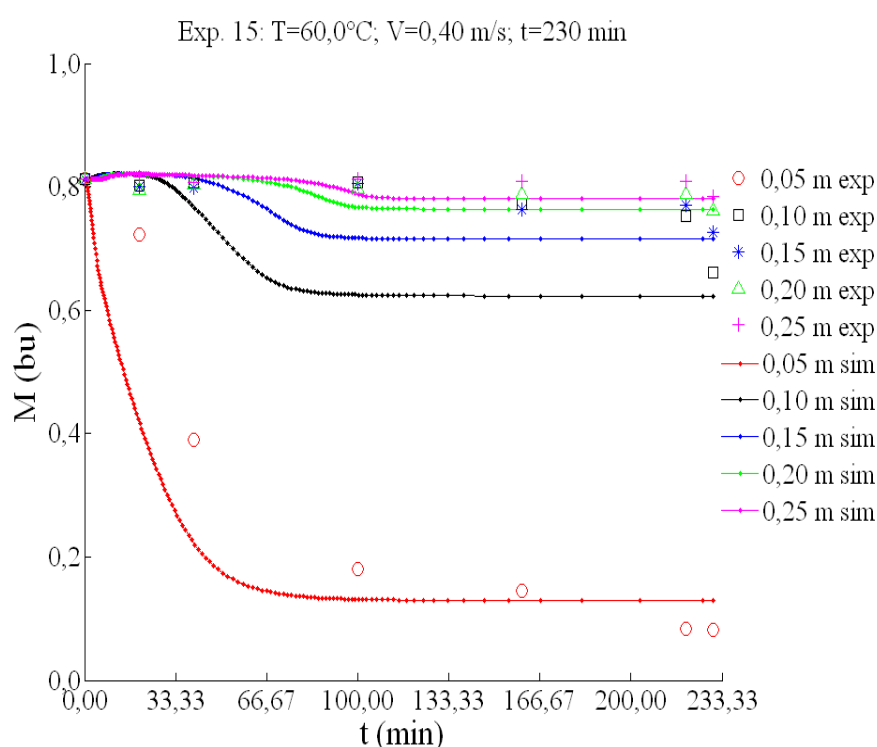


Figura 4.24 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 15).

Ao final do tempo de secagem determinado para cada experimento as diferenças entre os valores experimentais e simulados para os dados de umidade dos resíduos de acerola nas diferentes posições da direção axial do leito de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m para as réplicas centrais do PCC, foram em média, respectivamente: Exp. 15 – 8,3; 5,8; 1,7; 0,4 e 0,5%; Exp. 16 – 16,4; 0,9; 1,0; 2,6 e 1,3%; Exp. 17 – 24,8; 2,0; 2,3; 3,7 e 3,4% e Exp. 18 – 23,0; 5,0; 3,8; 0,4 e 1,2%.

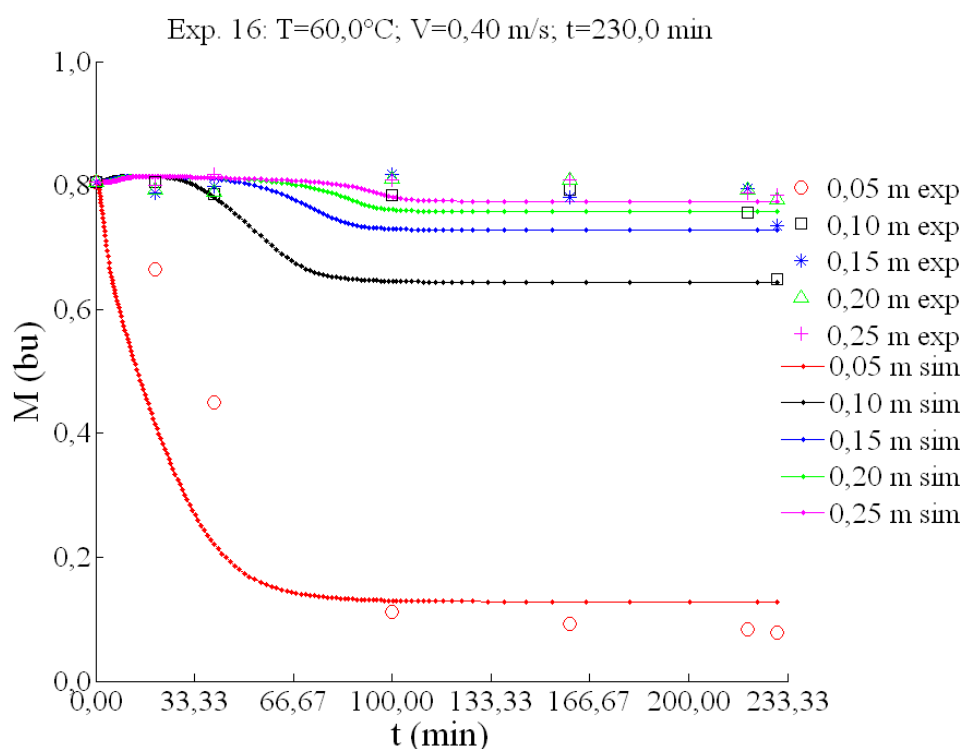


Figura 4.25 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 16).

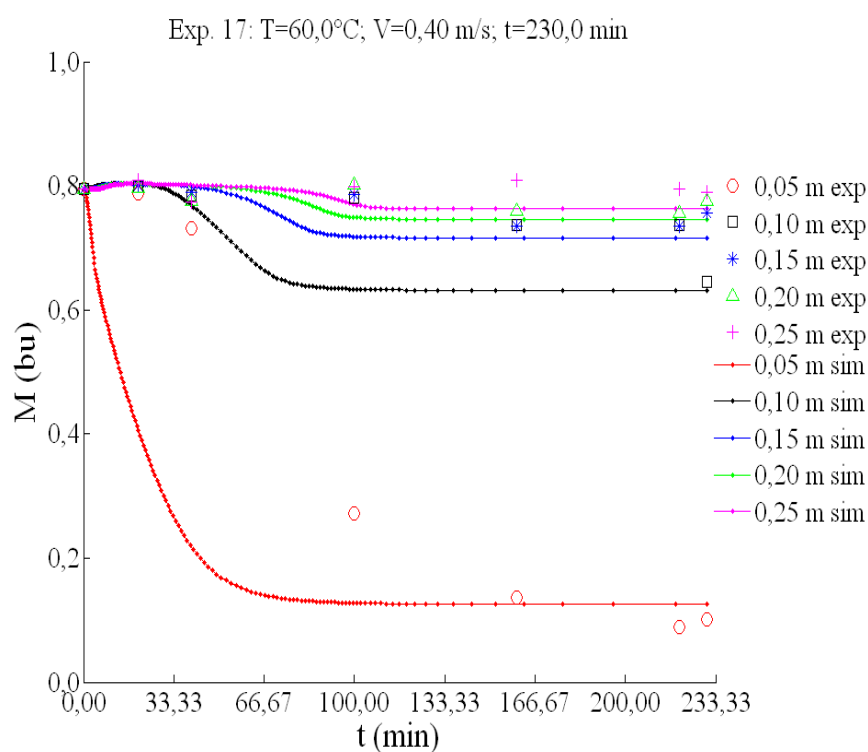


Figura 4.26 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 17).

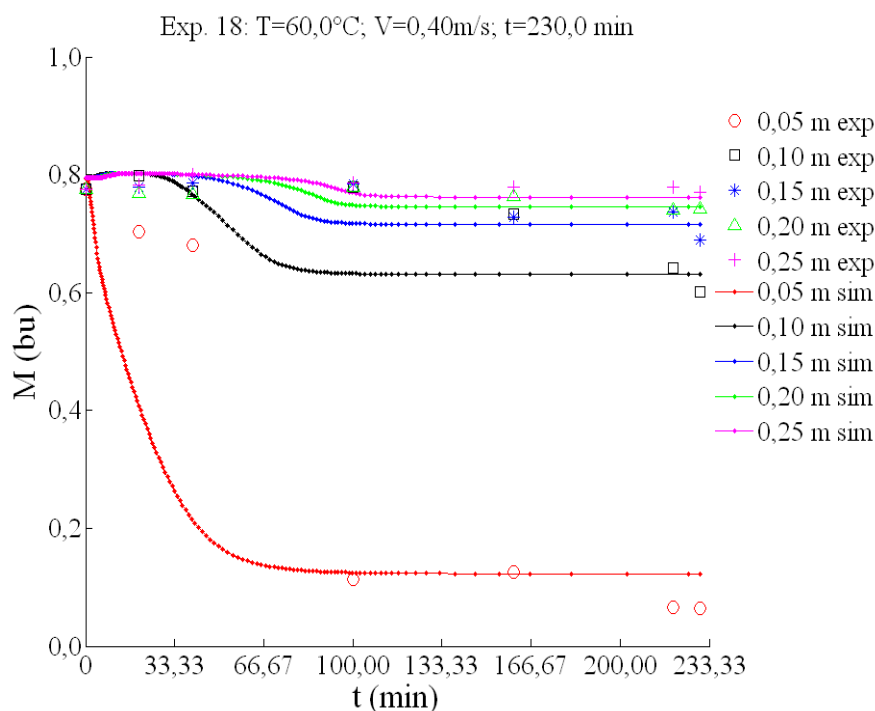


Figura 4.27 – Distribuição do teor de umidade do resíduo de acerola experimentais e simulados no decorrer do tempo para as posições axiais do leito 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Exp. 18).

Analisando os valores médios obtidos experimentalmente e simulados de umidade do resíduo de acerola inserido no leito fixo obtidos ao final do tempo de secagem, os desvios médios foram de 2,3% para o Exp. 1; 12,0% para o Exp. 2; 2,0% para o Exp.11 e 7,4% para o Exp.14; 3,3% para o Exp.15; 4,4% para o Exp. 16; 7,2% para o Exp. 17 e 6,7% para o Exp. 18. Estes desvios podem ser explicados pela incerteza na predição das equações de cinética de secagem e de equilíbrio. O desvio médio obtido para o resíduo de acerola neste trabalho foi igual a 5,7%, muito próximo do desvio médio obtido por Souza (2013) para os experimentos de secagem em leito fixo de soja utilizando também um modelo a duas fases.

Cabe ressaltar que na comparação entre dados experimentais e simulações da secagem de resíduos de acerola em camada espessa não houve estimação de parâmetros, o que atesta a boa previsibilidade do modelo. Os parâmetros das equações constitutivas, que foram obtidos em estudos específicos, foram mantidos nos seus valores originais. Isso justifica os desvio obtidos entre os valores simulados e experimentais obtidos.

4.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento onde foi realizada a microscopia eletrônica de varredura dos resíduos de acerola *in natura* e após a secagem foi regulado a uma distância focal de 9,5 mm, voltagem de aceleração de 10 kV e ampliação de 30 e 500 vezes.

Na Figura 4.28 estão apresentadas as imagens obtidas no MEV para as sementes de acerola *in natura* (A) e secas aumentadas 30 vezes e na Figura 4.29 são apresentadas as imagens no MEV para as sementes de acerola *in natura* (A) e secas aumentadas 500 vezes. Ambas foram secas nas condições experimentais: $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=0,68\text{ m/s}$ e $t=230\text{ min}$.

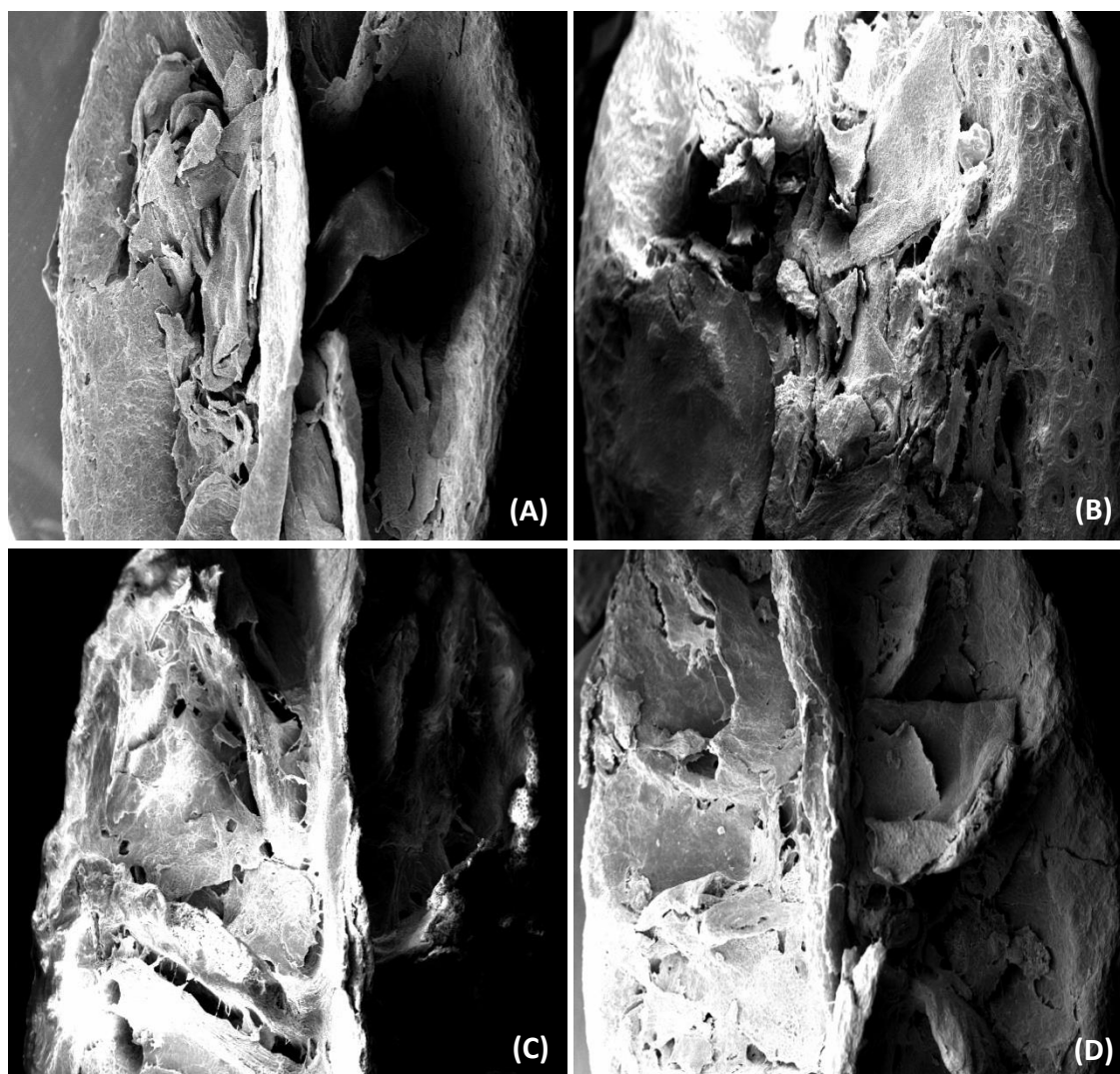


Figura 4.28 – Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola *in natura* (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=0,68\text{ m/s}$ e $t=230\text{ min}$ aumentada 30 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).

Observa-se na Figura 4.28 que nas sementes secas (Figura 4.28 B, C e D) ocorreu a formação de poros quando se compara com a semente *in natura* (Figura 4.28 A). Resultado similar foi obtido por Silva (2014), quando avaliou a imagem do resíduo de acerola *in natura* comparado ao resíduo de acerola seco em secador rotatório e no aparelho com radiação infravermelha.

A formação de poros é evidenciada quando comparadas as Figuras 4.29 B e C com a Figura 4.29 A. Ressalta-se também que na semente amostrada na posição axial do leito igual a 0,05 m ocorre maior formação de poros que caracteriza a quebra das fibras. Isso se dá, possivelmente, porque nessa posição (0,05 m) a semente está mais próxima do ar quente de alimentação do leito de fixo e, conseqüentemente, é a primeira frente de secagem da camada espessa. Na semente amostrada na posição axial igual a 0,15 m observa-se que a mesma está enrugada e com formação de poros, porém um pouco menos que a amostrada na posição axial anterior (0,05 m). A semente amostrada na posição axial igual a 0,25 m (Figura 4.29 D), por sua vez, apresenta-se de forma similar à semente *in natura* (Figura 4.29 A). Nessa posição (0,25 m), as sementes estão mais distantes da alimentação do ar de secagem e em contato com o ar mais úmido e mais frio.

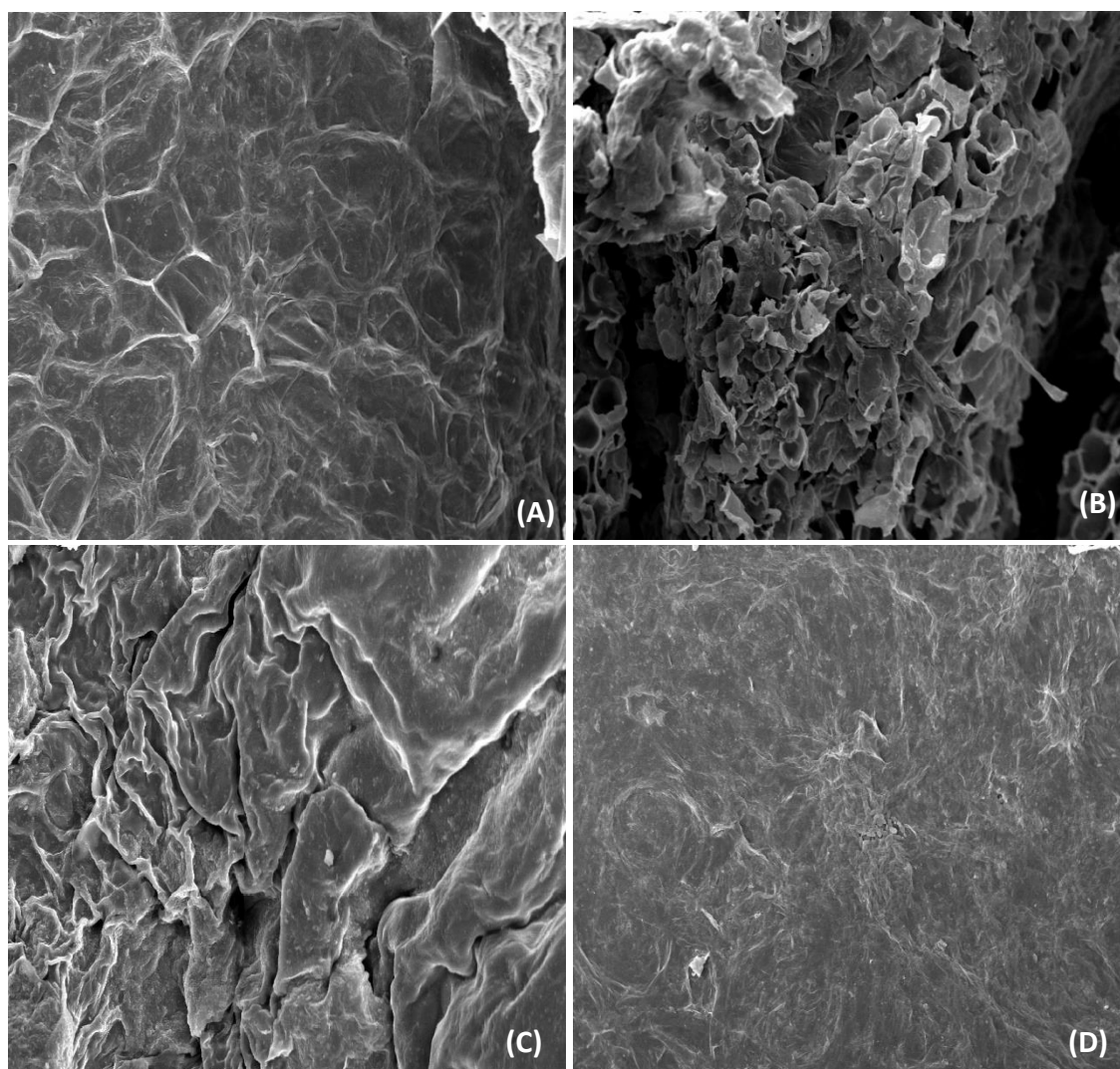


Figura 4.29 – Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola *in natura* (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=0,68\text{ m/s}$ e $t=230\text{ min}$ aumentada 500 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).

Na Figura 4.30 estão apresentadas as imagens obtidas no MEV para as sementes de acerola *in natura* (A) e secas aumentadas 30 vezes e na Figura 4.31 são apresentadas as imagens no MEV para as sementes de acerola *in natura* (A) e secas aumentadas 500 vezes. Ambas secas nas condições experimentais: $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=1,30\text{ m/s}$ e $t=140\text{ min}$.

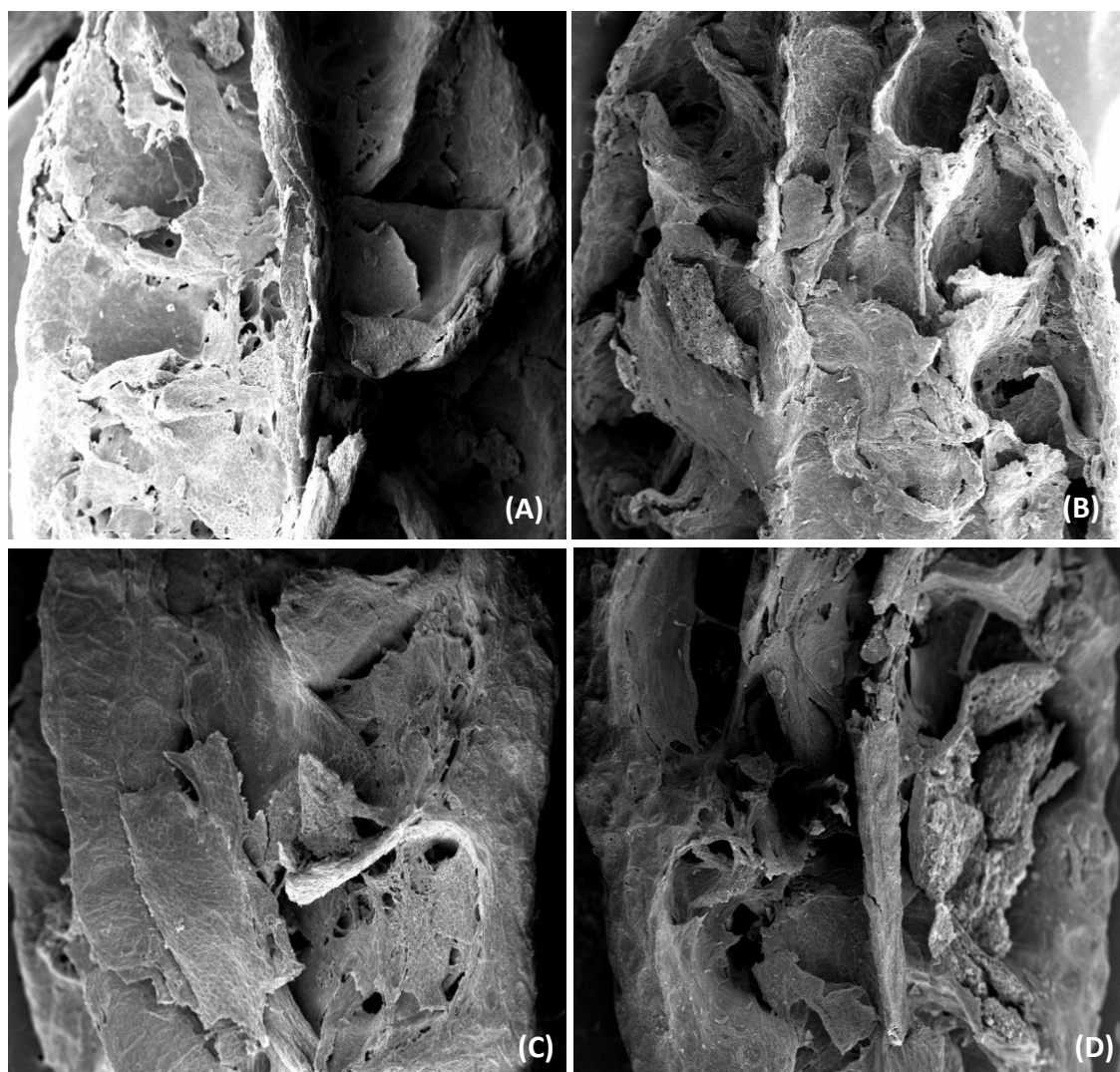


Figura 4.30 - Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola *in natura* (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=1,30\text{ m/s}$ e $t=140\text{ min}$ aumentada 30 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).

As imagens obtidas nas Figuras 4.30 e 4.31 apresentadas estão de forma similar às imagens obtidas nas Figuras 4.28 e 4.29, ou seja, houve a formação de poros nas amostras secas em relação às amostras *in natura*. Porém, nas Figuras 4.30 e 4.31 observa-se também uma maior quantidade de poros em todas as sementes secas. As sementes apresentadas nas Figuras 4.28 B, C e D e 4.29 B, C e D foram secas nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=0,68\text{ m/s}$ e $t=230\text{ min}$, enquanto que as sementes apresentadas nas

Figuras 4.30 B, C e D e 4.31 B, C e D foram secas nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=1,30\text{ m/s}$ e $t=140\text{ min}$. Logo, o aumento da velocidade do ar de secagem, além de diminuir o tempo de secagem, auxilia a formação de poros e o rompimento das fibras das sementes de acerola em todas as posições axiais do leito fixo.

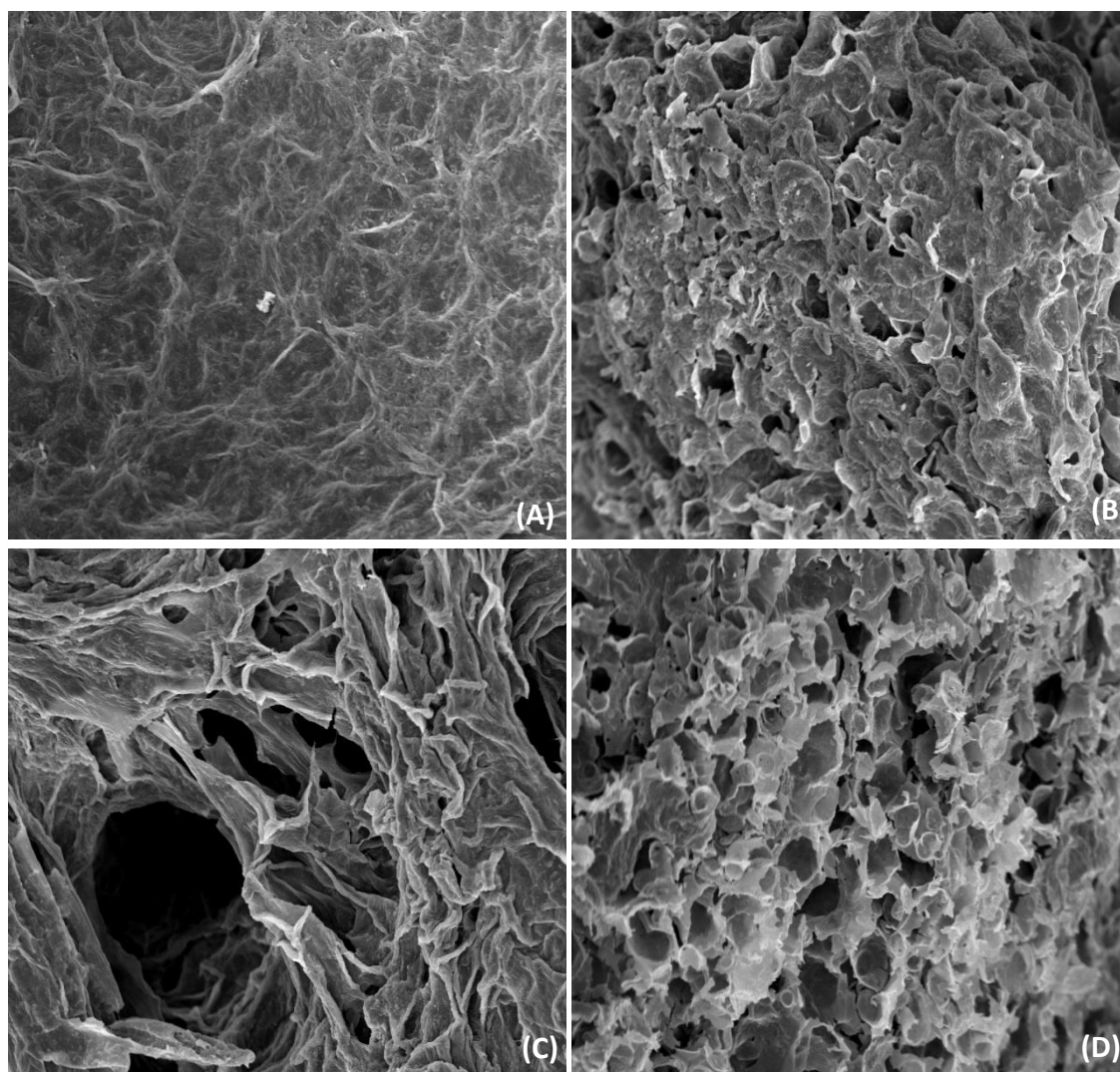


Figura 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura da semente de acerola *in natura* (A) e seca nas condições $T=60^{\circ}\text{C}$, $V=1,30\text{ m/s}$ e $t=140\text{ min}$ aumentada 500 vezes amostradas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m (B), 0,15 m (C) e 0,25 m (D).

Diante de tudo o que foi apresentado nesse capítulo, observa-se que a secagem em leito fixo em camada espessa se mostrou bastante eficiente na diminuição do teor de umidade do resíduo de acerola na faixa estudada.

Observou-se também que foi possível identificar os níveis das variáveis estudadas: temperatura do ar, velocidade do ar e tempo de secagem, para a obtenção de um produto final homogêneo e em condição de armazenamento.

Porém, além de avaliar o efeito da secagem no teor de umidade e na taxa de secagem, faz-se necessário avaliar também o efeito das variáveis supracitadas no teor de compostos bioativos que auxiliarão no metabolismo e na prevenção de doenças diversas. Logo, está apresentado no próximo capítulo o efeito das variáveis independentes no teor de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais através de análises físico-químicas, bem como as análises químicas que tiveram como objetivo identificar outros compostos presentes no material estudado.

Capítulo 5

Qualidade do Resíduo de Acerola Após a Secagem

Os alimentos quando submetidos à secagem podem também sofrer alterações físicas, estruturais, mudanças químicas e nutricionais, bem como afetar a qualidade como a cor, textura, sabor, teor de flavonoides totais, entre outros (DI SCALA & CRAPISTE, 2008). Diante disso, estão apresentados neste capítulo os resultados de análises físico-químicas e químicas que indicaram a influência que a temperatura do ar, a velocidade do ar e que o tempo de secagem exerceram nos teores de ácido ascórbico, fenólicos totais e flavonoides totais presentes no resíduo de acerola após a secagem. Os resultados das análises químicas também tiveram como objetivo identificar outros compostos presentes no resíduo de acerola.

5.1 – Metodologia da avaliação da qualidade do resíduo de acerola após a secagem e da obtenção do produto final com o resíduo de acerola seco.

5.1.1 - Análises físico-químicas

As condições experimentais dos ensaios foram escolhidas a partir de um PCC e estão apresentadas na Tabela 5.1.

Com o objetivo de analisar os efeitos isolados da temperatura, velocidade superficial e tempo de secagem, bem como de interações das três variáveis do processo de

secagem na qualidade das sementes de acerola, optou-se pela metodologia estatística utilizando a Técnica de Superfície de Resposta (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

Tabela 5.1 – Planejamento Composto Central Ortogonal.

Exp.	V(m/s)	T (°C)	t (min)	X ₁	X ₂	X ₃
1	0,20	40,0	180,0	-1,00	-1,00	-1,00
2	0,20	40,0	280,0	-1,00	-1,00	1,00
3	0,20	80,0	180,0	-1,00	1,00	-1,00
4	0,20	80,0	280,0	-1,00	1,00	1,00
5	0,60	40,0	180,0	1,00	-1,00	-1,00
6	0,60	40,0	280,0	1,00	-1,00	1,00
7	0,60	80,0	180,0	1,00	1,00	-1,00
8	0,60	80,0	280,0	1,00	1,00	1,00
9	0,12	60,0	230,0	-1,41	0,00	0,00
10	0,68	60,0	230,0	1,41	0,00	0,00
11	0,40	31,7	230,0	0,00	-1,41	0,00
12	0,40	88,3	230,0	0,00	1,41	0,00
13	0,40	60,0	159,3	0,00	0,00	-1,41
14	0,40	60,0	300,7	0,00	0,00	1,41
15	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00
16	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00
17	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00
18	0,40	60,0	230,0	0,00	0,00	0,00

As análises físico-químicas foram realizadas conforme o que está descrito no Capítulo 3, Seção 3.1. Foram realizadas as análises físico-químicas para a obtenção dos teores de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais, do resíduo de acerola após a secagem. Todos os dados apresentados estão em base seca.

5.1.2 – Análises Químicas

As análises químicas realizadas no Laboratório de Química de Produtos Naturais (LP-1) do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), foram aplicadas ao resíduo de acerola *in natura* e ao resíduo de acerola seco dos Experimentos 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$; $t=280$ min) e 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$; $t=230$ min) do PCC (Tabela 5.1), com o objetivo de comparar os componentes do material fresco com o material seco em condições intermediárias (Experimento 15) e extremas (Experimento 8) de secagem dentro do intervalo estudado neste trabalho.

5.1.2.1 - Obtenção dos Extratos Brutos e Partição

As amostras do resíduo de acerola, tanto *in natura* quanto após o processo de secagem foram trituradas e, posteriormente, submetidas à extração com o solvente etanol, à temperatura ambiente, por 48 h, com constante agitação. Esse processo foi repetido duas vezes para garantir a total extração dos compostos das amostras. A solução etanólica obtida foi filtrada e concentrada sob pressão reduzida em evaporador rotativo até a obtenção de um produto de consistência xaroposa, denominado extrato etanólico.

Aproximadamente 15 g dos extratos etanólicos obtidos dos frutos foram, então, transferidos para um funil de separação, para serem particionados em volumes de 20 mL de hexano e 20 mL de acetato de etila. Após agitação, repouso, separação das fases e concentração sob pressão reduzida, foram obtidas três fases: a aquosa (resíduo da partição), a fase hexânica e a fase acetato. Para garantir a separação dos componentes extraídos das amostras em maior quantidade, as partições foram realizadas em triplicata (três porções para cada solvente) (CAMARGO, 2011).

5.1.2.2 - Identificação por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A identificação dos constituintes presentes nas amostras de frutos e de resíduos de frutos é dependente dos métodos de identificação e/ou determinação estrutural de compostos orgânicos. Entre tais métodos os principais são os métodos espectroscópicos, onde a espectroscopia de ressonância magnética nuclear se destaca pela riqueza de dados fornecidos, fundamentais na elucidação das estruturas destes compostos, inclusive informações a respeito da estereoquímica. Entretanto, o desenvolvimento da técnica exige métodos cada vez mais sensíveis para permitir a análise de quantidade de amostras cada vez menores ou métodos que permitam aumentar as informações rotineiramente obtidas numa análise de RMN com a finalidade de fornecer subsídios para a determinação estrutural de produtos naturais (MAIER, 2009).

A determinação estrutural das substâncias isoladas ou identificadas em mistura foi realizada com base nos dados espectroscópicos de RMN ^1H , ^{13}C e DEPT 135°, e confirmadas por comparação dos dados espectrais obtidos com os existentes na literatura. Os espectros de RMN unidimensionais (^1H , ^{13}C e DEPT 135°) foram registrados em espectrômetro Bruker DPX-300, a 300 MHz e 75 MHz para RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente. Como referência interna foram utilizados os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente para RMN de ^1H e do solvente e/ou tetrametilsilano

(TMS) para RMN de ^{13}C . As amostras foram solubilizadas em CDCl_3 e CDOD_3 das marcas Merck e CIL (*Cambridge Isotope Laboratories*).

5.1.2.3 - Identificação por Cromatografia CG-EM (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas)

Com o objetivo de identificar os ácidos graxos identificados na amostra da fase hexânica foi realizada a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Para isso, a amostra foi metilada com a finalidade de não contaminar o equipamento segundo a metodologia de Camargo (2011).

Para a metilação da fração hexânica se dissolveu, em um erlenmeyer de 125 mL, 0,2 g de KOH em 5 mL de etanol. Em uma vidraria apropriada (destilador para Diazometano, imerso em banho de gelo) dissolveu-se 1,7 g de *N*-metil-*N*-nitroso-*p*-tolueno-sulfonamida (Diazald) em 20 mL de éter etílico.

A solução alcoólica de KOH foi adicionada à solução de Diazald. Esta mistura, em seguida, foi aquecida cuidadosamente com auxílio de um secador de cabelo. Como um sistema de destilação, os vapores produzidos foram resfriados e a solução etérea diazometano foi recolhido, gota a gota, no frasco coletor.

A solução de diazometano recém-preparada foi adicionada, sob gotejamento, a 50 mg da fração X, solubilizada em CHCl_3 . A solução resultante foi deixada em repouso alguns minutos e o éter foi removido por evaporação em capela.

A fração metilada foi submetida à análise por CG-EM (QP2010 Plus - Shimadzu) solubilizada em Clorofórmio sob as seguintes condições: temperatura inicial: 50°C , temperatura final: 320°C , taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A coluna utilizada foi a RTX-5MS com comprimento igual a 30 m e diâmetro igual 0,25 mm. O tempo de corrida foi de 3 a 27 min. Esta etapa do trabalho foi realizada na Universidade Federal de Alagoas.

5.1.3 – Obtenção do produto final

A Resolução nº 18 de 30 de abril de 1999 da ANVISA/MS informa que alimento funcional é aquele alimento ou ingrediente que alegar propriedades funcionais ou de saúde podendo, além de funções nutricionais básicas, quando se tratar de nutriente, produzir efeitos metabólicos e ou fisiológicos e ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica.

Além das propriedades constatadas no resíduo de acerola e discutidas anteriormente existem estudos que comprovam as propriedades funcionais e nutricionais da farinha de resíduo de acerola (SOUZA, 2011; MARQUES, 2013).

Diante disso, a fim de verificar a viabilidade de utilização da farinha do resíduo de acerola foram elaboradas duas formulações de biscoitos do tipo cookies com gotas de chocolate utilizando diferentes proporções da farinha do resíduo de acerola. O objetivo dessa produção é obter produtos com boa aceitabilidade, baixo custo de produção e que apresente propriedades funcionais sem prejuízo às características sensoriais.

5.1.3.1 - Material

O resíduo de acerola utilizado nesta etapa do trabalho foi seco na melhor condição operacional ($V=1,30$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$; $t=140$ min) dentro do intervalo estudado neste trabalho. A farinha dos resíduos foi obtida por trituração da amostra seca realizada no Laboratório de Processamento de Alimentos do Instituto Federal do Mato Grosso - *Campus Rondonópolis*. As demais matérias primas foram adquiridas em supermercados locais na cidade de Rondonópolis - MT.

5.1.3.2 - Processamento dos *cookies*

Os biscoitos tipo *cookies* foram elaborados no Laboratório de Processamento de Alimentos do IFMT - *Campus Rondonópolis*. Os *cookies* foram produzidos através da modificação da formulação padrão de *cookie* (*sugar-snap cookie*) método 10-50D, descrito pela AACC - American Association of Cereal Chemists (AACC, 1995). O processamento foi realizado manualmente através da mistura dos ingredientes dispostos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Formulação dos *cookies*.

Ingredientes	Tipo de Formulação (g%)	
	<i>Cookie</i> (50%) ¹	<i>Cookie</i> (25%) ²
Farinha de Trigo Comercial	23,39	35,08
Farinha de Resíduo de Acerola	23,39	11,69
Açúcar Mascavo	13,25	13,25
Açúcar Refinado	14,03	14,03
Bicarbonato de Sódio	0,20	0,20
Sal Refinado	0,31	0,31
Manteiga	21,36	21,36
Ovo	4,05	4,05

¹ 50% de Farinha de Resíduo de Acerola e 50% de Farinha de Trigo

² 25% de Farinha de Resíduo de Acerola e 75% de Farinha de Trigo

É importante ressaltar que para as formulações adicionadas de farinha de resíduo de acerola foi necessário adicionar 50 mL de leite para o cookie 50% e 30 mL de leite para o cookie 25% para que a consistência desejada da massa fosse obtida devido à baixa densidade da matéria-prima.

Para moldar os *cookies* foi utilizada uma forma circular e os *cookies* assados a uma temperatura entre 160 e 200°C por 20 min. Após o cozimento eles foram resfriados em temperatura ambiente e armazenados em potes hermeticamente fechados para serem submetidos a análise sensorial.

5.1.3.2 - Análise Sensorial

Foi aplicado um teste para avaliar os atributos sensoriais dos *cookies* elaborados: preferência e aceitação para os atributos cor, textura, aparência e sabor. Utilizou-se como instrumento para determinar a aceitação uma escala hedônica onde se tem os seguintes valores: 1 – Desgostei muitíssimo; 2 – Desgostei muito; 3 – Desgostei moderadamente; 4 – Desgostei ligeiramente; 5 – Indiferente; 6 – Gostei ligeiramente; 7 – Gostei moderadamente; 8 – Gostei muito; 9 – Gostei muitíssimo. O teste foi aplicado para 50 provadores não treinados para ambos os *cookies* elaborados.

Para cada provador foi oferecido uma unidade de cada *cookie* codificada e embalada em papel filme, uma ficha de teste sensorial (Figura 5.1) e um copo de água para limpar o paladar e não interferir a prova seguinte.

Teste de Aceitabilidade e Preferência

Nome: _____ Sexo: _____ Idade: _____

1) Avalie as amostras de cookie e utilize a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou referente a cada atributo apresentado

9 - gostei muitíssimo
8 - gostei muito
7 - gostei moderadamente
6 - gostei ligeiramente
5 - nem gostei/nem desgostei
4 - desgostei ligeiramente
3 - desgostei moderadamente
2 - desgostei muito
1 - desgostei muitíssimo

() Cor	() Cor
() Textura	() Textura
() Aparência	() Aparência
() Sabor	() Sabor

Amostra: _____ Amostra: _____

2) É a primeira vez que você consome esse tipo de produto?
() Sim
() Não

3) Qual amostra foi a sua preferida? _____

4) Se os cookies oferecidos estivessem disponíveis no mercado você compraria?
() Sim
() Não

Figura 5.1 – Teste sensorial aplicado para a avaliação dos *cookies*.

Os dados obtidos a partir da análise sensorial foram submetidos à análise estatística pelo método de análise de variância (ANOVA) e a comparação entre as médias foi feita pelo teste de Tukey com nível de confiança de 95%.

5.2 – Resultados da qualidade do resíduo de acerola após a secagem e do produto final obtido

5.2.1 – Resultados das análises físico-químicas

5.2.1.1 – Planejamento composto central ortogonal

Os resultados da análise de superfície de resposta bem como as equações empíricas para a previsão da qualidade do resíduo de acerola submetido à secagem em leito fixo estão descritas a seguir.

As superfícies de segunda ordem ajustadas por mínimos quadrados estão representadas na forma matricial: $\hat{y} = b_0 + \tilde{x}'\tilde{b} + \tilde{x}'\tilde{B}\tilde{x}$, sendo:

b_0 : coeficientes lineares; $\tilde{x}'\tilde{b}$: termos de primeira ordem na função resposta; \tilde{b} : parâmetros ligados as variáveis isoladas; $\tilde{x}'\tilde{B}\tilde{x}$: contribuição quadrática; \tilde{B} : parâmetros ligados às variáveis quadráticas e as interações; \tilde{x} : variáveis codificadas.

Os parâmetros com nível de significância superior a 15% foram desprezados, sendo as respectivas variáveis consideradas não relevantes.

As equações empíricas para o teor de ácido ascórbico (AA) do resíduo de acerola nas posições axiais do leito (0,05; 0,15 e 0,25 m), estão representadas a seguir:

$$AA_{0,05} = 438,45 + \tilde{x}' \begin{pmatrix} 205,74 \\ 416,20 \\ 0 \end{pmatrix} + \tilde{x}' \begin{pmatrix} -174,02 & 0 & 0 \\ 0 & -56,93 & 23,84 \\ 0 & 23,84 & 0 \end{pmatrix} \tilde{x} \quad (5.1)$$

$$AA_{0,15} = 139,00 + \tilde{x}' \begin{pmatrix} 200,59 \\ 335,05 \\ 94,73 \end{pmatrix} + \tilde{x}' \begin{pmatrix} 0 & 114,20 & 0 \\ 114,20 & 117,10 & 38,37 \\ 0 & 38,37 & 0 \end{pmatrix} \tilde{x} \quad (5.2)$$

$$AA_{0,25} = -73,62 + \tilde{x}' \begin{pmatrix} 158,75 \\ 379,47 \\ 59,07 \end{pmatrix} + \tilde{x}' \begin{pmatrix} 106,02 & 81,01 & 32,30 \\ 81,01 & 250,14 & 41,25 \\ 32,30 & 42,25 & 30,30 \end{pmatrix} \tilde{x} \quad (5.3)$$

Observa-se que todos os termos lineares das variáveis avaliadas, exceto o termo linear do tempo de secagem na posição axial do leito igual a 0,05 m, influenciaram de alguma forma o teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola. Os valores obtidos para os coeficientes de correlação foram iguais a 0,986; 0,989 e 0,999 nas respectivas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).

Os valores dos teores de ácido ascórbico do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Teores de ácido ascórbico (mg/100 g) do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).

Exp.	V (m/s)	T (°C)	t (min)	z (m)		
				0,05	0,15	0,25
1	0,20	40,0	180,0	38,76	20,06	21,91
2	0,20	40,0	280,0	103,62	28,92	28,49
3	0,20	80,0	180,0	207,74	17,16	17,94
4	0,20	80,0	280,0	318,33	34,43	26,52
5	0,60	40,0	180,0	236,56	50,06	30,78
6	0,60	40,0	280,0	501,57	175,55	79,15
7	0,60	80,0	180,0	538,04	467,11	223,64
8	0,60	80,0	280,0	639,17	674,70	528,44
9	0,12	60,0	230,0	183,30	23,20	33,44
10	0,68	60,0	230,0	273,81	224,48	257,06
11	0,40	31,7	230,0	51,37	21,37	21,04
12	0,40	88,3	230,0	639,87	547,01	557,60
13	0,40	60,0	159,3	386,56	107,91	27,78
14	0,40	60,0	300,7	390,80	255,82	111,31
15	0,40	60,0	230,0	363,14	140,52	30,82
16	0,40	60,0	230,0	428,58	185,32	43,63
17	0,40	60,0	230,0	473,46	132,59	47,23
18	0,40	60,0	230,0	372,63	98,39	35,34

De uma forma geral, observou-se que os comportamentos obtidos para as posições axiais analisadas (0,05; 0,15 e 0,25 m) foram diferentes caracterizando também a heterogeneidade na qualidade do resíduo de acerola seco. Notou-se também um aumento no teor de ácido ascórbico após a secagem em comparação com o valor obtido para o resíduo de acerola *in natura*. Este comportamento se deve, possivelmente, devido à inativação de certas enzimas responsáveis pela degradação de muitos compostos bioativos (DORTA *et al.*, 2012). Comportamento similar foi encontrado por Ozgur *et al.* (2011); onde o conteúdo de ácido ascórbico encontrado foi maior em pimentas secas do que em pimentas *in natura*. Silva (2014) obteve um teor de ácido ascórbico mais elevado em

resíduo de acerola seco em secador rotatório quando comparado com o valor obtido para o resíduo de acerola *in natura*.

Em particular, a vitamina C (ácido ascórbico) é considerada como um indicador de qualidade do alimento processado, devido a sua baixa estabilidade durante os tratamentos térmicos (PODSEDEK, 2007), sendo assim, o método de secagem estudado neste trabalho pode ser considerado eficiente, uma vez que o teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola seco foi maior que o mesmo *in natura*.

Na Figura 5.2 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m. A variável não apresentada na figura encontra-se no nível central.

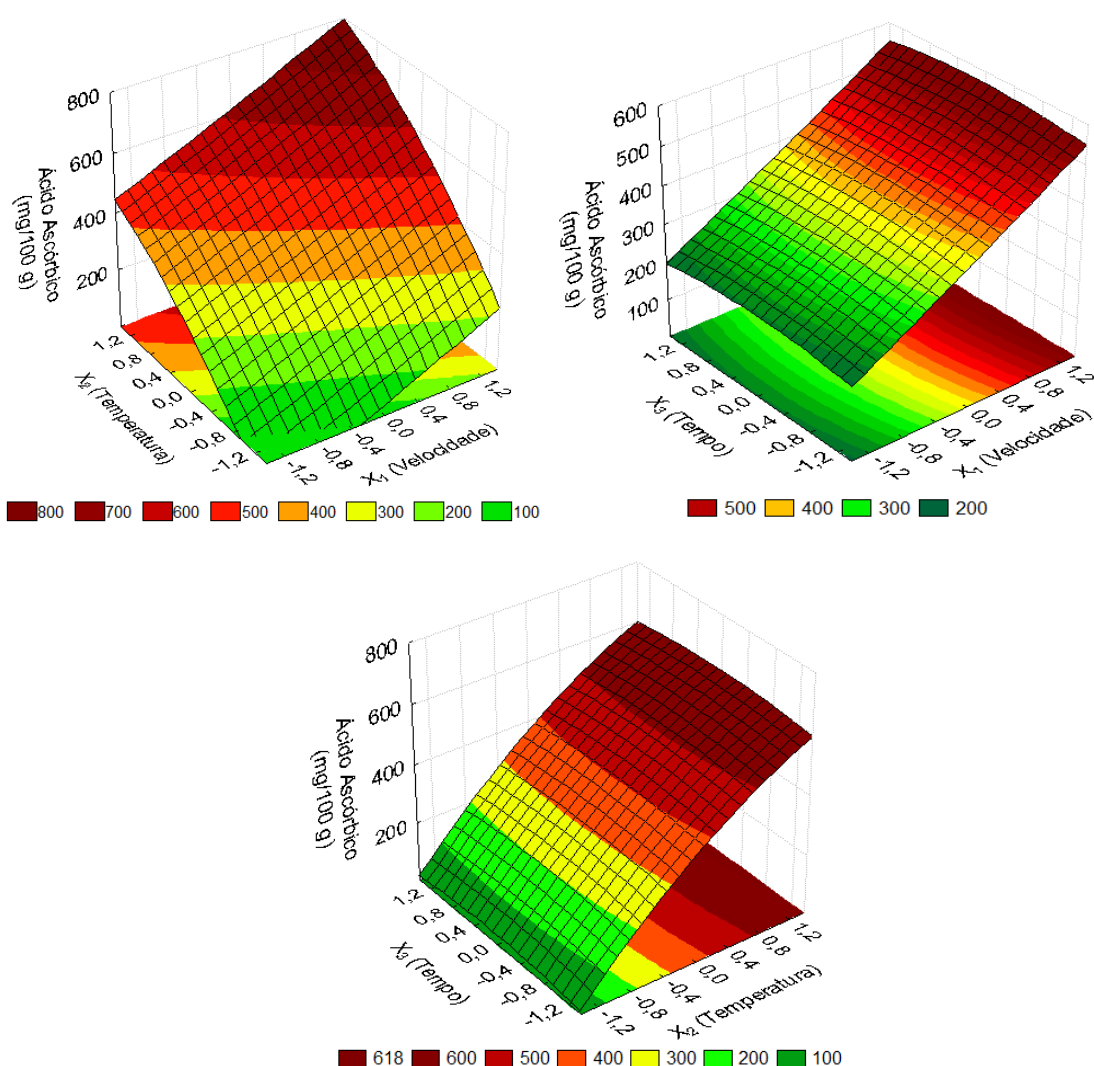


Figura 5.2 - Superfícies de resposta para a previsão do teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.

O teor de ácido ascórbico do resíduo oriundo do processamento de sucos e polpas *in natura* foi igual a $21,47 \pm 1,91$ mg de ácido ascórbico/100 g de amostra e após a

secagem seu maior valor foi obtido para as amostras coletadas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m ($639,17 \pm 40,24$ mg ácido ascórbico/100 g) e 0,15 m ($674,70 \pm 35,11$ mg ácido ascórbico/100 g) nas mesmas condições experimentais de secagem (Experimento 8: $V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min).

Nas amostras coletadas na posição axial igual a 0,05 m observa-se, através da Figura 5.2, que as variáveis que mais influenciaram no teor de ácido ascórbico foram a velocidade e a temperatura do ar de secagem. Os maiores valores foram observados nas condições de temperaturas e velocidades mais elevadas.

Na Figura 5.3 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.

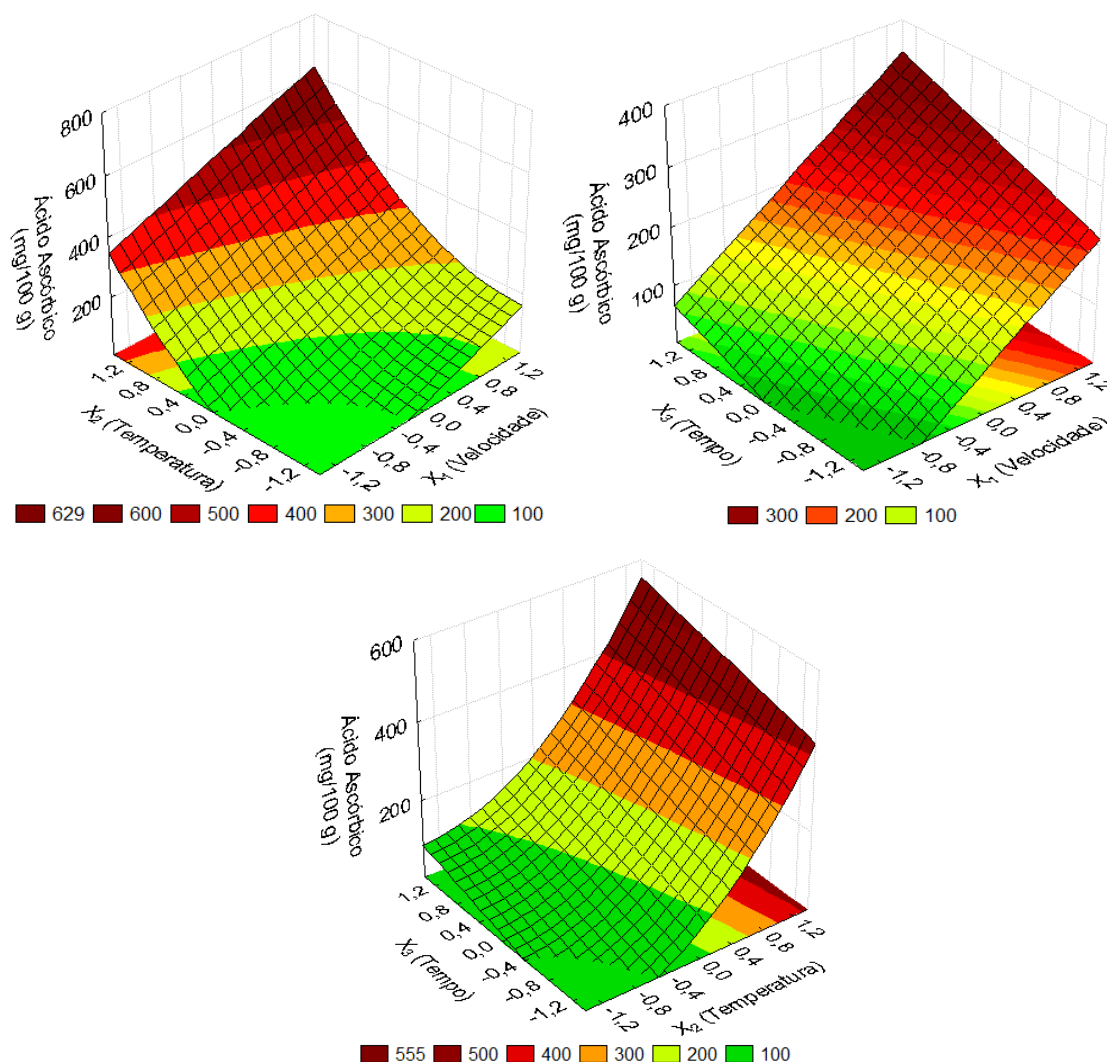


Figura 5.3 - Superfícies de resposta para a previsão do teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.

Nas amostras coletadas na posição axial do leito igual a 0,15 m observou-se que todas as variáveis ofereceram influência no teor de ácido ascórbico, com destaque para a temperatura e para a velocidade do ar de secagem. Os maiores valores foram obtidos nos maiores níveis destas variáveis.

Na Figura 5.4 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.

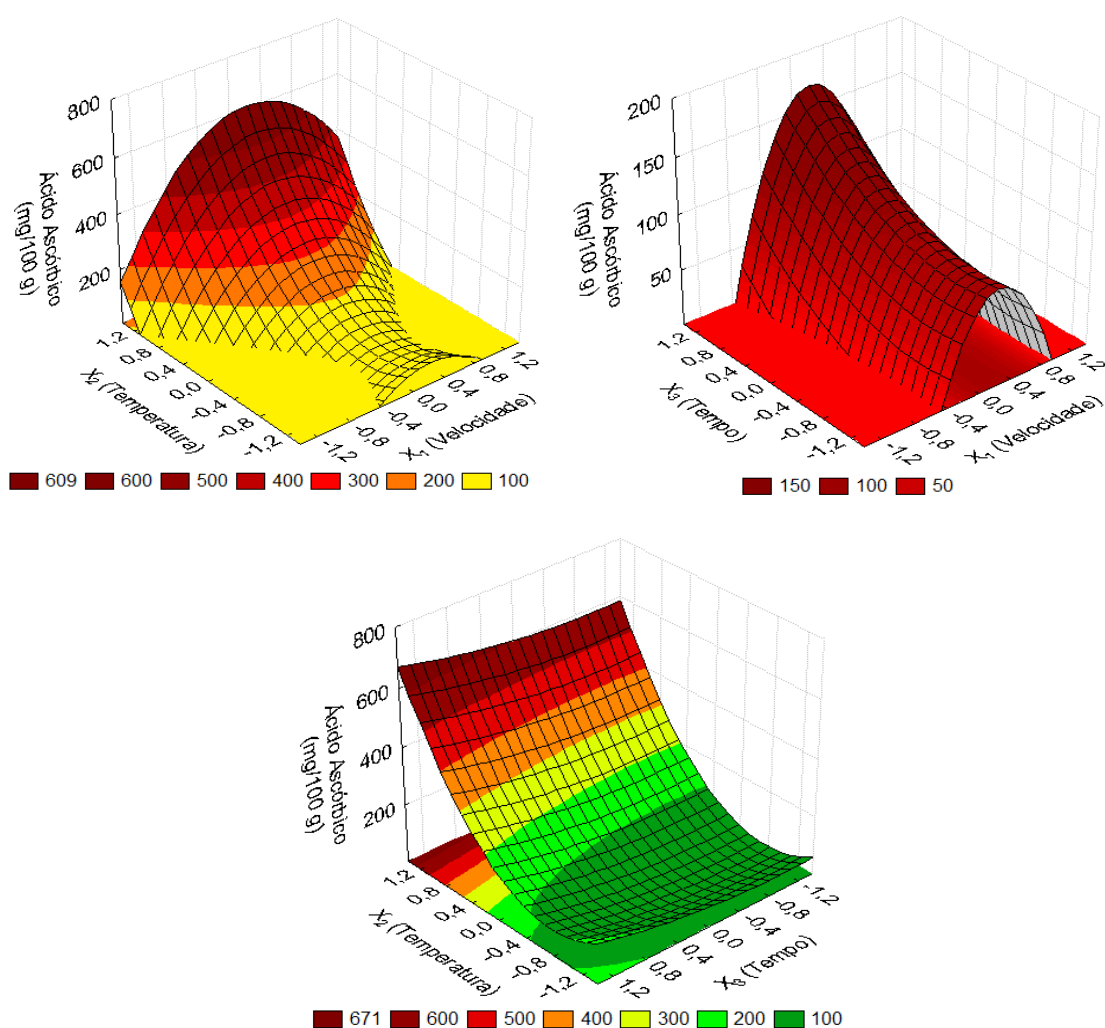


Figura 5.4 - Superfícies de resposta para a previsão do teor de ácido ascórbico do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.

Na posição axial igual a 0,25 m, os maiores valores obtidos para o teor de ácido ascórbico foram iguais a $557,60 \pm 49,32$ mg ácido ascórbico/100 g nas condições experimentais de $V=0,6$ m/s; $T=88,3^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min e $528,44 \pm 42,48$ mg ácido ascórbico/100 g nas condições experimentais de $V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min. Observa-se também na Figura 5.3 que nas condições mínimas de velocidade, temperatura

do ar e tempo de secagem o valor obtido para o teor de ácido ascórbico foi muito próximo ao valor obtido para o resíduo de acerola *in natura*. Em condições mínimas das variáveis de secagem observou-se um baixo teor de ácido ascórbico. Isso corrobora a heterogeneidade discutida no Capítulo 4.

As equações empíricas (Equações 5.4 a 5.6) para o teor de fenólicos totais (TPC) do resíduo de acerola nas posições axiais do leito (0,05; 0,15 e 0,25 m), estão representadas a seguir:

$$TPC_{0,05} = 421,36 + x'_{\sim} \begin{pmatrix} -159,57 \\ -466,03 \\ 0 \end{pmatrix} + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 302,62 & 0 & -95,84 \\ 0 & 418,92 & -79,53 \\ -95,84 & -79,53 & 182,27 \end{pmatrix} x_{\sim} \quad (5.4)$$

$$TPC_{0,15} = 1119,17 + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 0 \\ -1210,52 \\ -1500,56 \end{pmatrix} + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 0 & -322,96 & -196,55 \\ -322,96 & 0 & -384,78 \\ -195,55 & -384,78 & 600,58 \end{pmatrix} x_{\sim} \quad (5.5)$$

$$TPC_{0,25} = 1485,57 + x'_{\sim} \begin{pmatrix} -381,53 \\ -422,93 \\ -1133,38 \end{pmatrix} + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 0 & -316,22 & -173,72 \\ -316,22 & -326,50 & -338,07 \\ -173,72 & -338,07 & 0 \end{pmatrix} x_{\sim} \quad (5.6)$$

Os termos lineares do tempo de secagem na posição axial do leito igual a 0,05 m e da velocidade do ar na posição axial igual a 0,15 m não influenciaram na resposta, os demais influenciaram o teor de fenólicos totais do resíduo de acerola. Os valores obtidos para os coeficientes de correlação foram iguais a 0,934; 0,932 e 0,926 nas respectivas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m). Os valores dos teores de fenólicos totais do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas estão apresentados na Tabela 5.4.

De forma geral, observou-se um comportamento diferente dos teores de fenólicos obtidos nas diferentes posições axiais amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m). O que indica que a heterogeneidade também foi observada para esse composto bioativo ao longo do leito. Ressalta-se também que os maiores teores de fenólicos totais foram obtidos nas posições axiais iguais a 0,15 e 0,25 m. Isto se deve porque o resíduo de acerola que se encontra nas primeiras camadas (próximo à entrada do ar) está em contato com o ar mais quente o que, possivelmente, depois de um tempo de secagem degradou os fenólicos totais obtidos nesta posição axial, para as condições mais severas. Enquanto o resíduo de acerola encontrado nas demais posições axiais avaliadas se encontram mais distantes do ar de

alimentação estando, portanto em contato com o ar de secagem em condições menos extremas, possibilitando assim, uma liberação dos compostos sem a degradação dos mesmos.

Tabela 5.4 – Teores de fenólicos totais (mg/100 g) do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).

Exp.	V(m/s)	T (°C)	t (min)	z (m)		
				0,05	0,15	0,25
1	0,20	40,0	180,0	778,45	412,97	390,24
2	0,20	40,0	280,0	1462,79	2083,27	2214,02
3	0,20	80,0	180,0	1030,68	1810,43	1471,96
4	0,20	80,0	280,0	1011,26	2263,08	1869,40
5	0,60	40,0	180,0	762,62	1532,97	1750,16
6	0,60	40,0	280,0	808,48	1228,69	1490,19
7	0,60	80,0	180,0	574,47	1206,72	835,54
8	0,60	80,0	280,0	557,33	555,70	612,16
9	0,12	60,0	230,0	1249,89	1688,98	1653,17
10	0,68	60,0	230,0	626,442	684,124	780,89
11	0,40	31,7	230,0	1484,28	2224,18	1597,91
12	0,40	88,3	230,0	624,59	512,51	692,84
13	0,40	60,0	159,3	764,85	2845,93	2293,69
14	0,40	60,0	300,7	870,85	724,14	691,09
15	0,40	60,0	230,0	514,97	877,84	1521,59
16	0,40	60,0	230,0	596,57	663,42	1598,77
17	0,40	60,0	230,0	834,33	1167,87	1528,18
18	0,40	60,0	230,0	596,69	1265,26	1789,59

Na Figura 5.5 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.

Os maiores valores encontrados do teor de fenólicos totais no resíduo de acerola seco amostrado na posição axial do leito igual a 0,05 m foram $1484,28 \pm 131,74$ mg de ácido gálico/100 g de amostra nas condições de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=31,7^{\circ}\text{C}$ e $t=230$ min e $1462,79 \pm 140,14$ mg de ácido gálico/100 g de amostra nas condições de secagem: $V=0,2$ m/s; $T=40^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min. Estes valores são estatisticamente iguais ao valor obtido para o resíduo de acerola *in natura* ($1352,42 \pm 57,23$ mg ácido gálico/100 g). Vasco (2009) definiu que produtos com alta concentração de compostos fenólicos seriam aqueles que possuíssem concentração superior a 1000 mg de ácido gálico/100 g enquanto que aqueles com concentração inferior a 100 mg de ácido gálico/100 g são considerados

de baixa concentração. Portanto, o resíduo de acerola *in natura* e seco pode ser considerado uma fonte potencial de fenólicos totais.

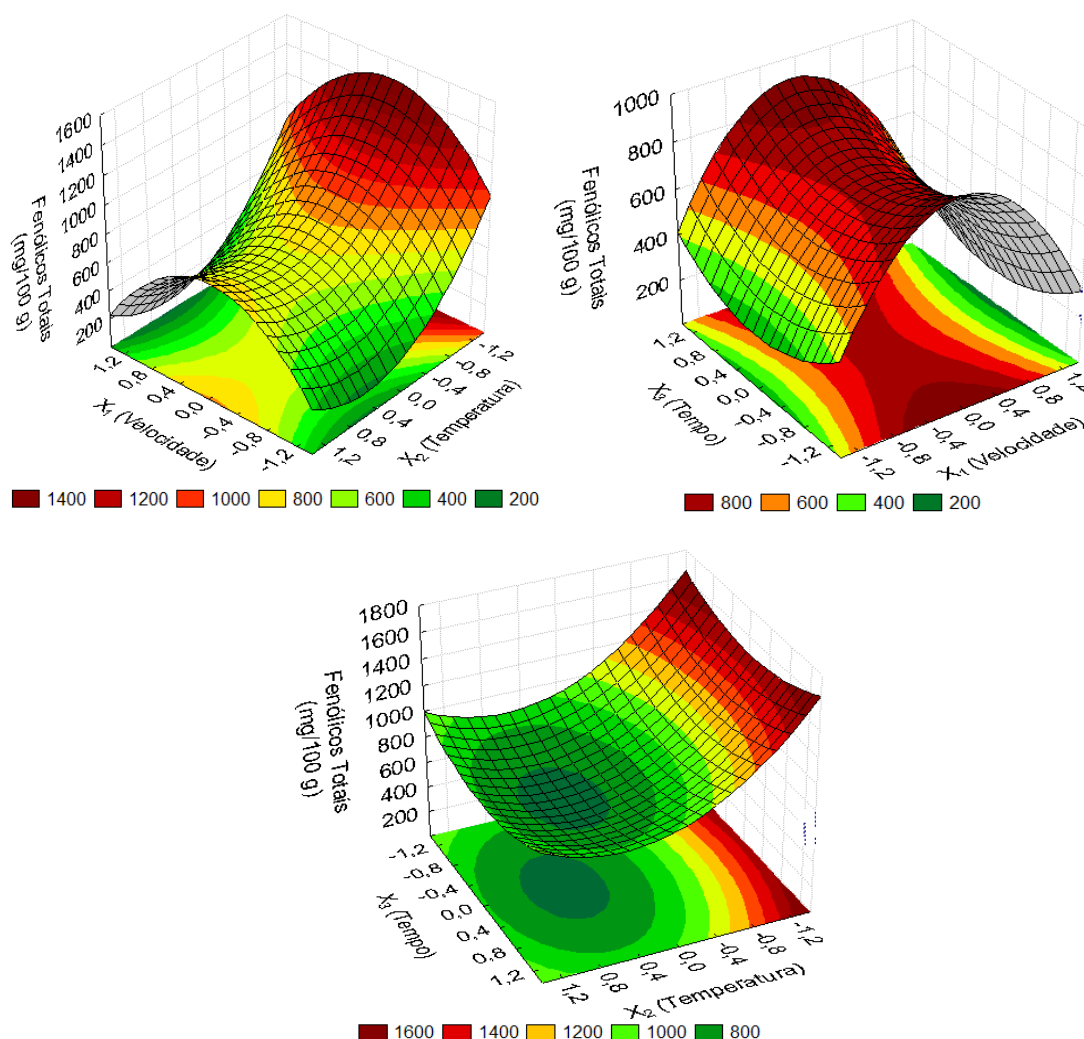


Figura 5.5 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.

De forma geral, o teor de fenólicos totais encontrado no resíduo de acerola amostrado na posição axial igual a 0,05 m após a secagem foi influenciado principalmente pela temperatura e pela velocidade do ar de secagem. Os maiores teores foram obtidos em condições de temperatura mínimas e velocidades intermediárias.

Campos *et al.* (2008) afirmaram que o potencial antioxidante destes compostos os torna suscetíveis à oxidação que pode ser potencializada na presença de luz, oxigênio, calor e íons metálicos. Isso justifica o comportamento do teor de fenólicos amostrados na posição axial do leito (0,05 m) mais próxima à alimentação do ar de secagem.

Na Figura 5.6 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.

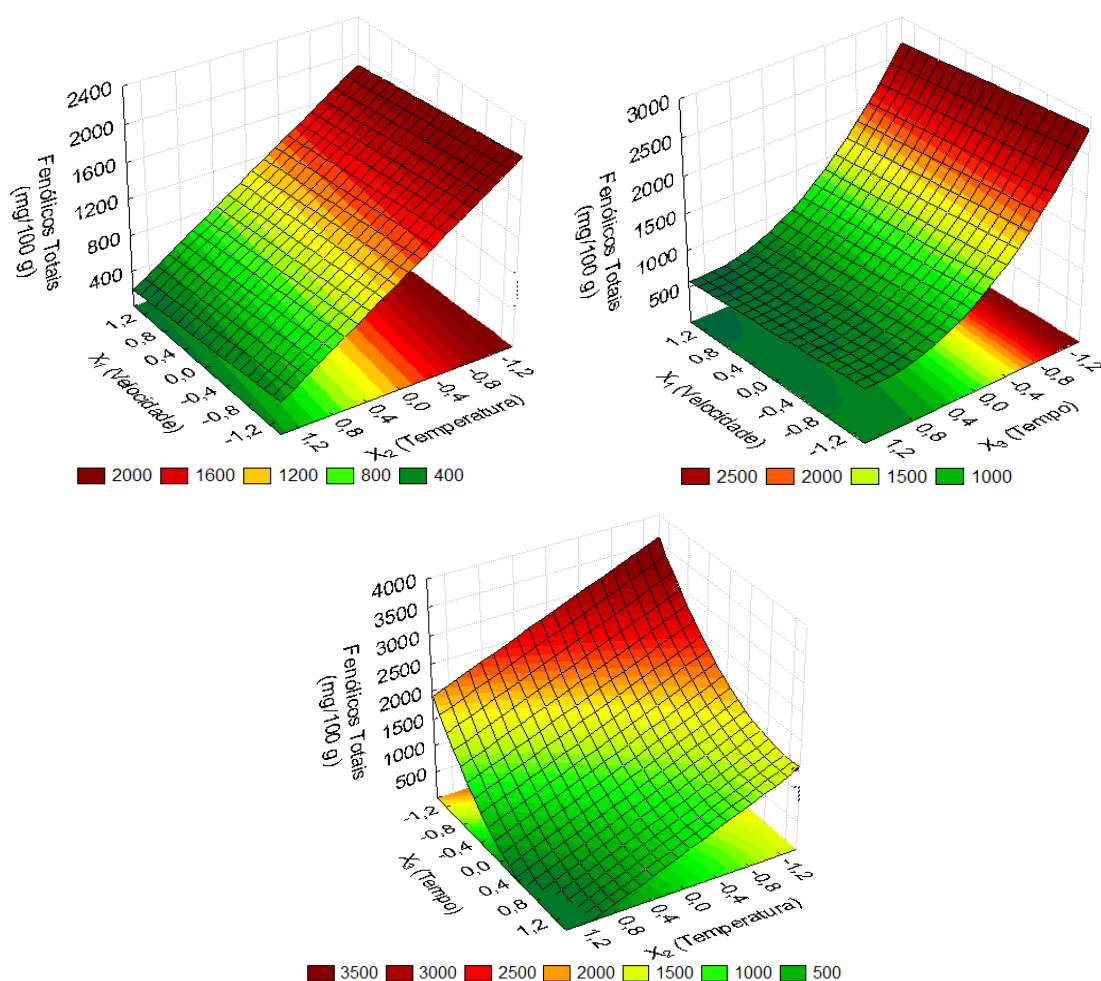


Figura 5.6 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.

De forma geral, o teor de fenólicos obtido para a posição axial do leito igual a 0,15 m foi maior em níveis de temperatura do ar de secagem baixos e intermediários e em tempo de secagem de níveis baixos. Ou seja, tempos em níveis maiores e condições drásticas de secagem degradam os fenólicos totais no produto seco.

Observa-se também que a velocidade do ar de secagem teve pouca influência no teor de fenólicos totais do resíduo de acerola seco para a posição axial do leito igual a 0,15 m.

O teor de fenólicos totais obtido para o resíduo de acerola *in natura* foi igual a $1352,42 \pm 57,23$ mg ácido gálico/100 g de amostra e o maior valor obtido do resíduo de acerola seco foi igual a $2845,93 \pm 126,69$ mg de ácido gálico/100 g de amostra na posição axial do leito de 0,15 m e na condição de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=159,3$ min.

Possivelmente, esse aumento é devido a não degradação e a liberação de compostos fenólicos acumulados nos vacúolos das células que possuem suas fibras rompidas após a secagem em condições mais brandas (CHISM & HAARD, 1996).

O rompimento das fibras foi comprovado pelos resultados apresentados da análise de imagem (MEV) no Capítulo 4.

A mesma tendência foi encontrada por Chang *et al.* (2006), que avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos compostos em tomates após secagem e obtiveram valores mais elevados do que em tomates *in natura*.

Na Figura 5.7 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.

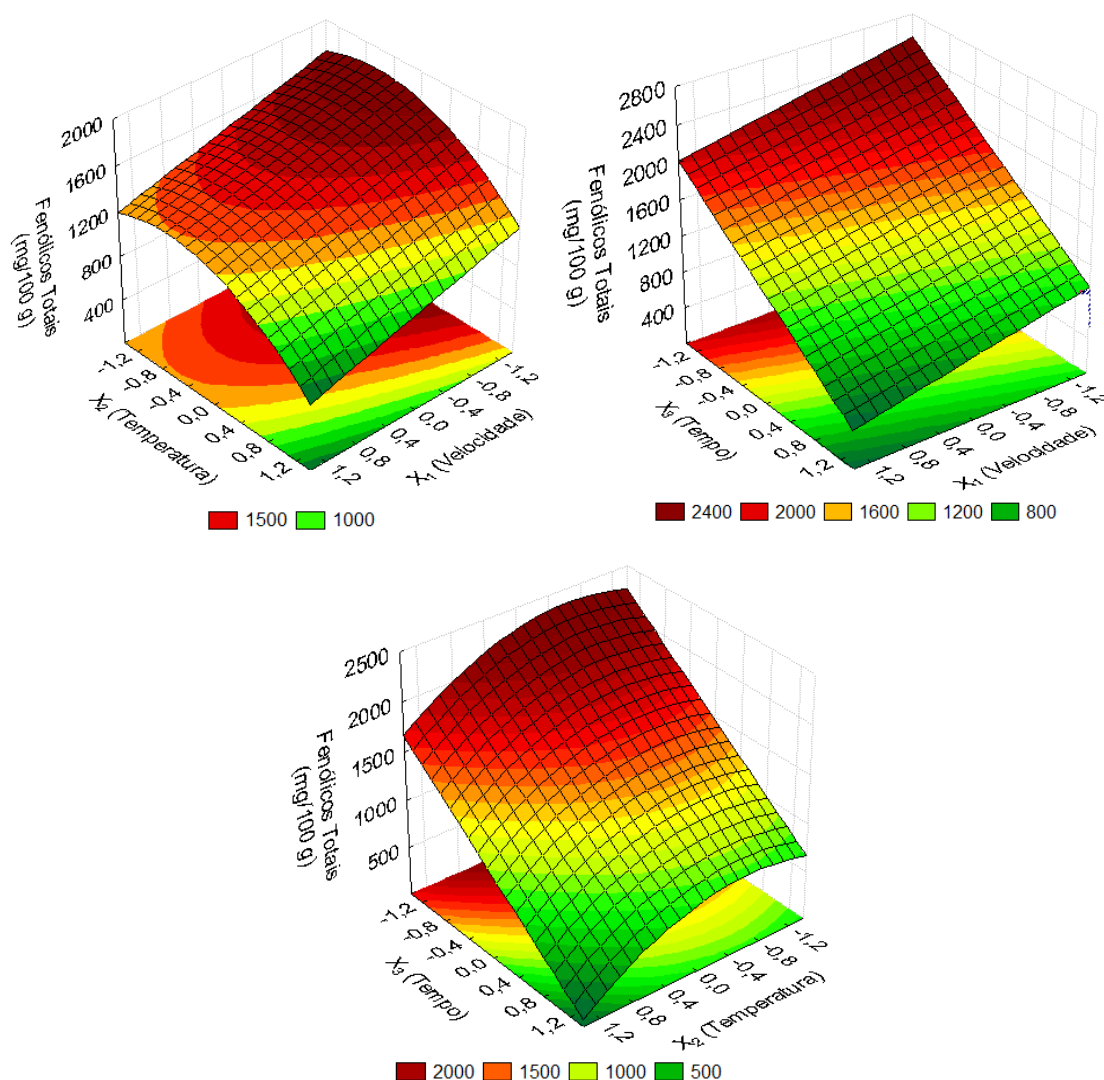


Figura 5.7 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.

O teor de fenólicos totais obtido para o resíduo de acerola *in natura* foi igual a $1352,42 \pm 57,23$ mg ácido gálico/100 g de amostra e os maiores valores obtidos do teor de fenólicos totais do resíduo de acerola seco na posição axial do leito igual a 0,25 m foram $2214,02 \pm 149,30$ mg de ácido gálico/100 g de amostra na condição de secagem: $V=0,2$ m/s; $T=40^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min e $2293,69 \pm 149,30$ mg de ácido gálico/100 g de amostra na condição de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=159,3$ min. Portanto, observa-se de uma forma geral que os teores de fenólicos totais obtidos após a secagem foram maiores que os obtidos para o resíduo de acerola *in natura*.

Vega-Gálvez *et al.* (2009) relataram que o aumento do teor de fenólicos após secagens pode estar relacionado também à presença de melanoidinas, provenientes da reação de *Maillard*, interferindo, assim, nas propriedades antioxidantes dos alimentos em geral.

Silva (2014) secou o resíduo de acerola em secador rotatório e concluiu que, de forma geral, o teor de fenólicos totais diminuiu com o aumento da temperatura, porém se manteve próximo ou superior ao valor obtido para o resíduo fresco em algumas condições de secagem estudadas, resultados similares aos obtidos neste trabalho.

De forma similar aos resultados obtidos para a posição axial igual a 0,15 m, o teor de fenólicos totais obtidos para a posição axial do leito igual a 0,25 m foi maior em níveis de temperatura do ar de secagem baixos e intermediários e em níveis baixos de tempo de secagem. Observou-se aqui também que a velocidade do ar de secagem teve pouca influência no teor de fenólicos totais do resíduo de acerola seco para esta posição axial.

As equações empíricas (Equações 5.7 a 5.9) para o teor de flavonoides totais (TFC) do resíduo de acerola nas posições axiais do leito (0,05; 0,15 e 0,25 m), estão representadas a seguir:

$$TFC_{0,05} = 1,44 + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 0 \\ 4,14 \\ 0,54 \end{pmatrix} + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 0 & -0,23 & -0,21 \\ -0,23 & -0,40 & 0 \\ -0,21 & 0 & 0 \end{pmatrix} x_{\sim} \quad (5.7)$$

$$TFC_{0,15} = 1,63 + x'_{\sim} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1,36 \end{pmatrix} + x'_{\sim} \begin{pmatrix} -0,55 & -0,28 & 0 \\ -0,28 & -0,89 & 0 \\ 0 & 0 & 0,44 \end{pmatrix} x_{\sim} \quad (5.8)$$

$$TFC_{0,25} = 2,03 + x'_{\sim} \begin{pmatrix} -0,28 \\ 0,40 \\ 0 \end{pmatrix} + x'_{\sim} \begin{pmatrix} -0,90 & 0 & 0 \\ 0 & -0,58 & -0,35 \\ 0 & -0,35 & -0,44 \end{pmatrix} x_{\sim} \quad (5.9)$$

Os termos independentes lineares da velocidade do ar nas posições axiais do leito igual a 0,05 m e 0,15 m e o termo linear do tempo de secagem na posição axial do leito igual a 0,25 m não influenciaram o teor de flavonoides totais do resíduo de acerola. Os valores obtidos para os coeficientes de determinação foram iguais a 0,887; 0,824 e 0,789 nas respectivas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m). Os valores dos teores de flavonoides totais do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Teores de flavonoides totais (mg/100 g) do resíduo de acerola obtidos em todas as condições do PCC nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).

Exp.	V(m/s)	T (°C)	t (min)	z (m)		
				0,05	0,15	0,25
1	0,20	40,0	180,0	0,70	0,27	0,20
2	0,20	40,0	280,0	1,36	1,07	1,43
3	0,20	80,0	180,0	1,41	1,45	0,57
4	0,20	80,0	280,0	1,31	1,21	1,17
5	0,60	40,0	180,0	1,31	1,65	1,74
6	0,60	40,0	280,0	1,87	1,20	1,26
7	0,60	80,0	180,0	1,14	1,02	1,25
8	0,60	80,0	280,0	0,83	0,87	0,86
9	0,12	60,0	230,0	0,83	0,97	0,95
10	0,68	60,0	230,0	1,36	1,33	1,29
11	0,40	31,7	230,0	0,47	0,77	0,80
12	0,40	88,3	230,0	1,06	0,85	1,21
13	0,40	60,0	159,3	0,75	3,10	1,33
14	0,40	60,0	300,7	1,50	1,18	0,94
15	0,40	60,0	230,0	0,91	1,53	1,10
16	0,40	60,0	230,0	1,43	0,94	1,08
17	0,40	60,0	230,0	1,34	1,97	1,71
18	0,40	60,0	230,0	1,21	1,94	1,92

De forma geral, nota-se que o comportamento dos teores de flavonoides totais foi distinto nas diferentes posições axiais avaliadas comprovando, assim, a heterogeneidade ao longo do leito. Ressalta-se também que os maiores teores de flavonoides foram obtidos nas posições axiais iguais a 0,15 e 0,25 m. Isto se deve porque o resíduo de acerola que se encontra na primeira posição axial está em contato com o ar mais quente o que, possivelmente, depois de um tempo de secagem degradou os flavonoides totais obtidos nesta posição axial. Enquanto o resíduo de acerola encontrado nas demais posições axiais avaliadas se encontram mais distantes do ar de alimentação e menos tempo em contato direto com o ar de secagem possibilitando, assim, uma liberação dos compostos sem a degradação dos mesmos.

Os flavonoides, conforme citado, são uma classe de fenólicos, portanto o aumento deste teor após a secagem se deu, possivelmente, pela liberação desses compostos através do rompimento das fibras no processo de secagem, conforme explicado anteriormente.

Segundo Stewart *et al.* (2000), a aplicação de calor pode aumentar o nível de flavonoides livre com o efeito antioxidante. Comportamento similar ao obtido neste trabalho foi encontrado por Chang *et al.* (2006) em seus estudos com tomates secos em que o teor de flavonoides das amostras foram superiores aos encontrados nas amostras frescas. Silva (2014) secou o resíduo de acerola em secador rotatório e obteve valores superiores após a secagem quando comparado com o valor obtido para o resíduo *in natura*.

Na Figura 5.8 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.

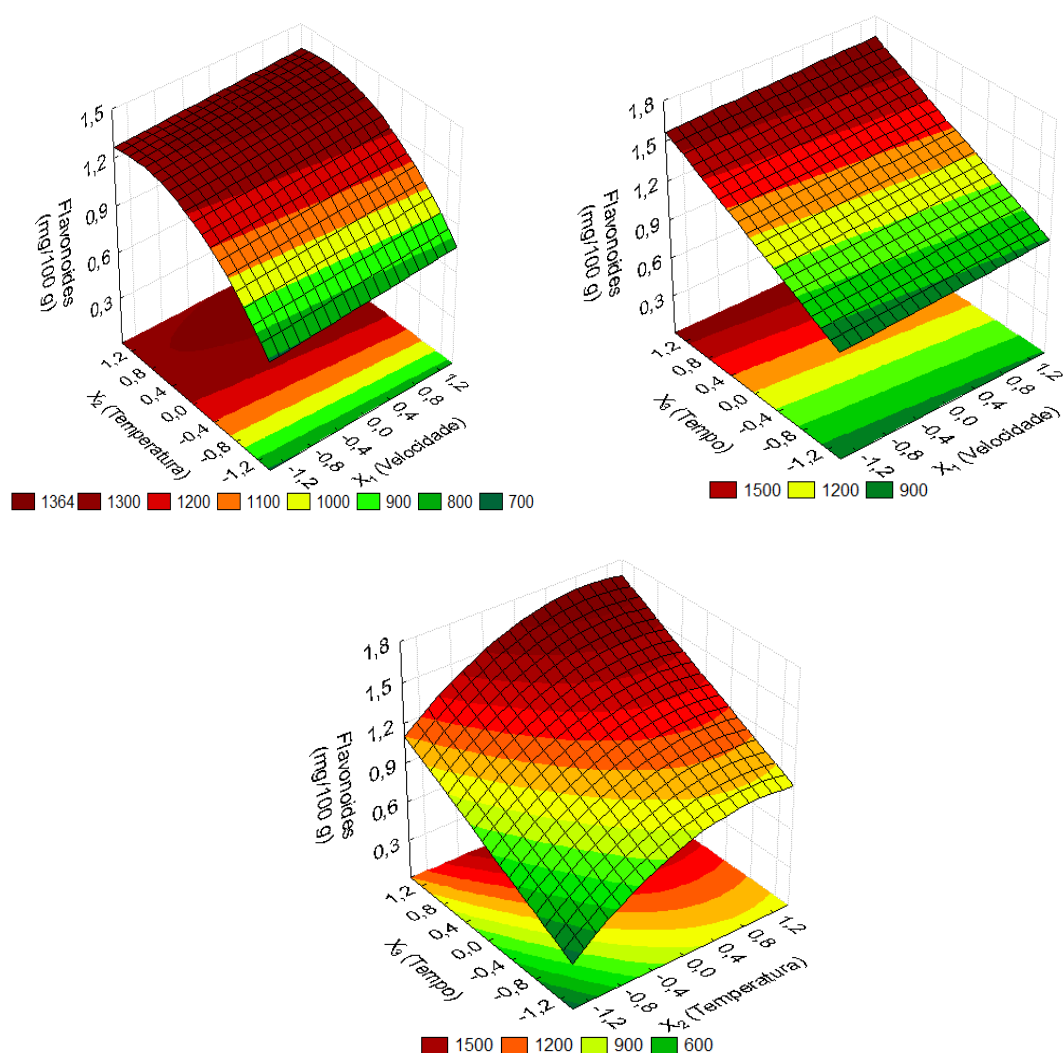


Figura 5.8 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,05 m.

O teor de flavonoides obtido para o resíduo de acerola *in natura* foi igual a $1,65 \pm 0,15$ mg rutina/100 g de amostra enquanto que na posição axial do leito igual a 0,05 m o maior teor obtido para o resíduo de acerola seco foi igual a $1,87 \pm 0,17$ mg de rutina/100 g de amostra na condição de secagem: $V=0,2$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min.

As maiores influências foram das variáveis temperatura do ar e tempo de secagem no teor de flavonoides do resíduo de acerola. A influência da velocidade do ar de secagem foi pequena comparada às demais. Observa-se também que os termos quadráticos da velocidade do ar e do tempo de secagem não foram significativos no teor de flavonoides para a posição axial do leito igual a 0,05 m. Os maiores teores de flavonoides foram obtidos nos níveis de temperaturas do ar e tempos de secagem intermediários e superiores.

Na Figura 5.9 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de flavonoides totais do resíduo de acerola seco na posição axial do leito igual a 0,15 m.

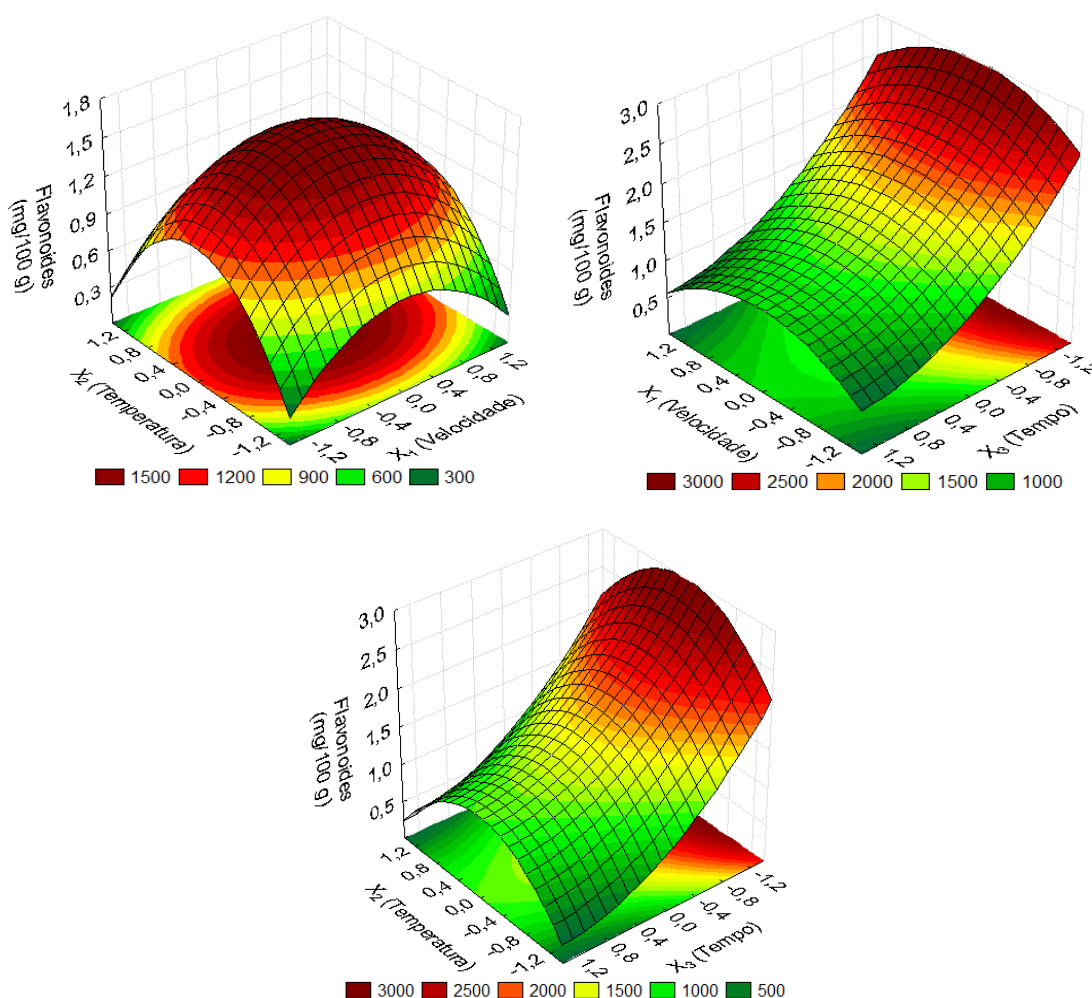


Figura 5.9 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,15 m.

O teor de flavonoides totais no resíduo de acerola *in natura* foi igual a $1,65 \pm 0,15$ mg rutina/100 g de amostra seca e para o resíduo de acerola seco o maior teor foi encontrado na posição axial de 0,15 m do leito ($3,10 \pm 0,18$ mg rutina/100 g) na condição de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=159,3$ min. De forma geral, diferente do comportamento obtido para a posição axial do leito igual a 0,05 m, na posição axial de 0,15 m, a velocidade do ar exerceu influência no teor de flavonoides do resíduo de acerola e os maiores valores foram obtidos em temperaturas e velocidades intermediárias, caracterizados nas curvas pelos termos quadráticos e por suas interações, e em tempos de secagem mínimos dentro do intervalo estudado para a secagem do resíduo de acerola.

Na Figura 5.10 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o teor de flavonoides totais do resíduo de acerola seco na posição axial do leito igual a 0,25 m.

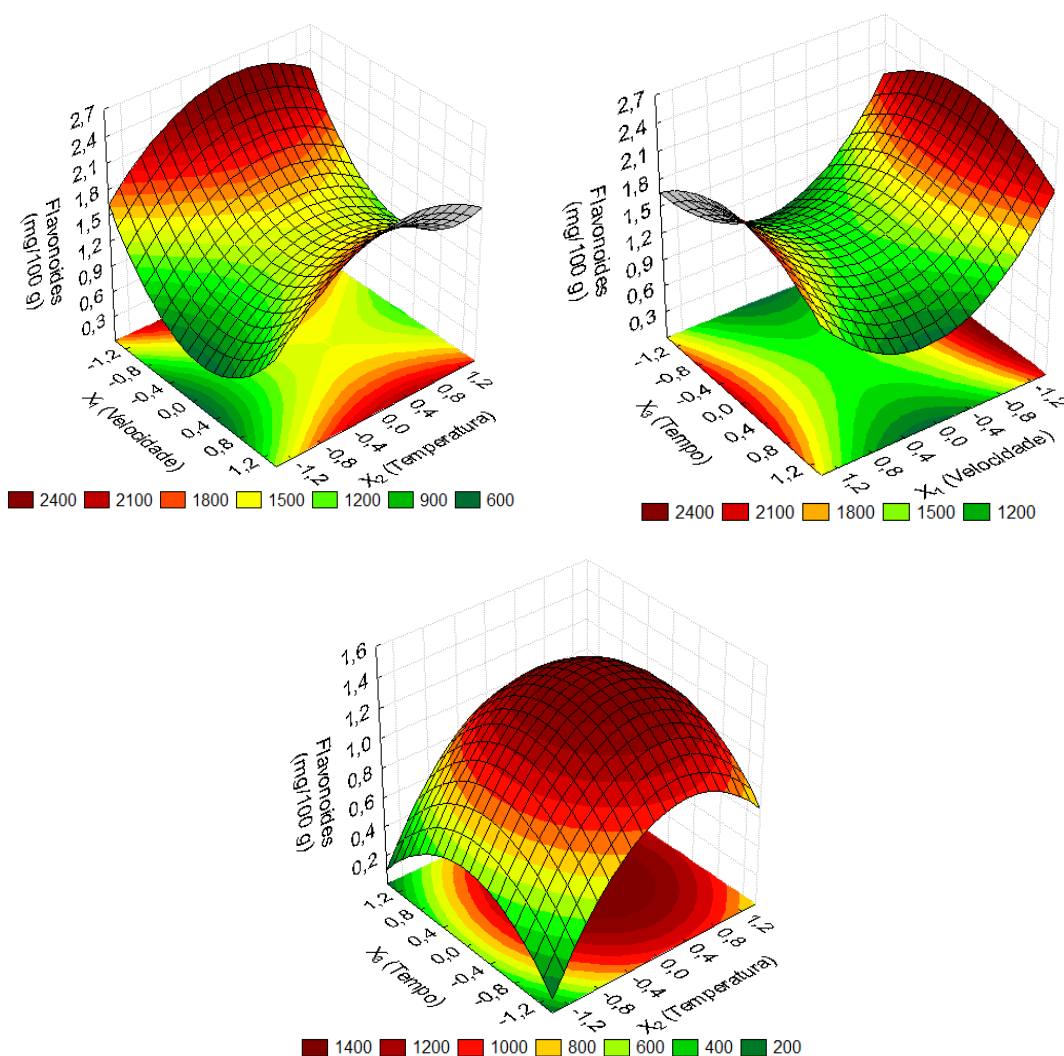


Figura 5.10 – Superfícies de resposta para a previsão do teor de flavonoides totais do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m.

O teor de flavonoides do resíduo de acerola na posição axial do leito igual a 0,25 m foi influenciado pelas três variáveis estudadas neste trabalho. Os maiores teores foram obtidos para os extremos máximo e mínimo da velocidade do ar de secagem, bem como para os valores intermediários da temperatura do ar e do tempo de secagem.

O maior teor de flavonoides obtido para o resíduo de acerola seco na posição axial do leito igual a 0,25 m foi igual a $1,92 \pm 0,09$ mg de rutina/100 g de amostra seca na condição de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=230$ min enquanto que o teor de flavonoides totais no resíduo de acerola *in natura* foi igual a $1,65 \pm 0,15$ mg rutina/100 g.

Portanto, diante de tudo o que foi apresentado nesta seção, observa-se que as variáveis influenciaram o teor dos compostos bioativos aqui avaliados. De forma geral, obteve-se um aumento no teor de compostos bioativos do resíduo de acerola seco quando comparado com o teor de compostos do resíduo de acerola *in natura*. A temperatura do ar ideal para um bom teor de todos os compostos avaliados foi a de 60°C , pois nesta temperatura observou-se que os teores destes no resíduo de acerola seco se apresentaram maiores ou próximos aos teores obtidos para o resíduo de acerola *in natura*.

5.2.1.2 – Testes adicionais

Conforme discutido no Capítulo 4 observou-se a necessidade de avaliar o efeito do aumento da velocidade do ar de secagem, e consequente diminuição no tempo de secagem, no teor de compostos bioativos para um resíduo seco com um teor de umidade mais homogêneo e mais próximo da umidade de equilíbrio do material. Para isso, foram realizados experimentos mantendo-se a temperatura do ar fixa e igual a 60°C e nas velocidades do ar iguais a 1,00 e 1,30 m/s.

A metodologia experimental utilizada foi a mesma que foi descrita no Capítulo 4. Porém, a diferença foi que a cada tempo de secagem, ou seja, 20, 40, 60, 100 min; de acordo com cada condição operacional era considerado um experimento e era amostrado o resíduo de acerola nas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,15 e 0,25 m para as análises físico-químicas.

O tempo de secagem utilizado foi o necessário para a obtenção de um resíduo seco de forma homogênea (em relação ao teor de umidade) e na umidade próxima à umidade de equilíbrio do material na temperatura utilizada.

Na Tabela 5.6 estão apresentadas as condições experimentais realizadas nesta etapa do trabalho com as variáveis velocidade do ar, temperatura do ar de secagem e tempo de secagem.

Tabela 5.6 – Condições experimentais utilizadas na temperatura fixa e igual a 60°C.

Experimento	Velocidade (m/s)	Tempo (min)
1	1,00	40
2	1,00	100
3	1,00	160
4	1,00	220
5	1,30	20
6	1,30	60
7	1,30	100
8	1,30	140

Na Figura 5.11 estão apresentados os dados obtidos dos teores de ácido ascórbico (A), de fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) para o resíduo de acerola seco nas condições de secagem $V=1,00$ m/s e $T=60^{\circ}\text{C}$.

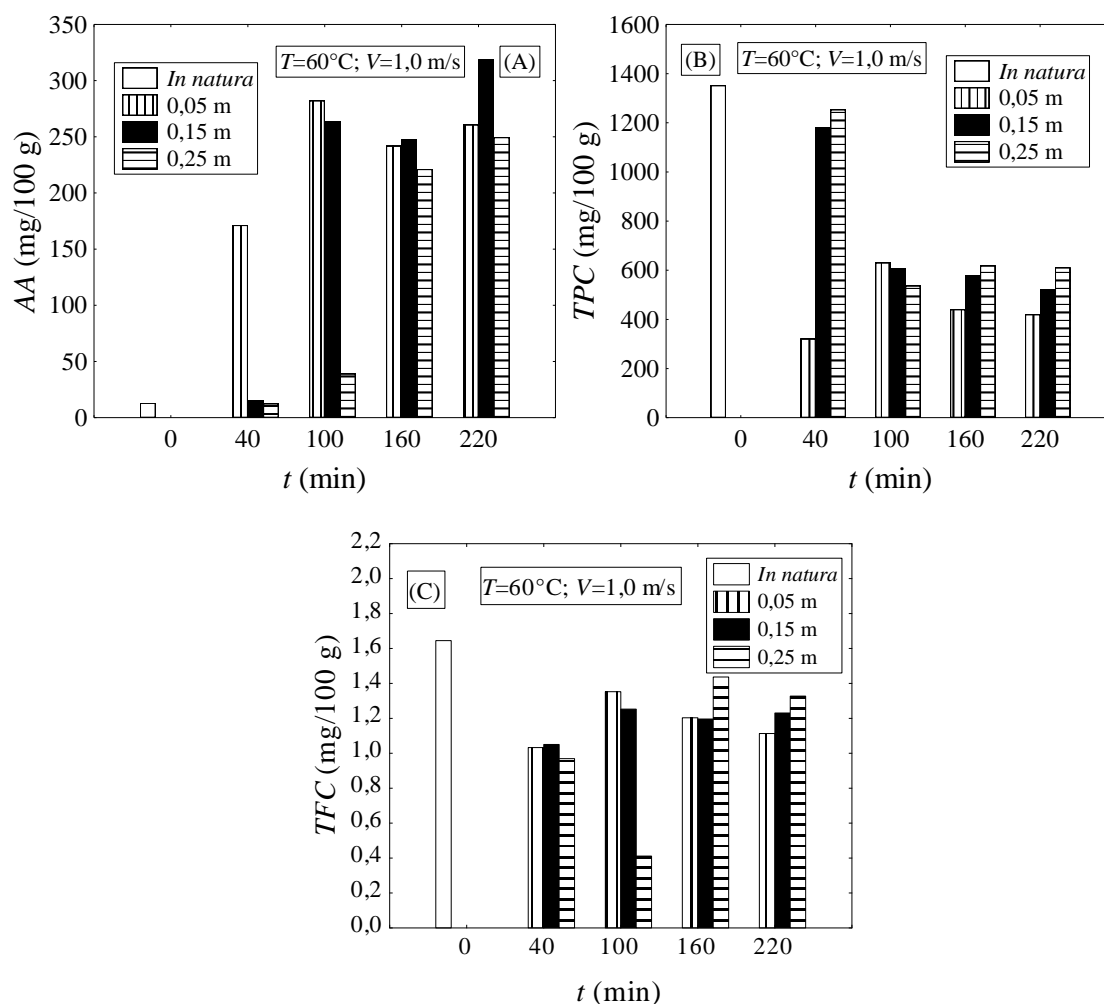


Figura 5.11 – Teores de ácido ascórbico (A), fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) obtidos para o resíduo de acerola seco nas condições de secagem: $V=1,0$ m/s, $T=60^{\circ}\text{C}$.

Observa-se que o teor de ácido ascórbico (Figura 5.11 A) aumentou no resíduo seco quando comparado com o teor de ácido ascórbico obtido para o resíduo de acerola *in natura*. Confirmando que o processo de secagem avaliado nesse trabalho é eficiente para um bom teor de ácido ascórbico.

Houve uma redução de 69%, 62% e 55% no teor de fenólicos (Figura 5.11 B) do resíduo de acerola seco que foi igual a $419,99 \pm 13,34$; $520,30 \pm 49,76$ e $610,36 \pm 44,15$ mg de ácido gálico/100 g de amostra nas respectivas posições do leito iguais a 0,05; 0,15 e 0,25 m ao final de 220 min de secagem, em relação ao teor obtido para o resíduo de acerola *in natura*. Essa redução ocorreu, possivelmente, devido a oxidação dos fenólicos no resíduo de acerola em contato com o ar de secagem. Porém, segundo Vasco (2009), o teor obtido é médio e o resíduo de acerola seco pode ser considerado uma boa fonte de fenólicos totais.

O teor de flavonoides do resíduo de acerola sofreu uma redução de 32%, 25% e 19% do resíduo de acerola seco, que foi igual a $1,11 \pm 0,09$; $1,23 \pm 0,11$ e $1,33 \pm 0,07$ mg de rutina/100 g de amostra nas respectivas posições do leito iguais a 0,05; 0,15 e 0,25 m ao final de 220 min de secagem, em relação ao teor obtido para o resíduo de acerola *in natura* ($1,65 \pm 0,15$ mg rutina/100 g de amostra).

Observou-se, de forma geral, a heterogeneidade nos teores analisados nesse trabalho para o resíduo de acerola em relações às posições axiais do leito em que foram amostradas (0,05; 0,15 e 0,25 m).

Na Figura 5.12 estão apresentados os dados obtidos dos teores de ácido ascórbico (A), de fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) para o resíduo de acerola seco nas condições de secagem $V=1,3$ m/s e $T=60^{\circ}\text{C}$.

De forma similar ao comportamento observado para a velocidade do ar de secagem igual a 1,0 m/s, quando a velocidade do ar de secagem passou a ser 1,30 m/s observou-se que o teor de ácido ascórbico (Figura 5.12 A) obtido para o resíduo de acerola seco foi superior ao teor obtido para o resíduo de acerola *in natura*. Conforme já discutido anteriormente, isso se deu, possivelmente, pela inativação de enzimas que degradam o ácido ascórbico.

O teor de fenólicos totais (Figura 5.12 B) do resíduo de acerola seco ($597,51 \pm 39,96$; $608,35 \pm 56,36$ e $748,37 \pm 41,26$ mg ácido gálico/100 g nas respectivas posições do leito iguais a 0,05; 0,15 e 0,25 m) diminuiu em média 50% em relação ao teor obtido para o resíduo de acerola *in natura* ($1352,42 \pm 57,23$ mg ácido gálico/100 g) ao final do

tempo de secagem igual a 140 min. Porém, este teor ainda é considerado médio caracterizando o resíduo de acerola seco como uma boa fonte de fenólicos totais.

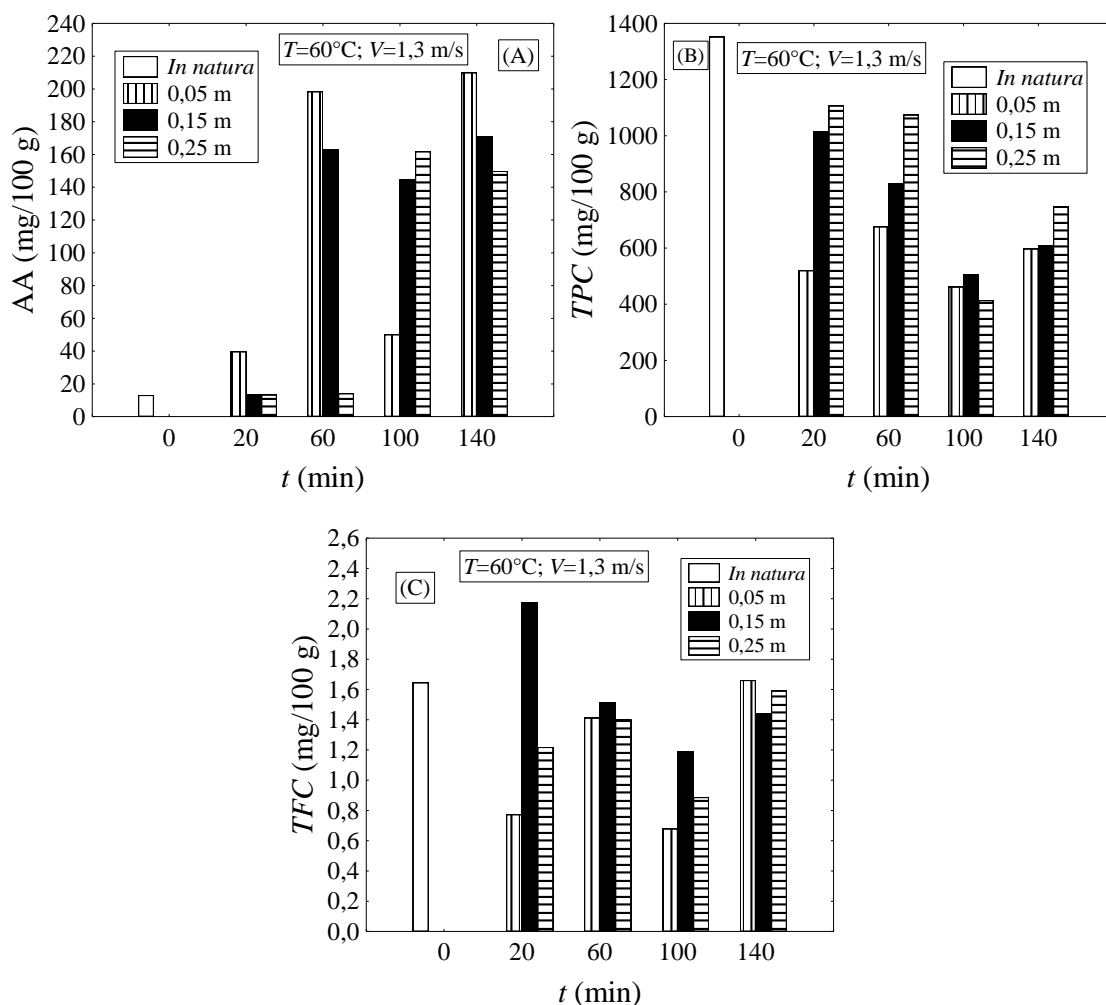


Figura 5.12 – Teores de ácido ascórbico (A), fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) obtidos para o resíduo de acerola seco nas condições de secagem: $V=1,30$ m/s e $T=60^{\circ}\text{C}$.

Observa-se ainda na Figura 5.12 C que o teor de flavonoides obtido para o resíduo seco foi bem próximo ao valor do teor de flavonoides totais obtido para o resíduo de acerola *in natura* em um tempo de secagem igual a 140 min.

Na Figura 5.13 estão apresentados os comparativos dos dados obtidos dos teores de ácido ascórbico (A), de fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) para o resíduo de acerola seco na temperatura do ar de secagem fixa e igual a 60°C e nas condições de velocidade do ar de secagem iguais a 0,68 (PCC), 1,00 e 1,30 m/s; e nos respectivos tempos de secagem iguais a 230, 220 e 140 min.

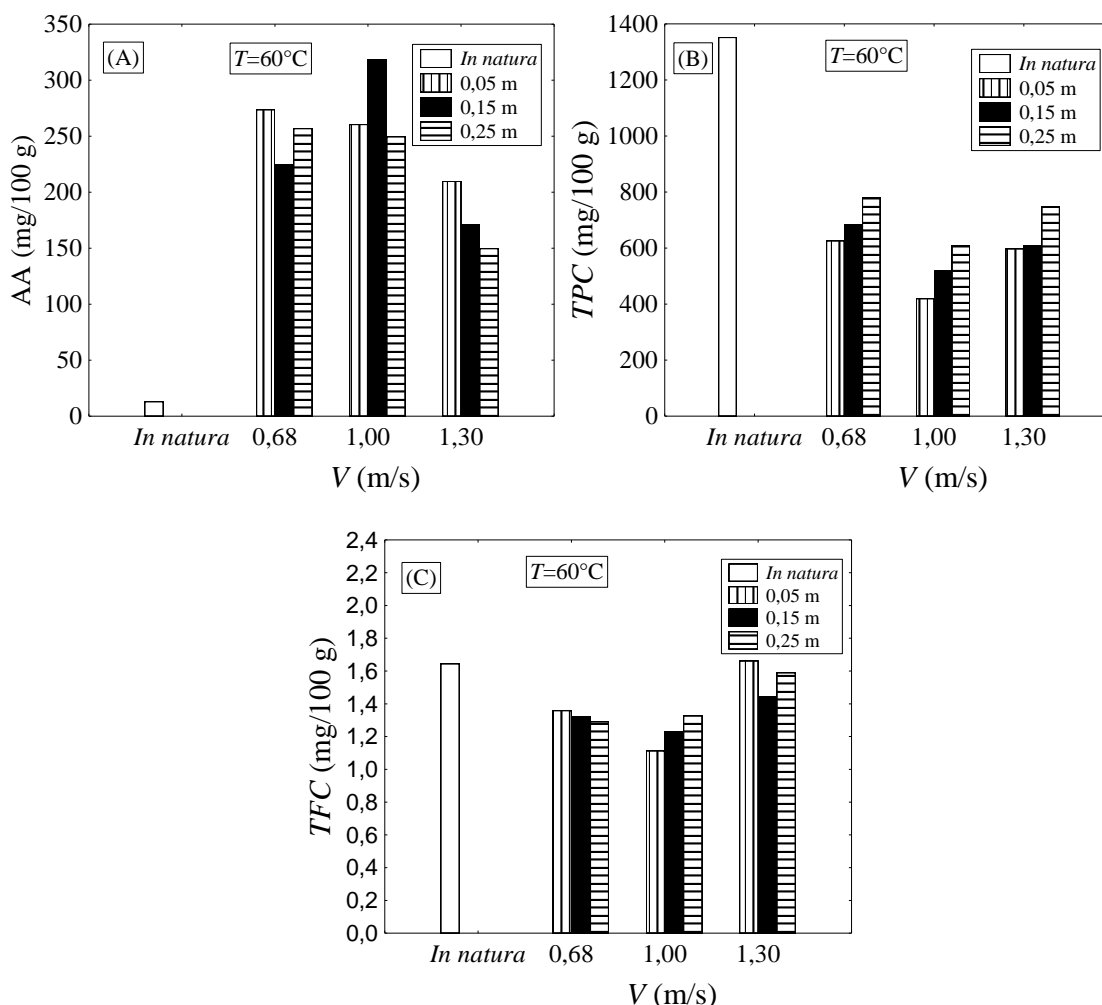


Figura 5.13 – Teores de ácido ascórbico (A), fenólicos totais (B) e de flavonoides totais (C) obtidos para o resíduo de acerola seco na temperatura do ar de secagem fixa e igual a 60°C e nas condições de velocidade do ar de secagem iguais a 0,68 (PCC), 1,00 e 1,30 m/s; e nos respectivos tempos de secagem iguais a 230, 220 e 140 min.

Comparando os teores obtidos na condição de secagem de velocidade do ar igual a 0,68 m/s com os dados obtidos nas velocidades do ar iguais a 1,00 e 1,30 m/s, observa-se que o aumento da velocidade do ar de secagem e a consequente diminuição do tempo de secagem causou um impacto negativo para os teores de ácido ascórbico (Figura 5.13 A). Para o teor de fenólicos totais (Figura 5.13 B) esta redução não foi significativa.

O teor de ácido ascórbico reduziu 23%, 24% e 41% em cada posição respectiva do leite (0,05; 0,15 e 0,25 m), porém os valores foram todos superiores ao valor obtido para o resíduo de acerola *in natura*.

O teor de fenólicos totais obtido para o resíduo de acerola seco, por sua vez, foi inferior ao valor do teor obtido para o resíduo de acerola *in natura* em todas as condições comparadas na Figura 5.13 B. Porém, foram obtidos para o resíduo de acerola seco teores

médios que o caracterizam como uma boa fonte de fenólicos totais. O aumento da velocidade do ar não influenciou de forma relevante o teor de fenólicos totais quando comparados os valores obtidos nas diferentes condições experimentais apresentadas.

O teor de flavonoides totais, quando comparadas as condições apresentadas na Figura 5.13 C, não sofreu grande impacto com o aumento da velocidade do ar. Observa-se que os valores obtidos após a secagem ($1,66 \pm 0,11$; $1,44 \pm 0,12$ e $1,59 \pm 0,09$ mg rutina/100 g nas respectivas posições do leito iguais a 0,05; 0,15 e 0,25 m) de 140 min e velocidade do ar igual a 1,30 m/s ficaram bem próximos ao valor obtido ($1,65 \pm 0,15$ mg rutina/100 g) para o resíduo de acerola *in natura*.

Portanto, a condição de secagem que a velocidade do ar foi igual a 1,30 m/s, a temperatura do ar igual a 60°C e o tempo de secagem igual a 140 min foi a que houve a redução da heterogeneidade do leito em relação ao teor de umidade nas posições axiais do leito amostradas (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m) discutida no Capítulo 4, ou seja, condição em que foi obtido um teor de umidade próximo ao teor de umidade de equilíbrio do material e, além disso, observou-se que a umidade foi homogênea em todo o leito para o resíduo de acerola seco.

Essa mesma condição ($V=1,30$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=140$ min) se mostrou favorável para o teor de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais, conforme discutido neste capítulo.

Logo, a condição citada foi favorável para uma secagem eficiente e um consequente aumento da vida prateleira do produto com uma funcionalidade em termos do teor de compostos bioativos obtido para o material e, consequentemente, uma possível utilização do mesmo sendo inserido na dieta alimentar como fonte de compostos bioativos para a prevenção de doenças diversas.

5.2.2 – Resultados das análises químicas

Os resultados apresentados nessa seção tiveram como objetivo a identificação de outros compostos presentes nas amostras do resíduo de acerola *in natura* e seco com a finalidade de identificar se existe algum composto anti-alimentar, que inviabilizaria a utilização do mesmo como produto para uso alimentício, bem como identificar novos constituintes com benefícios para a saúde humana.

Nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 são apresentados os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H do extrato da amostra *in natura*, do Experimento 8 (0,6 m/s; 80°C; 280 min) e do experimento 15 (0,4 m/s; 60°C; 230 min), respectivamente.

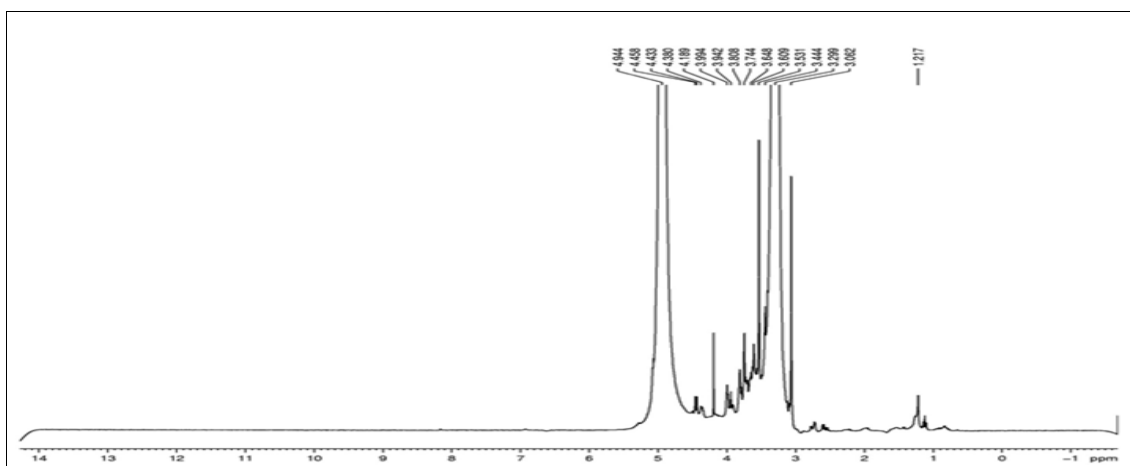


Figura 5.14 – Espectro ^1H do extrato da amostra *in natura*.

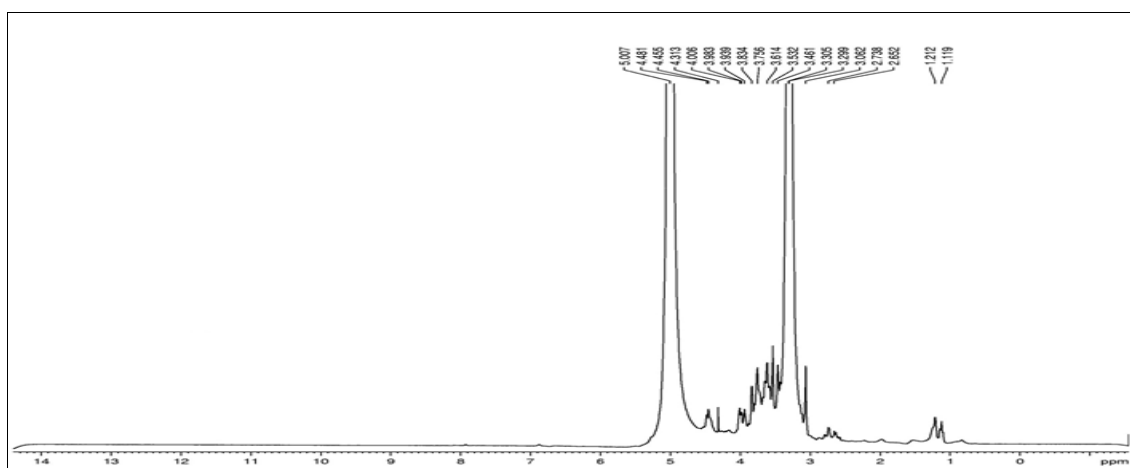


Figura 5.15 – Espectro ^1H do extrato da amostra do Experimento 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^\circ\text{C}$; $t=280$ min).

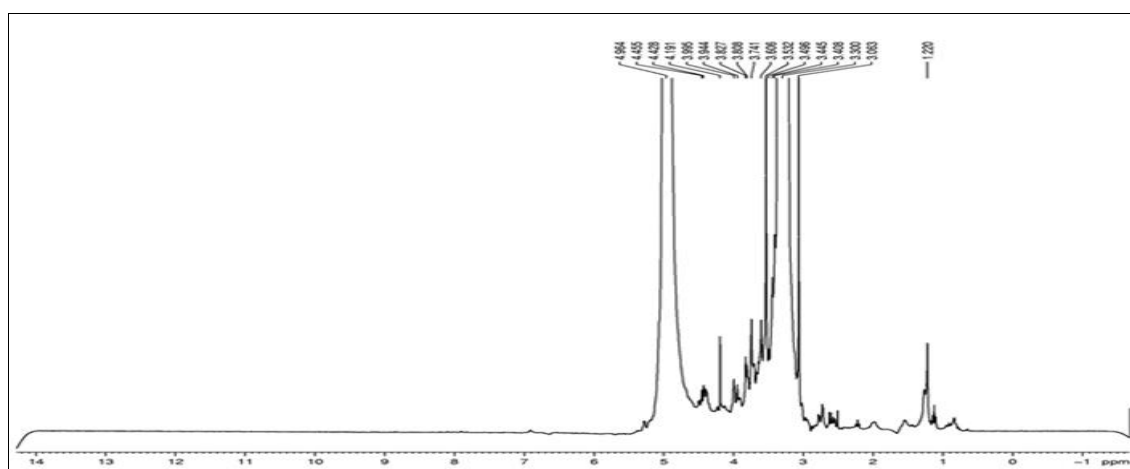


Figura 5.16 – Espectro ^1H do extrato da amostra do Experimento 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^\circ\text{C}$; $t=230$ min).

Os espectros apresentados nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 de RMN de ^1H das frações apresentaram aspectos semelhantes o que indica que a secagem não influenciou na formação de novos compostos. A comparação e a ampliação das principais regiões dos espectros das amostras analisadas pode ser encontrada na Figura 5.17.

O espectro de RMN de ^1H apresentou sinais que caracterizam a presença de açúcares, na região entre 3,40 e 3,80 ppm, faixa própria de hidrogênios carbinólicos de unidades glicosídicas e sinais na região entre 4,00 e 4,50 que se referem a hidrogênios anoméricos dos açúcares, glicose, frutose e sacarose, além de pequenos sinais de hidrogênios característicos de ácido málico na região entre 2,60 e 2,80 ppm.

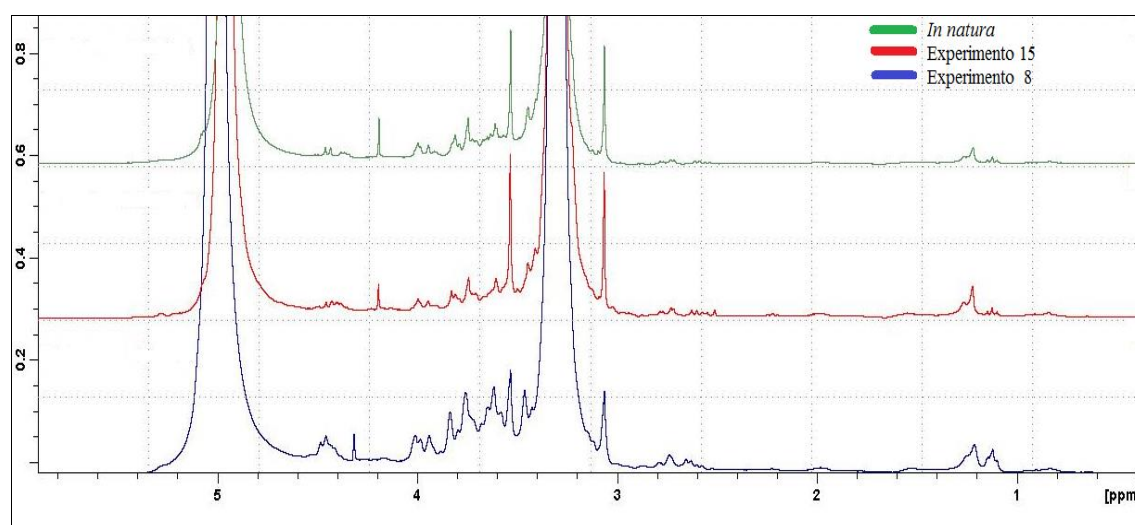


Figura 5.17 – Espectros ^1H comparativos dos extratos das amostras *in natura*, do Experimento 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^\circ\text{C}$; $t=280$ min) e do Experimento 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^\circ\text{C}$; $t=230$ min).

Os respectivos espectros de RMN de ^{13}C apresentados nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 das mesmas frações citadas acima (*in natura*, Experimentos 8 e 15), confirmam os aspectos semelhantes entre as amostras, o que indica que a secagem não influenciou na formação de novos compostos. A comparação e a ampliação das principais regiões dos espectros das amostras analisadas pode ser encontrada na Figura 5.21.

O espectro de RMN de ^{13}C apresentou sinais em regiões do espectro que caracterizam a presença de açúcares, como entre 60,00 e 80,00 ppm, faixa própria de carbonos carbinólicos de unidades glicosídicas e sinais na região entre 90,00 e 105,00 que se referem aos carbonos anoméricos dos açúcares, glicose, frutose e sacarose, além de sinais na região de 170,00 ppm relativos ao carbono carbonílico da presença de matéria graxa.

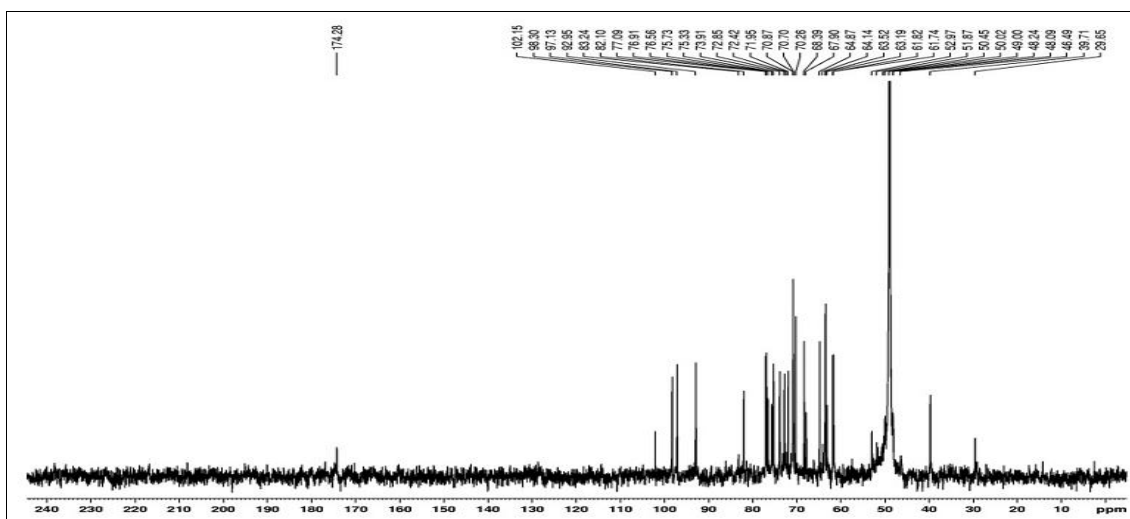


Figura 5.18 – Espectro de RMN de ^{13}C do extrato da amostra *in natura*.

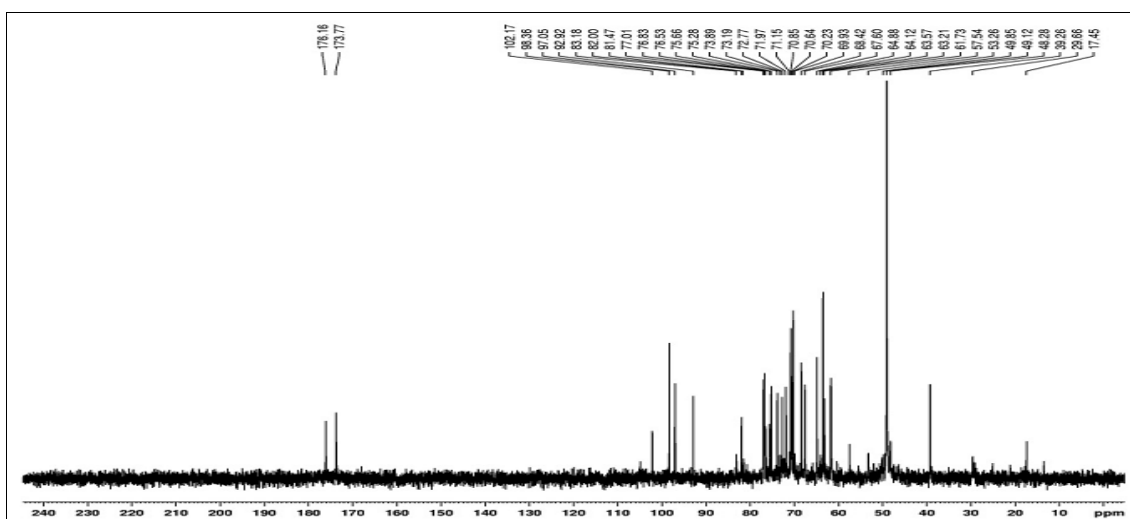


Figura 5.19 – Espectro de RMN de ^{13}C do extrato do Experimento 8.

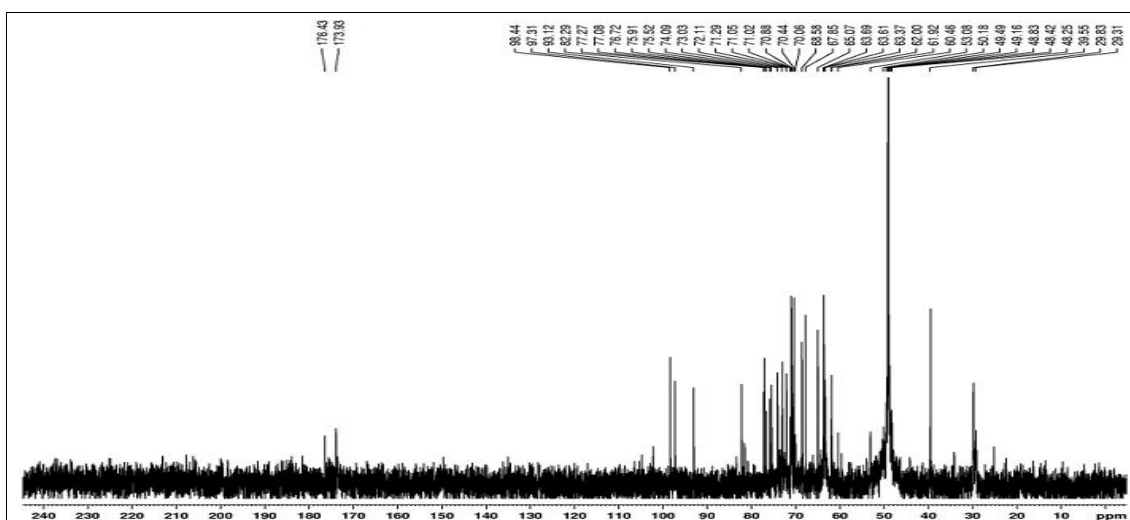


Figura 5.20 – Espectro de RMN de ^{13}C do extrato do Experimento 15.

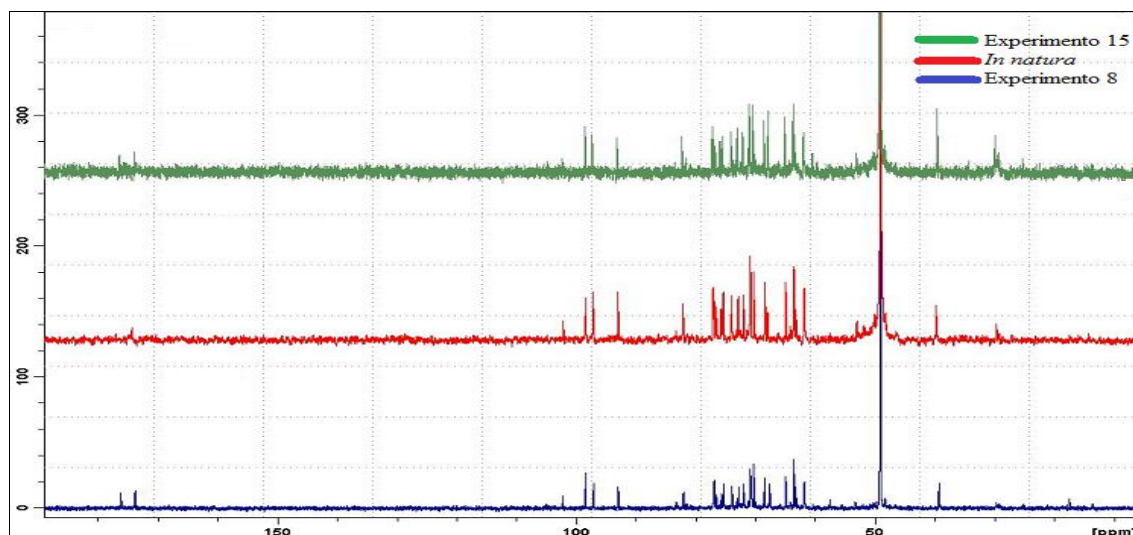


Figura 5.21 – Espectro ^{13}C comparativos dos extratos das amostras *in natura*, do Experimento 8 ($V=0,6$ m/s; $T=80^\circ\text{C}$; $t=280$ min) e do Experimento 15 ($V=0,4$ m/s; $T=60^\circ\text{C}$; $t=230$ min).

Para possibilitar a identificação de demais compostos, não observados nos extratos, realizou-se a partição em solventes hexano e acetato de etila, para separação de substâncias em diferentes polaridades. Nos espectros de RMN de ^1H obtidos da fase hexânica, foi possível observar um sinal relativo a um singlete largo, característico da presença de esteroides, relativo à sobreposição de dois sinais de hidrogênios olefínicos na região 5,00 ppm (em 4,75 e 4,98 ppm), sendo o mais desprotegido atribuído ao H-22 e o mais protegido atribuído ao H-23 do estigmaterol, e o acúmulo de sinais na região de 0,60 a 2,40 ppm atribuídos à presença de hidrogênios metílicos, metínicos e metilênicos característicos dos esteroides: β -sitosterol e estigmaterol, como mostrado nas Figuras 5.22 e 5.23.

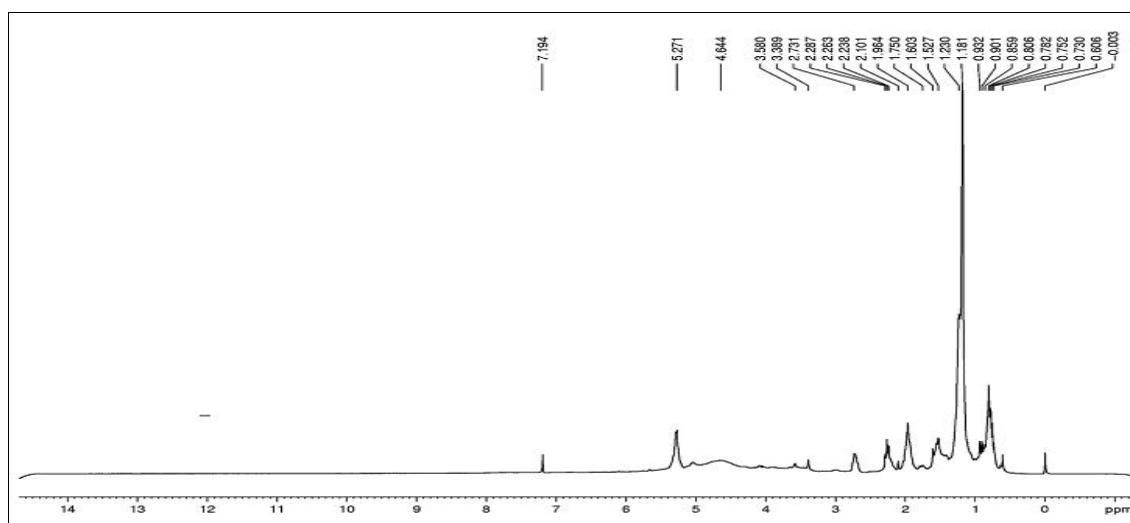


Figura 5.22 – Espectro ^1H da fase hexânica da amostra *in natura*.

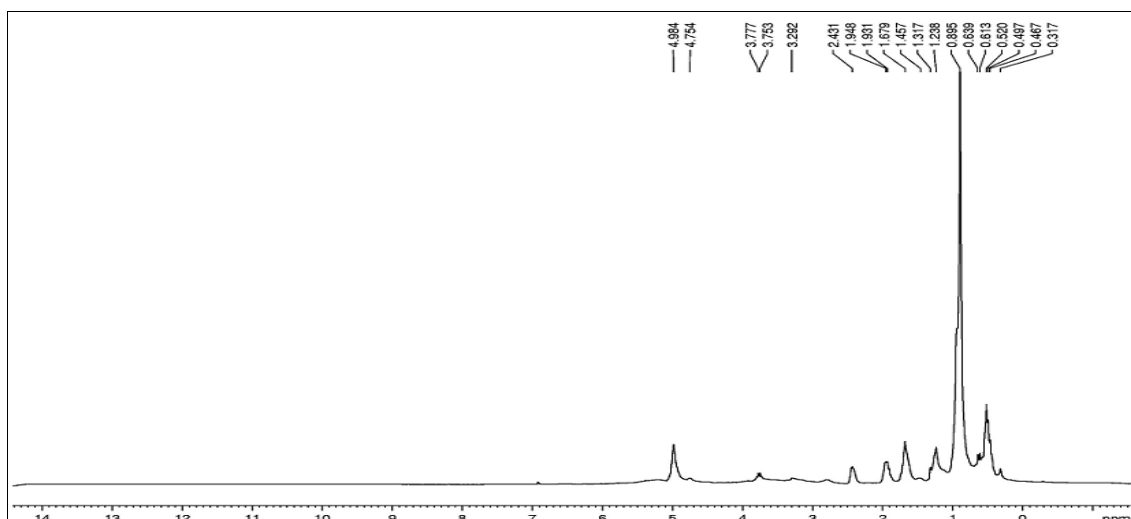


Figura 5.23 – Espectro ^1H da fase hexânica do Experimento 8.

Pela análise dos espectros de RMN ^{13}C puderam ser observados, entre outros, sinais de carbonos insaturados na região de 120,00 a 140,00 ppm, carbonos carbinólicos em 71,80 ppm, além dos sinais em 11,00 e 12,00 ppm, relativos às metilas. Baseado nos dados espectrais de RMN ^1H e ^{13}C e por comparação destes com os dados encontrados na literatura (GOULART *et al.*, 1993), a mistura foi identificada como uma mistura dos esteroides: β -sitosterol e estigmasterol (Figura 5.24). Observa-se também nestes espectros sinais relativos a presença de carbonilas de ácidos graxos em 178,70 ppm, além de sinais na região de 20-35 ppm, relativos aos vários grupos metilênicos presentes em estruturas dos ácidos graxos, como mostrados na Figura 5.25 e 5.26.

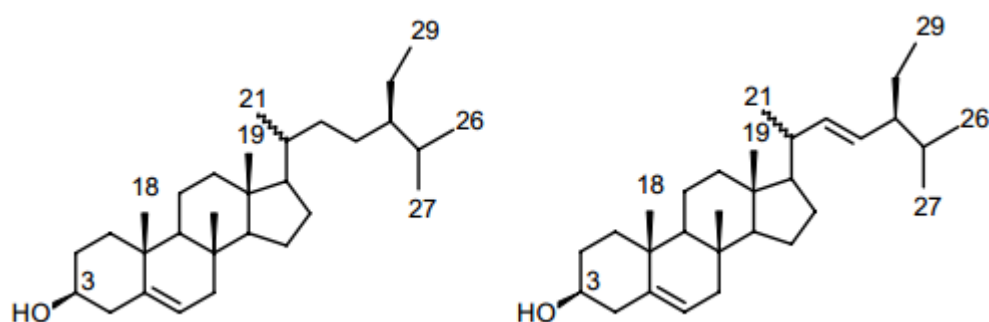


Figura 5.24 – Estrutura dos esteroides: β -sitosterol e estigmasterol.

Esses dois compostos identificados no resíduo de acerola são classificados como fitoesteróis. A identificação do β -sitosterol e do estigmasterol no resíduo de acerola *in natura* e seco vem a potencializar a utilização destes na dieta alimentar para a prevenção,

bem como o tratamento de doenças que atingem os seres humanos tais como o câncer e os problemas causados pelo alto nível de proteínas de baixa densidade (LDL) e colesterol total no sangue (RUDKOWSKA, 2010; AWAD *et al.*, 2001; BRAFORD & AWAD, 2007; FERETTI *et al.*, 2010; BREDÁ 2010).

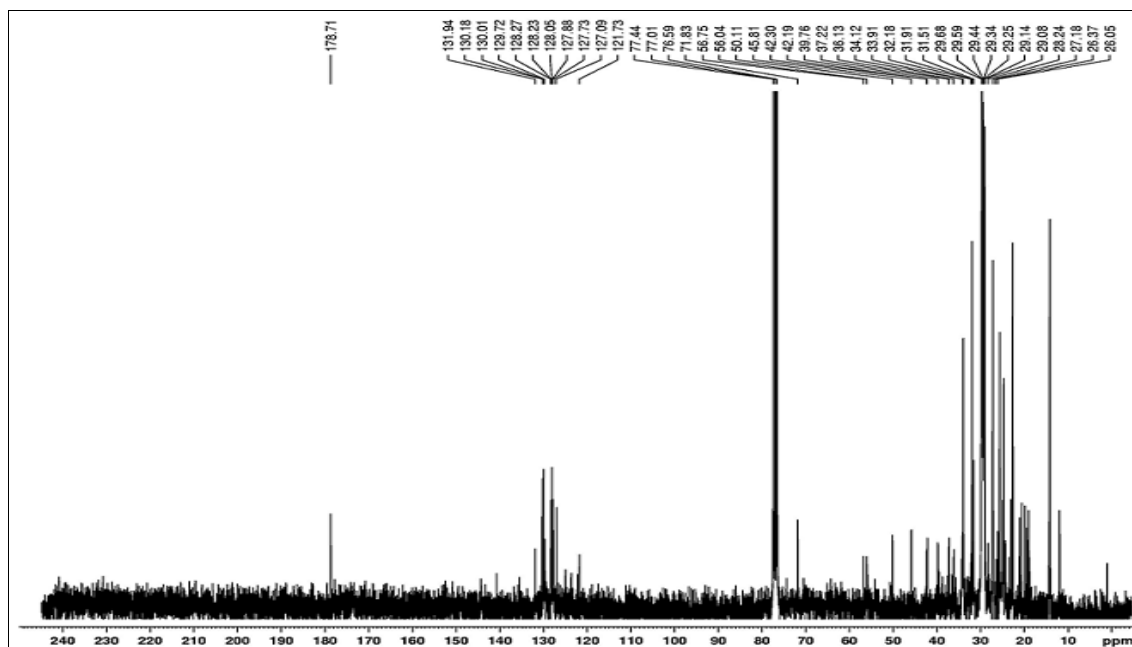


Figura 5.25 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase hexânica da amostra *in natura*.

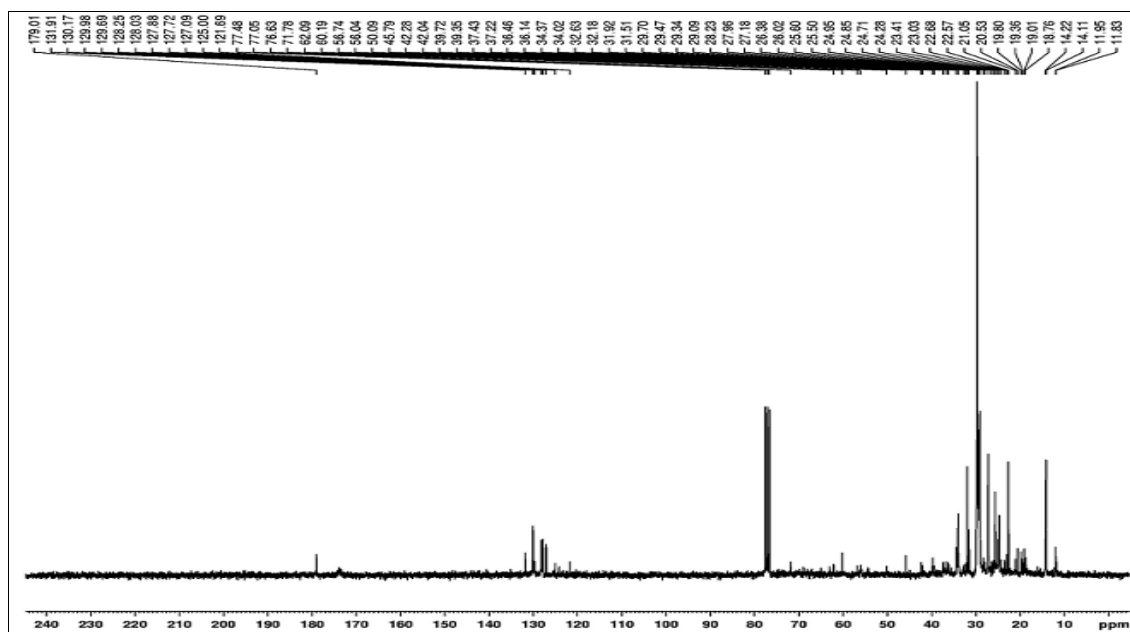


Figura 5.26 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase hexânica do Experimento 8.

O cromatograma da fração hexânica, cuja ampliação é encontrada na Figura 5.27, obtido por CG-EM, apresentou um íon a m/z 294,0 $[M^+]$ relativo à fórmula molecular $C_{19}H_{34}O_2$, compatível com a proposta de ser éster metílico do Ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z), também conhecido como ácido linoleico ou ômega-6, cuja estrutura está representada na Figura 5.28.

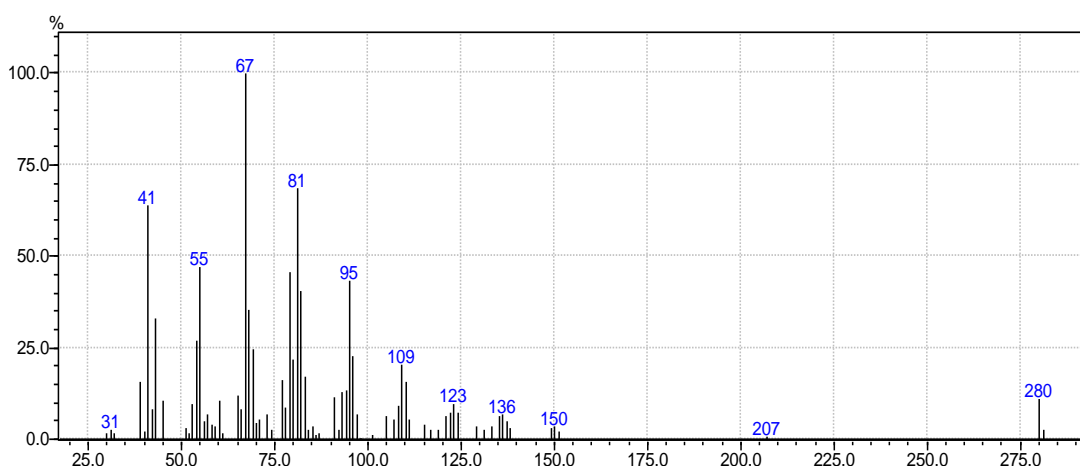


Figura 5.27 – Espectrograma (CG-EM) da fase hexânica.

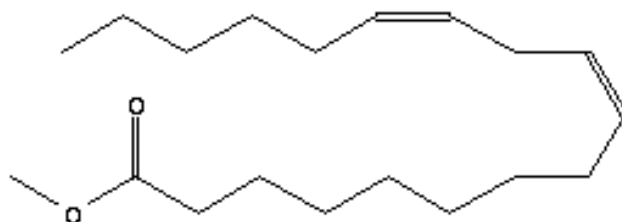


Figura 5.28 – Estrutura química do Ácido 9,12-octadecadienóico (Z, Z)

O ácido linoleico, pertencente ao grupo dos ácidos graxos ômega 6, é transformado pelo organismo humano no ácido araquidônico e em outros ácidos graxos poliinsaturados. Os ômega 6 derivados do ácido linoléico exercem importante papel fisiológico: participam da estrutura de membranas celulares, influenciando a viscosidade sanguínea, permeabilidade dos vasos, ação antiagregadora, pressão arterial, reação inflamatória e funções plaquetárias. Estudos mostram os efeitos causados pela substituição de gordura saturada por gordura monoinsaturada na dieta, com a redução nos níveis de colesterol total e de LDL, sem alterar significativamente os níveis de HDL (COLLA & MORAES, 2006). Comprovando, assim, que o resíduo de acerola é um

alimento funcional que deve ser inserido na dieta alimentar com a finalidade de prevenção e combate à doenças.

A partição da fase acetato de etila, resultou no isolamento de um composto majoritário identificado como sendo o ácido málico (Figura 5.29), onde o espectro de RMN de ^{13}C das amostras apresentou dois sinais intensos em 175,60 e 175,80 ppm característicos da presença de duas carbonilas de ácidos carboxílicos, além de um sinal em 68,00 ppm relativo a um carbono carbinólico e um sinal em 38,00 ppm relativo ao carbono metilênico, sinais confirmados no Espectro DEPT 135° (Figura 5.33), que apresenta os sinais dos carbonos tipo CH_2 em fase diferente dos carbonos do tipo CH , além do desaparecimento dos sinais dos carbonos quaternários, mostrados nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32.

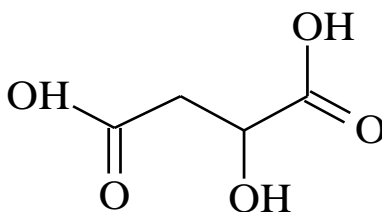


Figura 5.29 – Estrutura do ácido málico.

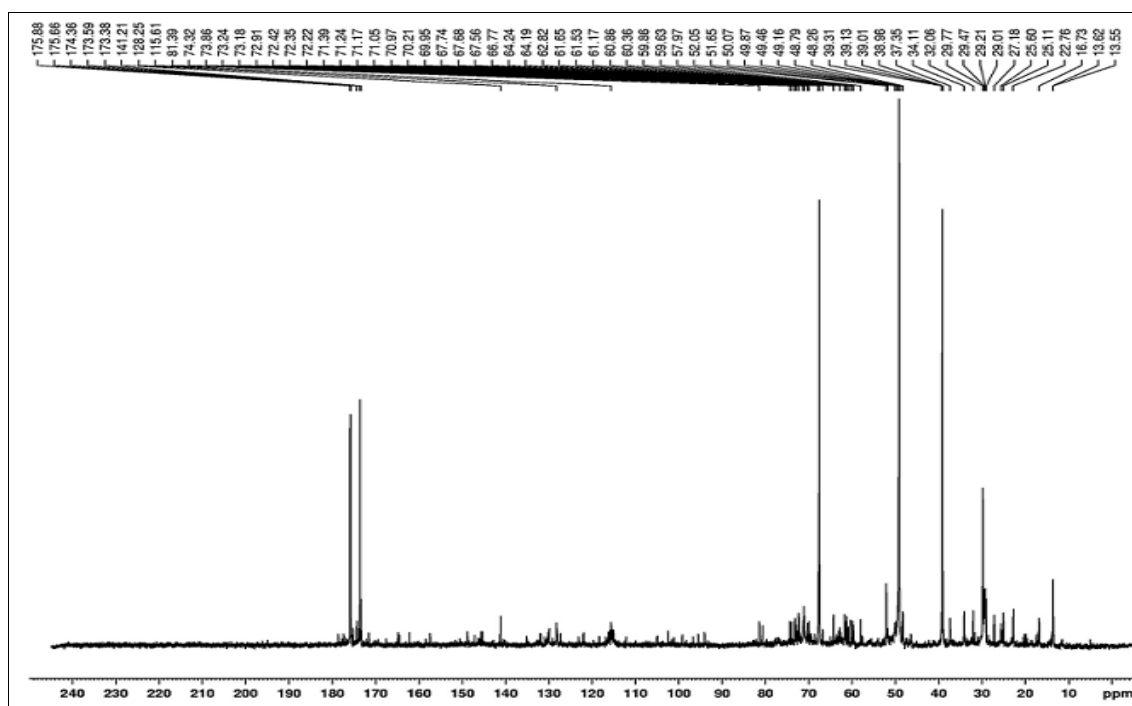


Figura 5.30 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase acetato da amostra *in natura*.

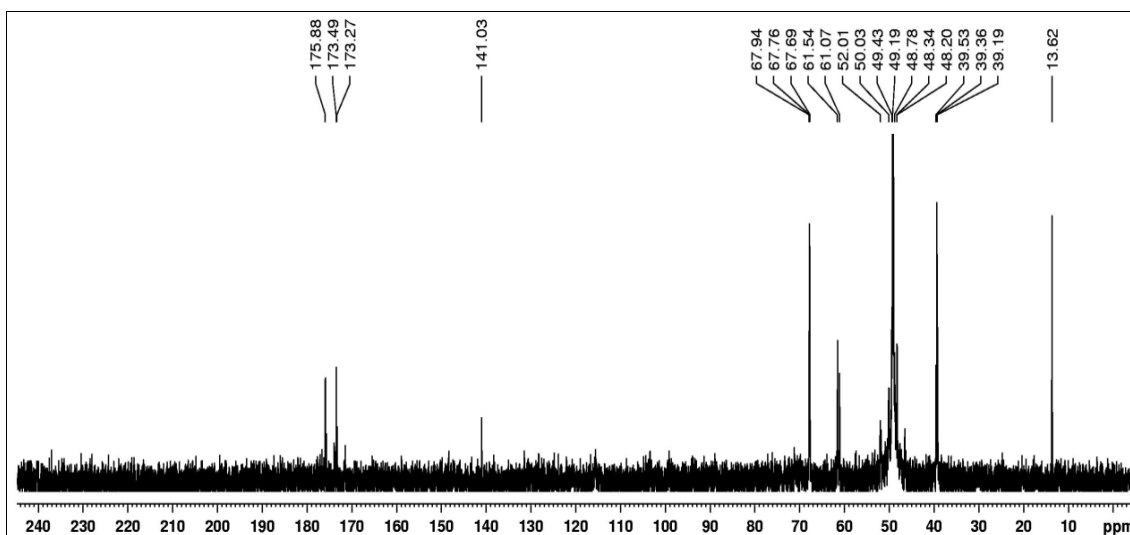


Figura 5.31 – Espectro de RMN de ^{13}C da fase acetato do Experimento 8.

RUSSELL *et al.* (1995) examinaram a eficácia de uma dosagem significativa de ácido málico e magnésio por dia, em 24 pacientes com fibromialgia. Todos os pacientes tratados com ácido málico e magnésio apresentaram melhoras significativas nos seus sintomas, incluindo menos dor, rigidez muscular, e perspectiva mental mais positiva, sem quaisquer efeitos colaterais. Os autores concluíram que o ácido málico e o magnésio são seguros e podem ser benéficos no tratamento de pacientes com fibromialgia.

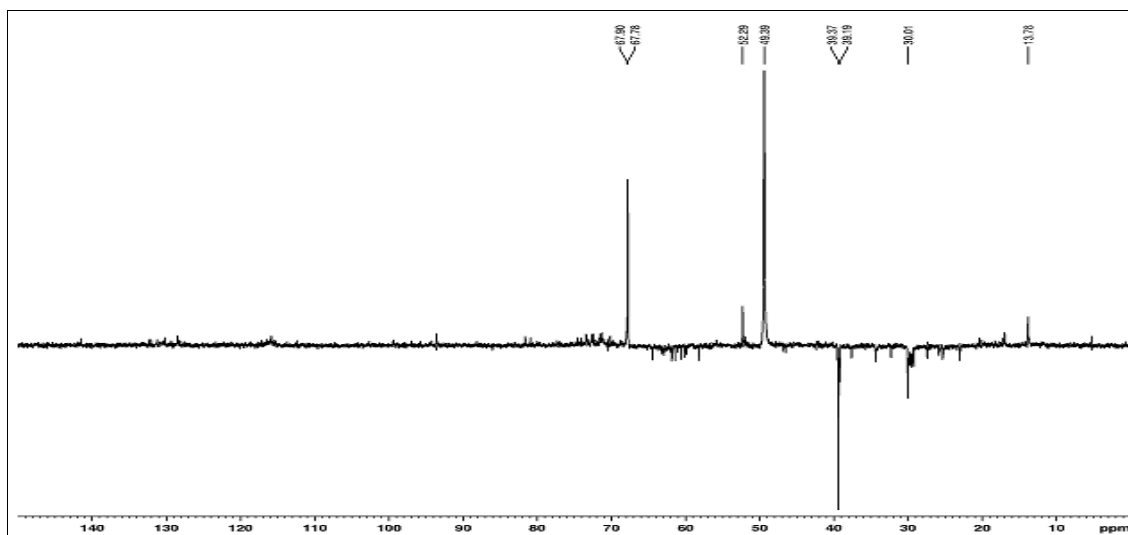


Figura 5.32 – Experimento DEPT 135° da fase acetato da amostra *in natura*.

Sendo assim, o resíduo de acerola, objeto de estudo desse trabalho, pode ser um potencial estimulante para a prática de atividades físicas e no tratamento da fibromialgia endossando, assim, que esse material não deveria ser descartado no meio ambiente, pois

possui várias atividades funcionais podendo ser inserido na dieta alimentar e, assim, auxiliar na prevenção e tratamento de doenças crônicas.

Por fim, ressalta-se que não foi identificado nenhum composto anti-alimentar no resíduo de acerola *in natura* e seco. Compostos anti-alimentares são aqueles que podem atuar como sequestradores de constituintes e compostos essenciais para o bom metabolismo do corpo humano. Um exemplo desses compostos é o ácido fítico que é um forte quelante de minerais essenciais como o cálcio, o magnésio, o ferro e o zinco e, portanto pode contribuir para a deficiência destes minerais em pessoas que ingerem esse composto em sua dieta nutricional (HURRELL, 2003).

5.2.3 – Resultados do produto final

Os produtos obtidos, *cookie* 50% e *cookie* 25%, estão apresentados na Figura 5.33 A e 5.33 B, respectivamente.



Figura 5.33 – Produtos finais obtidos: *cookie* 50% (A) e *cookie* 25% (B).

A maior parte dos provadores foi do sexo feminino correspondendo a 60% enquanto 40% dos provadores eram do sexo masculino. A média de idade estava na faixa dos 24 anos com maior frequência para provadores menores de 18 anos, que correspondeu a 52% dos provadores. Todos os provadores já haviam consumido biscoitos do tipo *cookie*, portanto já estão habituados com as características de produtos desse tipo. No que diz respeito à intenção de compra, 95% dos provadores comprariam o produto, dado que sinaliza como um pré-indicativo positivo para a aceitação do produto.

Os resultados das análises sensoriais dos *cookies* elaborados com a farinha do resíduo de acerola são demonstrados pela Tabela 5.7 e pela Figura 5.35.

Conforme indicado pela Tabela 5.7 é possível constatar que as duas formulações de *cookies* obtiveram valor médio de seus atributos com um bom nível de aceitação, onde observa-se valor superior a 6 (gostei ligeiramente) para todos os atributos avaliados.

Tabela 5.7 – Valores médios da aceitação em relação aos atributos sensoriais avaliados e avaliação média geral.

Cookie	Cor	Textura	Aparência	Sabor	Avaliação Geral
<i>Cookie</i> 50%	6,73 ^a ±1,81	6,18 ^a ±2,05	6,74 ^a ±1,56	7,08 ^a ±1,52	6,68 ^a ±1,74
<i>Cookie</i> 25%	7,03 ^a ±1,82	7,42 ^b ±1,85	7,25 ^a ±1,81	8,08 ^b ±1,23	7,44 ^b ±1,68

Médias com letras iguais na coluna não apresentam diferença estatística entre si ($p > 0,05$).

Os atributos textura e sabor, assim como a avaliação geral, do *cookie* 25% apresentaram médias maiores e com diferença significativa ($p > 0,05$) quando comparado com os mesmos atributos do *cookie* 50%, o que indica uma melhor aceitação sensorial do *cookie* 25%, porém, como ambas as amostras apresentaram valores médios acima de 6, o *cookie* 50% não pode ser considerado um produto com baixa aceitação.

Por apresentar uma quantidade maior de farinha de resíduo de acerola o *cookie* 50% apresentou, segundo os provadores, uma textura menos crocante quando comparada a textura do *cookie* 25%, característica que para um biscoito desse tipo é bem considerável. Este fato está diretamente ligado ao aumento do teor da farinha de resíduo em relação à farinha de trigo, o que é esperado, visto que o glúten e amido presentes na farinha são responsáveis pela textura e firmeza em produtos de confeitaria e panificação (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2008). Também foi observada uma redução do tamanho do *cookie* 50% quando comparado ao *cookie* 25%, fato que também ocorreu no trabalho de Silva *et al.* (2012) onde os autores explicam o fato de que as farinhas de resíduo apresentam menor capacidade fermentativa, em função da massa ser mais pesada.

A partir da análise da Figura 5.34 observa-se que mais de 62,50% dos provadores atribuíram nota igual ou superior a 6 (gostei ligeiramente) para todos os atributos analisados nos dois *cookies* produzidos. É importante ressaltar que esse valor indica que ambos os produtos se encontram dentro da faixa de aceitação, pois segundo Fernandes *et al.* (2009), as porcentagens dos valores hedônicos de 1 a 4 foram denominadas de “% de rejeição”, enquanto que as porcentagens dos valores hedônicos de 6 a 9 foram denominadas de “% de aceitação”; o valor 5 foi considerado como região de indiferença (“nem gostei, nem desgostei”).

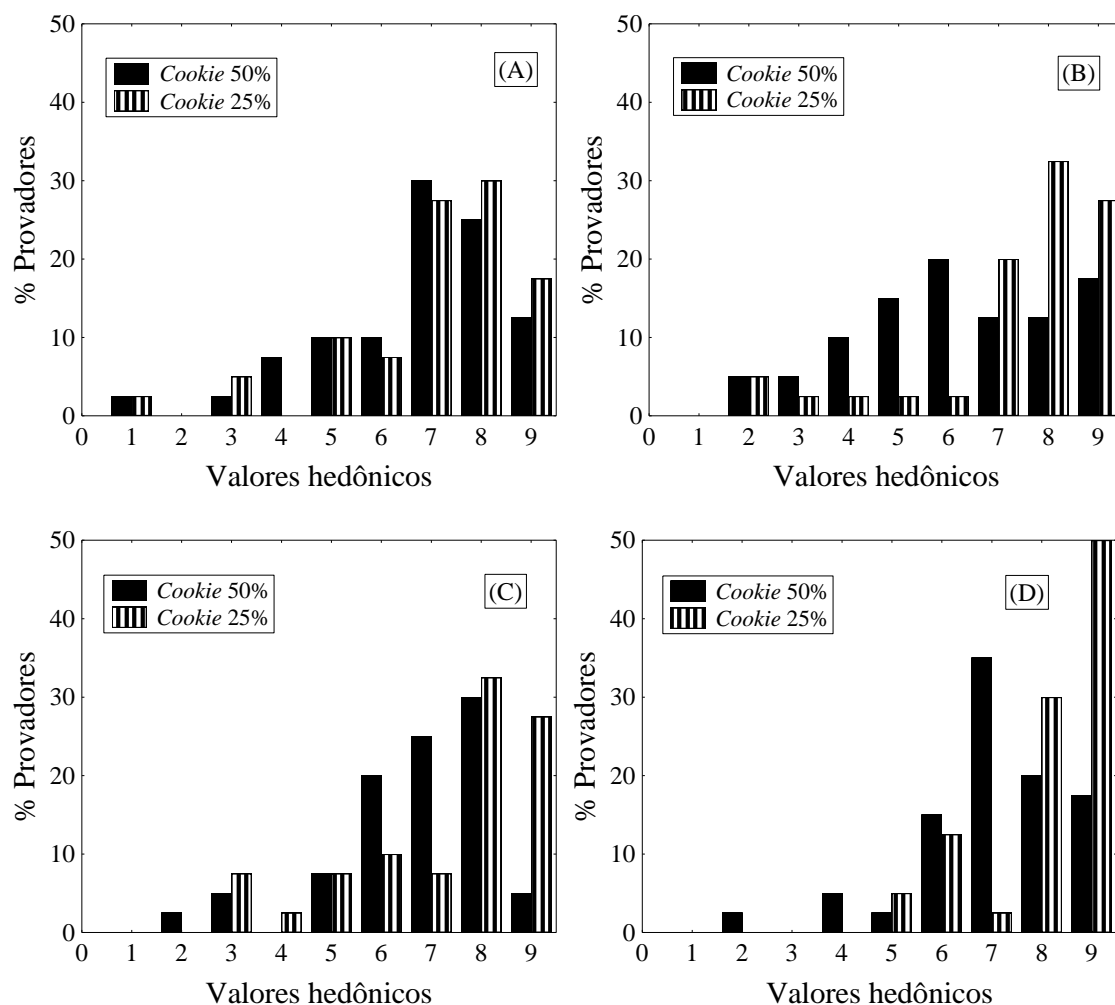


Figura 5.34 – Distribuição percentual dos provadores quanto a aceitabilidade dos *cookies* elaborados com 50% e 25% de farinha de resíduo de acerola para os atributos avaliados: cor (A), textura (B), aparência (C) e sabor (D).

No que diz respeito ao sabor, 50% dos provadores deram nota 9 para o *cookie* 25% enquanto 35% dos provadores deram nota 7 para o *cookie* 50% indicando que o maior teor de farinha impacta significativamente no sabor do produto.

É possível observar também que 45% dos provadores avaliaram a textura com pontuação entre 4 e 6 para o *cookie* 50% e 60% dos provadores avaliaram o *cookie* 25% com pontuação entre 8 e 9. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Silva *et al.* (2012), onde os biscoitos que apresentavam maior teor de farinha de acerola tiveram menor pontuação em textura.

No trabalho de Mauro *et al.* (2010) os *cookies* produzidos utilizando farinha de talos de couve e espinafre obtiveram também bons níveis de aceitação apresentando valor superior a 6 para aceitação global para os *cookies* elaborados, apresentando resultado

satisfatório similar ao encontrado com os *cookies* elaborados com a farinha de resíduo de acerola.

Os resultados obtidos a partir da análise sensorial dos *cookies* demonstraram uma aceitação satisfatória dos produtos obtidos com ambas as proporções de farinha de resíduo de acerola no que diz respeito aos atributos: aroma, textura, cor e sabor. Sendo que a amostra preferida foi a que apresentou 25% de farinha de resíduo seco de acerola em sua composição.

Portanto, neste capítulo foram apresentadas as análises físico-químicas e químicas das amostras *in natura* e secas em um secador de leito fixo em camada espessa.

As variáveis de secagem: velocidade do ar, temperatura do ar e tempo de secagem influenciaram significativamente no teor de compostos bioativos quantificados nas análises físico-químicas desse trabalho. Não houve uma condição de secagem ideal para teores máximos de todos os compostos bioativos avaliados. A melhor condição de secagem, visando a uma umidade final do material baixa, um baixo tempo de secagem acarretando em uma perda menor de energia, resultando em uma atividade microbiana reduzida além de uma consequente vida prateleira do produto elevada; obtida para um teor médio de ácido ascórbico, fenólicos totais e flavonoides totais foi: $V=1,30$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=140$ min.

Nas análises químicas foram identificados os fitoesteróis: β -sitosterol e o estigmasterol que atuam fortemente no combate aos altos níveis de colesterol, além de auxiliar na prevenção e no combate a diversos tipos de cânceres. Além disso, foi identificado o ácido málico que atua como um forte combatente ao estresse oxidativo, bem como auxilia na disposição para atletas e no combate à fibromialgia, e o ômega 6 que atua na prevenção de doenças cardiovasculares e de processos inflamatórios.

Foram identificados também, no resíduo de acerola *in natura* e seco, os açúcares glicose, frutose e sacarose. Estes açúcares podem se destacar como bom indicativo na produção de farinhas, ou qualquer outro produto funcional, pois os mesmos podem dar um bom sabor para o consumo humano. Observou-se, ainda, que não foi encontrado nenhum composto anti-alimentar no material em estudo. Não houve degradação/formação de nenhum composto com a secagem, isso pode ser comprovado pela similaridade dos espectros obtidos antes e após a secagem. Enfim, conclui-se que o resíduo de acerola pode ser considerado uma fonte de compostos bioativos e, consequentemente, um potencial agente no combate a doenças diversas.

Através dos resultados sensoriais há uma indicação de que a utilização de resíduos obtidos da indústria de polpa de frutas na forma de farinha seca se mostra como uma boa alternativa para a aplicação na elaboração de produtos funcionais sem que ocorra perda da qualidade sensorial do produto.

Capítulo 6

Conclusões

A caracterização do resíduo de acerola teve grande importância, pois através dos teores dos compostos bioativos obtidos da quantificação dos mesmos foi observado que o material não deveria ser descartado, mas aproveitado através da secagem para a utilização destes em subprodutos com a finalidade da prevenção de doenças.

A partir da cinética de secagem, conforme esperado, foi verificado que nas condições de maiores velocidades e temperaturas, o equilíbrio foi atingido em um tempo menor. Ressalta-se também que para esses resultados a velocidade teve maior influência nos níveis mínimos na taxa de secagem. Foi obtida uma equação para a constante de cinética de secagem em função da temperatura e da velocidade do ar. Dentre as equações de previsão da cinética de secagem analisadas a que melhor representou os dados experimentais foi a de Overhults.

A utilização de equações descritas na literatura, bem como técnicas estatísticas a partir da análise das medidas de não linearidade e vício de Box, permitiu obter a equação mais adequada para representar os dados de isotermas de equilíbrio. A Equação de Sigma-Copace foi considerada a melhor equação em que se pode garantir a validade das inferências estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados para os dados de dessorção do resíduo de acerola.

No estudo experimental da secagem do resíduo de acerola em camada espessa foi estudada a influência das variáveis: temperatura, velocidade do ar e do tempo de secagem, e suas interações durante o processo de secagem em leito fixo e também na

qualidade do mesmo após a secagem. Foi observado que quando a secagem foi realizada existiram diferenças relevantes de umidade do resíduo de acerola nas posições axiais do leito, sendo que, como esperado, nas condições mínimas das variáveis estudadas as menores umidades foram alcançadas na posição mais próxima da entrada do ar no leito (0,05 m). Nessas condições observou-se a saturação do ar de secagem.

As menores taxas de secagem foram alcançadas para a velocidade superficial do ar de 0,4 m/s, temperatura do ar de 31,7°C, e 230 min de tempo de secagem. As maiores taxas de secagem no intervalo estudado pelo planejamento composto central ortogonal nesse trabalho foram obtidas na velocidade do ar igual a 0,60 m/s, na temperatura do ar de secagem de 80°C, e no tempo de secagem igual a 180 min. A heterogeneidade foi observada no intervalo estudado neste trabalho indo de acordo com a literatura.

Os menores teores de umidade dos experimentos realizados no PCC foram obtidos nas condições de velocidade de 0,6 m/s, temperatura de 80°C e tempo de secagem de 280 min).

A modelagem matemática proposta, baseada no modelo a duas fases, forneceu bons resultados para representar a transferência de calor e massa do processo de secagem do resíduo de acerola, uma vez que os resultados da simulação ficaram próximos aos experimentais sendo verificado um desvio médio de 5,7% para os dados de umidade do resíduo de acerola.

Através da análise das imagens obtidas de microscopia de varredura (MEV) concluiu-se que a secagem favoreceu a formação de poros que possivelmente estavam relacionados à quebra das fibras do material. Observou-se, ainda, que nas imagens obtidas nas posições axiais do leito mais próximas da alimentação de ar a formação de poros foi maior. Houve um efeito maior na formação de poros com o aumento da velocidade do ar de secagem nas posições axiais avaliadas.

O maior teor de ácido ascórbico foi obtido para as amostras coletadas nas posições axiais do leito iguais a 0,05 m ($639,17 \pm 40,24$ mg ácido ascórbico/100 g) e 0,15 m ($674,70 \pm 35,11$ mg ácido ascórbico/100 g) nas mesmas condições experimentais de secagem ($V=0,6$ m/s; $T=80^{\circ}\text{C}$ e $t=280$ min). Enquanto que o maior teor de fenólicos foi de $2845,93 \pm 126,69$ mg de ácido gálico/100 g de amostra na posição axial do leito de 0,15 m e na condição de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=159$ min. Por fim, o maior teor de flavonoides totais obtido do resíduo de acerola seco foi igual a $3,10 \pm 0,18$ mg rutina/100 g na condição de secagem: $V=0,4$ m/s; $T=60^{\circ}\text{C}$ e $t=159$ min, na posição axial de 0,15 m do leito. Concluiu-se, então, que não houve uma única condição de secagem

em que os teores de todos os compostos bioativos analisados neste trabalho foram maiores. No entanto, observou-se que, na temperatura do ar igual a 60°C, os teores de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais obtidos para a amostra seca foram relevantes. Sendo assim, escolheu-se a temperatura de 60°C e, posteriormente, observou-se que a velocidade do ar igual a 1,30 m/s e o tempo de secagem igual a 140 min foram a condição ideal para um teor de umidade final do resíduo de acerola seco homogêneo nas posições axiais do leito amostradas, bem como teores relevantes dos compostos bioativos analisados.

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram de bastante importância para a identificação de outros compostos que são encontrados no resíduo de acerola. Através desta análise foi possível concluir que a secagem não influencia na formação de compostos majoritários, pois os espectros obtidos antes e após a secagem foram bastante similares. Também foi possível identificar os compostos majoritários presentes no resíduo de acerola: β -sitosterol, stigmasterol e ácido málico que auxiliam no combate e na prevenção de doenças crônicas como o câncer, doenças cardiovasculares, fibromialgia e, até mesmo, no combate ao aumento do colesterol.

A produção de *cookies* (50% e 25%) à base de farinha de resíduo de acerola seco foi bastante positiva, pois através da análise sensorial conclui-se que os produtos tiveram 95% de aceitação. Ambos foram avaliados com notas superiores a 6, porém, o *cookie* 25% foi o que obteve uma maior aceitabilidade. Através dos resultados sensoriais há uma indicação de que a utilização de resíduos obtidos da indústria de polpa de frutas na forma de farinha seca se mostra como uma boa alternativa para a aplicação na elaboração de produtos funcionais sem que ocorra perda da qualidade sensorial do produto, visto que, além de não promover alterações desagradáveis no sabor, essa matéria-prima apresentou várias funcionalidades comprovando, assim, que esse material não deve ser descartado.

Portanto, esse estudo teve fundamental importância para o processo de secagem de resíduo de acerola, pois se observou que o mesmo, que atualmente é um rejeito das indústrias de processamento de frutas, tem alto potencial antioxidante e pode auxiliar através da utilização do resíduo de acerola seco em produtos (geleias, biscoitos e farinhas) para serem inseridos na dieta alimentar dos seres humanos, auxiliando de forma positiva no metabolismo e prevenindo doenças diversas.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Diante do crescimento da área de aproveitamento de resíduos sólidos e, principalmente, de resíduos oriundos da indústria de processamento de frutas esse trabalho tem possíveis continuidades em vários segmentos:

I) Realizar a secagem de outros resíduos sólidos oriundos do processamento de frutas em leito fixo para, assim, comprovar a metodologia utilizada nesse trabalho e contribuir com essa importante ferramenta para o aproveitamento de resíduos sólidos;

II) Utilizar outras técnicas de secagem juntamente com o secador de leito fixo caracterizando secadores híbridos para uma possível diminuição do tempo de secagem ou obtenção de altos teores de compostos bioativos;

III) Realizar técnicas de pré-tratamento do material a ser seco para avaliar, assim, o impacto causado na secagem em leito fixo, bem como nos teores finais dos compostos bioativos nas amostras secas;

IV) Quantificar os compostos bioativos através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, contribuindo com uma técnica mais refinada de análise que pode atingir uma maior quantidade de compostos identificados;

V) Realizar o estudo da secagem do resíduo de acerola em leito fixo mediante a aplicação das Técnicas de Fluidodinâmica Computacional.

Referências Bibliográficas

- ABRAHAM, G. E.; FLECHAS J. D. Management of fibromyalgia: Rationale for the use of magnesium and malic acid. **J Nutrit Med**, v. 3. p. 49-59, 1992.
- ABUD, A. K. S.; NARAIN, N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de frutas em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Brazilian Journal of food technology**, v. 12, n. 4, p. 257-265, 2009.
- ADITIVOS & INGREDIENTES. **Farinhas**. Editora Insumos, n 57. 2008. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/98.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2015
- AGOSTINI-COSTA, T. S.; ABREU, L N.; ROSSETTI, A. G. Efeito do congelamento e do tempo de estocagem de polpa de acerola sobre o teor de carotenoides, **Revista Brasileira de Fruticultura**, vol. 25, 2003.
- AJILA, C. M.; BHAT, S. G.; PRASADA RAO, U. J. S. Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. **Food Chemistry**, v. 102, p. 1006–1011, 2007.
- ALMEIDA, C. A.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C.; SILVA, F. L. H. Avaliação da cinética de secagem em frutos de acerola, **Revista de biologia e ciencias da terra**, vol. 6. 2006.
- AMARAL, F. M. **Uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C na análise de uvas e vinhos brasileiros**. 2005. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – AACC. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists**. 9. ed. Saint Paul: AACC, 1995. v. 1. paginação irregular.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- AOAC. **Official Methods of Analysis**. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, 1995.

- ARAÚJO, E. F.; CORRÊA, P. C.; SILVA, R. F. Comparação de modelos matemáticos para descrição das curvas de dessecção de sementes de milho doce. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 36, n. 7, p. 991-995, 2001.
- ARAÚJO, E. L.; SILVA, M. M.; DANTAS, A. P. ; MUSSER, R. S. Índice de pegamento em mudas enxertadas de aceroleira (*Malpighia glabra*), em duas épocas e duas idades do porta enxerto. In: Congresso brasileiro de fruticultura. **Anais...** Salvador, BA. Salvador, BA: SBF. v. 1, p. 66-67, 1994.
- ARAÚJO, M. E. R.; ALMEIDA, F. A. C.; GOUVEIA J. P. G. de; SILVA, M. M. Atividade de água em goiaba (*Psidium guajava* L.). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 30. **Anais...** Foz do Iguaçu, Sociedade Brasileira de Engenharia Agrícola. 2001.
- ARRUDA, E. B. **Comparação do desempenho do secador roto-fluidizado com o secador rotativo convencional: secagem de fertilizantes.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.
- ATOUI, A. K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G.; KEFALAS, P. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. **Food Chemistry**, v. 89, n. 1, p. 27-36, 2005.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; DAIRO, U. O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, v. 83, n. 4, p. 423-431, 2002.
- AWAD, A. B. In vitro and in vivo (SCID mice) effect of phytosterols on the growth and dissemination of human prostate cancer PC-3 cells. **European Journal of cancer Prevention**, v. 10, n. 6, p. 507-513, 2001.
- AZEREDO, H. M. C. de. **Fundamentos de estabilidade de alimentos.** Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, p. 195, 2004.
- BAÑULS, C. Evaluation of cardiovascular and oxidative stress parameters in hypercholesterolemic subjects on a standard healthy diet including low-fat milk enriched with plant sterols. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 21, n. 9, p. 881-886, 2010.
- BARNES, J.; ANDERSON, L. A.; PHILLIPSON, J. D. St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): a review of its chemistry, pharmacology and clinical properties. **J Pharm Pharmacol**. v. 53, n. 5, p. 583-600, 2001.

- BARRETT, S. Self-enforcing international environmental agreements. **Oxford Economic Papers**, v. 46, p. 878-894, 1994.
- BARROZO, M. A. S. **Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamento**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. da. **Tópicos especiais em sistemas particulados**. São Carlos: UFSCar, p.119-159, 1998.
- BASTOS, D. H. M.; ROGERO, ARÊAS, J. A. G. Mecanismos de ação de compostos bioativos dos alimentos no contexto de processos inflamatórios relacionados à obesidade. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 5, n. 53, p. 646-656, 2009.
- BATES, D. M.; WATTS, D. G. Parameter transformations for improved approximate confidence regions in nonlinear least squares. **The Annals of Statistics**, v.9, p.1152- 1167, 1980.
- BATISTA, J.L.; COSTA, N. P.; NEGREIROS, J. Teste de preferência do pulgão *Aphis citricidus* Kirk., 1907 (Homoptera: Aphididae) em folhas de citrus e acerola. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. **Anais...** Salvador, BA: SBF, 1994. v. 1, p. 59-60, 1994.
- BATISTA, M. M.; MUGUET, F. A. S.; BELTRÃO, B. R. R. Comportamento da aceroleira na Paraíba. In: Congresso brasileiro de fruticultura. **Anais...** Fortaleza, CE: SBF/BNB, 1991. p. 26-32, 1989.
- BEALE, E. M. L. Confidence regions in nonlinear estimation. *Journal of Royal Statistical Society, B*, v.22, p.41-76, 1960. BELING, R. R. Anuário Brasileiro de Fruticultura. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz. **Biotechnology Progress** 2(3), p. 109-119, 2005.
- BELTON, P. S., DELGADILLO, I., HELMES, E., NICHOLSON, J. K., SPRAUL, M. Use of high-field ¹H NMR spectroscopy for the analysis of liquid food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n., p. 1483 - 1487, 1996.
- BOBBIO, F. O. BOBBIO, P. A. **Introdução a química de alimentos**, 2. Ed. São Paulo,

1995.

- BORGES, P. A. P. **Modelagem dos processos envolvidos nos sistemas de secagem e armazenamento de grãos**. Tese de Doutorado em Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. p. 112, 2002.
- BORTOLOTTI, C. T. **Estudo experimental da fluidodinâmica de uma mistura de resíduo de acerola e soja em leito de jorro**. Dissertação de mestrado. UFU, Uberlândia, 2012.
- BOX, M. J. Bias in nonlinear estimation. **Journal of the Royal Statistical Society, B**, v. 33, p. 171-201, 1971.
- BRAFORD, G. P.; AWAD, B. A. Atif. Phytosterols as anticancer compounds. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 51, n. 2, p. 161-170, 2007.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 01, de 7 de janeiro de 2000. Aprova padrões de identidade e qualidade para polpas de frutas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, seção 1, p.54, 2000.
- BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. **Nutritional Rev.** v. 56, p. 317-333, 1998.
- BREDA, M. C. **Fitoesteróis e os benefícios na prevenção de doenças: uma revisão**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- BROOKER, D. B., BAKKER-ARKEMA, F. W. & Hall, C. W.. **Drying Cereal Grains**, Westport, CT, USA, 1974.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York. AVI Book, 1992. 450 p.
- BRUFAU, G.; CANELA, A. M.; RAFECAS, M. Phytosterols: physiologic and metabolic aspects related to cholesterol-lowering properties. **Nutrition Research**. v. 28, n. 4, p. 217-225, 2008.
- BUENO, S. M.; GRACIANO, R. A. S.; FERNANDES, E. C. B.; GARCIA-CRUZ, C. H. Avaliação da qualidade de Polpas de Frutas Congeladas. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 62, n. 2, p. 121-126, 2002.
- BUTTERFIELD, D. A.; CASTEGNA, A.; POCERNICH, C. B.; DRAKE, J.; SCAPAGNINIB, G.; CALABRESEC, V. Nutritional approaches to combat oxidative stress in Alzheimer's disease. **Journal Nutritional Biochemistry**, v. 13, p. 444-461, 2002.

- CALADO, V. M. A. **Secagem de cereais em leito fixo e fluxos cruzados**. 1993. 176p.
Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.
- CALADO, V. M. A.; BISCAIA JR, E. C. Modelagem e simulação de secadores de grãos em leito fixo. In: XX Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados, 2. **Anais...** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, p. 381 – 392, 1992.
- CALÇADA, L. A. Modelagem e simulação de secadores em leito fixo, In: XXI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2. **Anais...** Ouro Preto: Universidade Federal de Minas Gerais, p. 384 – 394, 1993.
- CAMARGO, M. J. **Estudo químico de plantas do cerrado: ocotea lancifolia (schott) mez – lauraceae**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. p. 227, 2011.
- CAMPOS, D. A. **Efeito gastroprotetor da 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetil-[2'',3'':7,8]-cromenoflavona isolada de Lonchocarpus araripensis Benth em camundongos e possíveis mecanismos**. Dissertação de Mestrado – Fortaleza – CE, Universidade Federal do Ceará, p. 131, 2008.
- CAMPOS, F. M.; MARTINO, H. S. D.; SABARENSE, C. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Estabilidade de compostos antioxidantes em hortaliças processadas: uma revisão. **Alim. Nutri.** v. 19, n. 4, p. 481-490. 2008.
- CATANEO, C. B.; CALIARI, V.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Atividade antioxidante e conteúdo fenólico do resíduo agroindustrial da produção de vinho. **Anais...** Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 29, n. 1, p. 93-102, 2008.
- CAVARIANI, C.; SILVA, W. R.; MIRANDA, L. C.; NAKAGAWA, J.; BELGIORNO, D. C. Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo do ar. II – Andamento físico. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, DF, v.21, n. 1, p. 7-17, 1999.
- CHANG, C. H., LIN, H. Y., CHANG, C. Y. & LIU, Y. C. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot- air- dried tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 478–485, 2006.
- CHAUGHULE, R.S., MALI, P.C., PATIL, R.S., JOSHI, G.D., LO, Y.M. Magnetic resonance spectroscopy study of sapota fruits at various growth stages. **Innovation Food Science & Emerging Technologies**, v.3, p. 185 – 190, 2002.

- CHEN, C. S.; CLAYTON, J. T. The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials. **Transaction of the ASAE**, v. 14, n. 5, p. 927-929, 1971.
- CHIRIFE, J.; RESNIK, S. L. Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 49, p.1486-1488, 1984.
- CHISM, G. W. & HAARD, N. F. Characteristics of edible plant tissues. **Food Chemistry**. p. 943– 1011. New York: Marcel Dekker, Inc, 1996.
- CHUNG, D. S.; PFOST, H. B. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Part II. **Transaction of the ASAE**, v. 10, n. 4, p. 549-551, 1967, 1967.
- CLIFTON, P.. Plant sterol and stanols – comparison and contrasts. Sterols versus stanols in cholesterol-lowering: is there a difference? **Atherosclerosis Supplements**. v. 3, n. 3, p. 5-9, 2002.
- COLLA, L. M.; MORAES, F. P. Alimentos funcionais e nutraceuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**. v. 3(2), p. 109-122, 2006.
- CORRÊA, C. F. **Secagem de sementes de arroz (Oryza sativa L.) em silo secador com distribuição radial de ar**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, p. 85, 1981.
- CORRÊA, P. C.; MARTINS, D. S. R.; MELO, E. C. **Umigrãos: Programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas**; Viçosa, MG, Centreinar - UFV, p. 10, 1995.
- CORREIA, R. T. P. Production of phenolic antioxidants by the solid-state bioconversion pineapple waste mixed with soy flour using *Rhizopus oryzae*. **Process Biochemistry**, v.39, p.2167-2172, 2004.
- COSTA, D. M. **Estudo da secagem infravermelho de sementes de girassol**. Dissertação de mestrado. Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010.
- COURTOIS, F. **Dynamic modelling of drying to improve processing quality of corn**. ENSIA, Massy, France. 1991.103p.
- DANI, C.; OLIBONI, L. S.; AGOSTINI, F.; FUNCHAL, C.; SERAFINI, L.; HENRIQUES, J. A.; SALVADOR, M. Phenolic content of grapevine leaves (*Vitis*

- labrusca var. Bordo) and its neuroprotective effect against peroxide damage. **Toxicol Vitro**, v. 24, p. 148-153, 2010.
- DE VRIES, J. H.; JANSEEN, P. L.; HOLLMAN, P. C.; VAN STAVEREN, W. A.; KATAN, M. B. Consumption of quercetin and kaempferol in free living subjects eating a variety of diets. **Cancer Left**, v. 114, p. 141-144, 1997.
- DEGASPARI, C. H.; WASZCZYNSKY, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.
- DEMAJORIVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades. **Revista de Adm. De Empresas**, v. 35, n. 3, p. 88-93, 1995.
- DI SCALA, K.; CRAPISTE, G., Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. **LWT**, v. 41, p.789-795, 2008.
- DIAZ, M. N., FREI, B., VITA, J. E., KEANEY, J. F. Antioxidants and atherosclerotic heart disease. **Journal of Medicine and Nutrition England**, v. 337, p. 408–416, 1997.
- DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para medida da atividade de água. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Engenharia Química. São Paulo SP. 2000.**
- DORTA, E., LOBO, M. G. & GONZALEZ, M. Using drying treatments to stabilise mango peel and seed: effect on antioxidant activity. **LWT**, v. 45, p.261–268, 2012.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. **Adubando para alta produtividade e qualidade, fruteiras tropicais do Brasil**. Embrapa Agroindustrial tropical, Fortaleza, CE, 2009.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: polpa e suco de frutas/ Embrapa Agroindústria de Alimentos**, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 123. 2003.
- ESTECHE, C. A invisibilidade que brota no lixo. **Rede Sul de notícias**, 2008.
- FALLER, A. L. K.; FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 43, n. 2, p. 211-218, 2009.
- FAO/OMS. **Human Vitamin and Mineral Requirements**. In: Report 7th Joint FAO/OMS Expert Consultation. Bangkok, Tailândia, 2001.

- FELDMANN, K. A. Cytochrome P450s as genes for crop improvement. *Curr Opin Plant Biol.* v. 4, p. 162-167, 2001.
- FERNANDES, A. G.; SOUSA, P. H. M.; MAIA, G. A.; SILVA, D. S.; SANTOS, S. M. L. Avaliação sensorial de bebidas de goiaba adoçadas com diferentes agentes adoçantes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2009.
- FERRETTI, G. Effect of phytosterols on copper lipid peroxidation of human low-density lipoproteins. *Nutrition*, v. 26, n. 3, p. 296-304, 2010.
- FREIRE, F. C. O.; CARDOSO, J. E.; CAVALCANTE, M. J. B. Doenças da acerola (*Malpighia glabra* L.) no Brasil. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. *Anais...* 1994, Salvador, BA. SBF, v. 1, p. 57, 1994.
- FUCHS F. D., WANNMACHER L. **Farmacologia Clínica: Fundamentos da Terapêutica Racional**. 4a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 2010.
- GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações**. São Paulo: Nobel, p. 512, 2008.
- GAYET, J. P. **Acerola**. Soluções fruta a fruta. v. 1, n. 2, p. 5-10, 1995.
- GIL, A. M., DUARTE, I. F., DELGADILLO, I., COLQUHOUN, I. J., CASUSCELLI H. E., SPRAUL, M. Study of composition changes of mango during ripening by use of nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n., p. 1524 - 1536, 2000.
- GLADDEN, F. L. Nuclear magnetic resonance in chemical engineering: Principles and applications. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 20, p. 3339 - 3408, 1994.
- GONZAGA NETO, L. ; AMARAL, M. G.; SAURESSING, M. E. Propagação vegetativa em aceroleira. II-Produção da muda em telado. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. *Anais...* Salvador, BA: SBF, 1994. v. 1, p. 72, 1994.
- GORINSTEIN, S., ZACHWIEJA, Z., FOLTA, M., BARTON, H., PIOTROWICZ, J., ZEMSER, M., WEISZ, M., TRAKHTENBERG, S., MARTIN-BELLOSO, O. Comparative contents of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, p. 952-957, 2001.
- GOULART, M. O. F.; SANT'ANA, A. E. G.; LIMA, R. A.; CAVALCANTE S. H.; CARVALHO, M. G.; BRAZ FILHO, R. *Quim. Nova*, v. 16, n. 95 1993.

- GOUVEIA, J. P. G., FERNANDEZ, F. R., MURR, F. E. X., PRADO, M. E. T. Ginger desorption rate. Inter-American Drying Conference, **Anais...** São Paulo, Proceedings, p. 26, 1997.
- GRANT, W. D. Life at low water activity. Philosophical Transactions of the Royal Society – **B: Biological Sciences**, London, GB, v. 359, p. 1249-1267, 2004.
- GUIMARÃES, D. S. **Desenvolvimento de módulo computacional para a secagem estacionária de sementes**. 2005. 155 p. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2005.
- GUTTMAN, I.; MEETER, D. A. On the use of measures of non-linearity. **Technometrics**, v.7, p.623-637, 1965.
- HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LOLIGER, J.; AROUMA, O. I. The Characterization of Antioxidants. **Food and Chemical Toxicology**, v. 7, n. 33, p. 601-617, 1995.
- HART, D. J.; SCOTT, K. J. Development and evaluation of a HPLC method for the analysis of carotenoids in foods and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. **Food Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 101-111, 1995.
- HENDERSON, J. M. & HENDERSON, S. M. A computational procedure for deep-bed drying analysis. **Journal of Agricultural Engineering Research**, 13, 87-95, 1968.
- HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture content. **Agricultural Engineering**. v. 33, n. 2, p. 29-31, 1952.
- HERRMANN, K. Flavonoids and flavones in food plants: a review. **J. Food Technol.**, v. 1, p. 433-448, 1976.
- HOLLMAN, P. C. H.; KATAN, M. B. Dietary flavonoids: intake health effects and bioavailability. **Food Chemistry Toxicology**, v. 37, n. 9-10, p. 937-942, 1999.
- HRAZDINA, G.; BORZEL, A. J.; ROBINSON, W. B. Studies on the stability of the anthocyanidin-3,5-diglucosides. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 21, p. 201-204, 1970.
- HURRELL, R. F. Influence of vegetable protein sources on trace element and mineral bioavailability. **J Nutr.** v. 133, n. 9, 2003.

- IBAÑEZ, E., CIFUENTES, A. New analytical techniques in food science. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 41(6), p. 413 – 450, 2001.
- IBRAF. Produção de frutas no Brasil.
- ISHIMOTO, E. Y.; FERRARI, C. K. B.; BASTOS, D. H. M.; TORRES, E. A. F. S. in vitro antioxidante activity of Brazilian wines and grapes juices. **J Wine Res.** v. 17, n. 2, p. 107-115, 2006.
- ISOLA, A. D., *et al.* **Agronegócio: Balanço 2013**. Perspectivas 2014. Confederação da Agricultura e Pecuária no Brasil. 2014.
- JACKSON, R. Chemical Constituents of grapes. In: WINE science: principles and applications. **London: Academic Press**, p. 178-219, 1994.
- JANIKUES, A. G. P. R.; LEAL, V. O.; MOREIRA, N. X.; SILVA, A. A. M.; MAFRA, D. Compostos fenólicos e DRC. **Nutrire: Rev. Soc. Bras. Alim. Nutr. J. Brazilian Soc. Food Nutr.**, São Paulo, SP, v. 38, n. 3, p. 322-337, 2013.
- KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Moisture sorption isotherms of red chillies. **Biosystems Engineering**, v. 88, n. 1, p. 95-104, 2004.
- KANDASWAMI, C.; MIDDLETON, E. JR. Free radical scavenging and antioxidant activity of plants flavonoids. **Adv. Exp. Med. Biol.**, New York, v. 366, p. 351-376, 1994.
- KIM, J-D., LIU, L., GUO, W. AND MEYDANE, M. Chemical structure of flavonols in relation to modulation of angiogenesis and immune-endotelial cell adhesion. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 17, p. 165-176, 2006.
- LABUZA, T. P. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use. Minneapolis, **American Association of Cereal Chemists**, 1984.
- LABUZA, T. P. **Standard procedure for isotherm determination**. Cereal Foods World, v. 28, n. 4, p.258, 1983.
- LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 167-198, 2003.

- LEDO, A. S.; MEDEIROS, J. A. Propagação vegetativa por estaquia de acerola (*Malpighia glabra*) em Rio Branco-Acre. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. **Anais...** Salvador, BA: SBF, v. 1, p. 73-74, 1994.
- LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials. **Indian Chemical Engineer**, v.13, p. 427, 1921.
- LOUSADA JÚNIOR, J. E.; COSTA, J. M. C.; Neiva, J. N. M.; Norberto Mário Rodriguez, M. N. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, v.37, n.1, p. 70-76, 2006.
- MAIER, M. E. Natural Product Reports, v. 26, p. 1105-1124. 2009.
- MALACRIDA, C. R.; DA MOTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. v. 25, n. 44, p. 659-664, 2005.
- MAMEDE, M. E. O.; PASTORE, G. M. Compostos fenólicos do vinho: Estrutura e ação antioxidante. **B. Ceppa**, v. 22, n. 2, 2004.
- MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **American J. of Clinical Nut.**, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004.
- MANNARINO, E. Effects of phytosterol-enriched dairy product on lipids, sterols and 8-isoprostane in hypercholesterolemic patients: a multicenter Italian study. **Nutrition, Metabolism & Cardiovascular diseases**, v. 19, n. 2, p. 84-90, 2009.
- MARQUES, T. R. **Aproveitamento tecnológico de resíduos de acerola: farinhas e barras de cereais**. Dissertação de mestrado, UFLA, Lavras, 2013.
- MARQUES, T. R.; CORREA, A. D.; LINO, J. B. R.; ABREU, C. M. P.; SIMAO, A. A. Chemical constituents and technological functional properties of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) waste flour. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 526-531, 2013.
- MARTINS, C. R.; FARIAS, R. M. Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v.9, n.1, p.83-93, 2002.
- MATSUURA, F. C. A. U. et al. Avaliações físico-químicas em frutos de diferentes genótipos de acerola (*Malpighia punicifolia* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 3, p. 602-606, 2001.

- MAURO, A. K.; SILVA V. L. M.; FREITAS M. C. J. Caracterização física, química e sensorial de cookies confeccionados com Farinha de Talo de Couve (FTC) e Farinha de Talo de Espinafre (FTE) ricas em fibra alimentar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 719-728, 2010.
- MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum, Maringá**, v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002.
- MBAVENG, A., *et al.* Antimicrobial activity of the crude extracts and five flavonoids from the twigs of *Dorsteniabarberi* (Moraceae). **Journal of Ethnopharmacology**, v.116, n. 3, p. 483-489, 2008.
- McEVOY G. AHFS Drug Information. Bethesda, Maryland, USA: **American Society of HealthSystem Pharmacists**; 2011.
- McMINN, W. A. M, MAGEE, T . R. A. “Principles, methods and applications of the convective drying of foodstuffs”, **Trans IchemE**, v. 77, Part C, pp. 175-193, 1999.
- MEDEIROS, M. D. F.; ALSINA, O. L. S.; ROCHA, S. C.; JERÔNIMO, C. E. M.; MATA, A. M. L.; MEDEIROS, U. K. L.; FURTUNATO, A. A. Escoabilidade de leitos de partículas inertes com popa de frutas tropicais. Efeitos na secagem em leite de jorro. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.** v. 5, n. 3, 2001.
- MOREIRA, G. E. G.; COSTA, M. G. M.; SOUZA, A. C. R.; BRITO, E. S.; MEDEIROS, M. F. D.; AZEREDO, H. M. C. Physical properties of spray dried acerola pomace as affected by temperature and drying aids. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 641-645, 2009.
- MOREIRA, M. F. P. **Secagem de gel Agar**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 104, 2000.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; VÁZQUEZ, M. J.; CAMEÁN, P. Sorption isotherms of turnip top leaves and stems in the temperature range from 298 to 328 K. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 193-199, 2005.
- MOURA, R. S. F., ALMEIDA, F. A. C.; GOUVEIA, J.P.G. de, SILVA, M. M. da.; FIGUEIRÊDO NETO, A. Efeito da temperatura e da velocidade do ar na secagem de caju. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 30, **Anais...** Pelotas. Cd Rom. 2001.

- MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2. ed. **New York: John Wiley and Sons, Inc.** p. 798, 2002.
- NIJVELDT, R. J. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potencial applications. **American Journal Clinical Nutricional**, v. 74, n. 4, p. 418-425, 2001.
- NÓBREGA, E. M. M. A. **Secagem do resíduo de acerola (*Malpighia emarginata* DC.): Estudo do processo e avaliação do impacto sobre o produto final.** Dissertação de mestrado. UFRN. Natal, RN, 2012.
- OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 87-133, 2002.
- OLIVEIRA JÚNIOR., A. B. **Estudo da transferência de calor e massa no processo de secagem em leite vibro-fluidizado.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, p. 202, 2003.
- OLIVEIRA, A. C. Total phenolic content and free radical scavenging activities of methanolic extract powders of tropical fruit residues. **Food Chemistry**, v. 115, p. 469-475, 2009a.
- OLIVEIRA, D. B.; *et al.* Extrato dos frutos de *Cereus Fernambucensis*: Atividade Antioxidante e Inibição da Produção de Óxido Nítrico (NO) por Macrófagos. **Inter Science place**, ano 2 , n. 07, 2009.
- OLIVEIRA, J. R. P.; FILHO, W. S. S. Situação da cultura da acerola no Brasil e ações da Embrapa Mandioca e Fruticultura em recursos genéticos e melhoramento. In: Simpósio de Recursos Genéticos e Melhoramento de Plantas para o Nordeste do Brasil. **Anais...** Petrolina, PE, 1998.
- OLIVEIRA, L. S. Aula 4 de Cinética de Secagem. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- OLIVEIRA, M. E. B.; FEITOSA, T.; BASTOS, M. S. R.; FREITAS, M. L.; MORAIS, A. S.; CEPPA , B. **Qualidade de polpas congeladas de frutas, fabricadas e comercializadas nos estados do Ceará e Rio Grande do Norte**, Curitiba, v. 16, n. 1, 1998a.

- OSBORN, G. S.; WHITE, G. M.; SULAIMAN, A. H.; WELTON, L. R. Predicting equilibrium moisture proportions of soybeans. **Transaction of the ASAE**, v. 32, n. 6, p. 2109-2113, 1989.
- OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III Isotherm. **Journal of Chemical Industry**, n. 65, p. 419-421, 1946.
- OVERHULTS, D. G.; WHITE, G. M.; HAMILTON, H. E.; ROSS, I. J. Drying soybeans with heated air, **Transactions of the ASAE**, v. 16, p. 112-113, 1973.
- OZGUR, M., OZCAN, T., AKPINAR-BAYIZIT, A. & YILMAZ-ERSAN, L. Functional compounds and antioxidant properties of dried green and red peppers. **African Journal of Agricultural Research**, 6, 5638–5644, 2011.
- PAGE, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin-layer. **Purdue University**, West Lafayette, IN, USA, 1949.
- PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. **Conceitos de Processo e Equipamentos de Secagem**. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- PARRY J. L. Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: a review. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.32, p. 1-29, 1985.
- PASTORE, N. S.; HASAN, S. L.; ZEMPULKI, D. A. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus Niger*: Avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 149-159, 2011.
- PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. O. Utilização de Resíduos Agro-Industriais em Processos Biotecnológicos como Perspectiva de Redução do Impacto Ambiental. **J. Tech. Manag. Innov.** v. 02, p. 118-127, 2007.
- PERAZZINI, H. **Secagem de resíduos cítricos em secador rotativo**. Dissertação de mestrado. UFSCar, São Carlos, 2011.
- PEREIRA, F. M.; CARVALHO, C. A.; NACHTIGAL, J. C. Século XXI: Nova cultivar de goiabeira de dupla finalidade. **Revista Brasileira de fruticultura**, v. 25, p. 498-500, 2003.
- PEREIRA, V. R. **Ácido ascórbico – características, mecanismos de atuação e aplicações na indústria de alimentos**. Trabalho acadêmico apresentado ao curso de Bacharelado em Química de Alimentos. UFPel. Pelotas, 2008.

- PESKE, S. T.; VILLELA F. Secagem de sementes. In: PESKE, S. T.; ROSENTHAL, M.; ROTA, G. R. M. **Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos**. Pelotas: UFPel, 470 p. 2003.
- PESKE, S. T.; VILLELA F. Secagem de sementes. In: PESKE, S. T.; PESKE, S. T.; BAUDET, L. M. **Considerações sobre secagem de sementes**. Viçosa, MG. CENTREINAR, p. 19, 1980.
- PODSEDEK, A. Natural antioxidant and antioxidant capacity of Brassica vegetables: a review. **LWT: Food Science and Technology**, v. 40 (1), p. 1–11, 2007.
- PODSEDEK, A. Natural antioxidants and antioxidant capacity of brassica vegetables: A review. **LWT: Journal of Food Composition and Analysis**, v. 40, p. 1-11, 2007.
- PRADO, M. M. **Secagem de sementes de mamão papaya**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 108, 1999.
- RAFFO, A., GIANFERRI, R., BARBIERI R., BROSIO, E. Ripening of banana fruit monitored by water relaxation and diffusion ^1H -NMR measurements. **Food Chemistry**, v. 89 (1), p. 149 – 158, 2004.
- RAHMAN, M. D. S. Hand Book of Food Properties. **CRC Press**, New York, 1995.
- RANGEL, M. A. S.; ZIMMER, G. J.; VILLELA, F. A. Secagem estacionária de sementes de arroz com ar ambiente. **Revista Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, n.10, p. 1081-1090, 1997.
- RATKOWSKY, D. A. Nonlinear regression models. New York, **Marcel Dekker**, Inc. 1983.
- REINER, Z. Combined therapy in the treatment of dyslipidemia. **Fundamental & Clinical Pharmacology**, v. 24. N. 1, p. 19-28, 2010.
- RICE-EVANS, C.; NICOLAS, J.; MILLER, J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radic. Biol. Med.**, v. 20, p. 933-956, 1996.
- ROBERTSON, G. L. Food quality and indices of failure. In: ROBERTSON, G. L. (Ed.). Food packaging and shelf life: a practical guide. Boca Raton: CRC, p. 17-30, 2009.
- ROSENTHAL, M.; ROTA, G. R. M. **Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos**. Pelotas: UFPel, p. 470, 2003.

- RUDKOWSKA, I. **Plant sterols and stanols for healthy ageing**. *Maturitas*, v. 66, n. 2, p. 158-162, 2010.
- RUSSELL, I. J.; MICHALEK, J. E.; FLECHAS, J. D.; ABRAHAM, G. E. Treatment of fibromyalgia syndrome with super malic: a randomized, double blind, placebo controlled, crossover pilot study. *J rheumatol*. v. 5, n. 22, p. 953-958, 1995
- RUTLEDGE, D. N. Characterization of water in agro-food products by time domain-NMR. *Food Control*, v. 12, n., p. 437 - 445, 2001.
- SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B., FILHO, A. B. M., 1999. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. **Revista Nutrição**, Campinas-SP, 1999.
- SANTANA, M. F. S. **Caracterização físico-química de fibra alimentar de laranja e maracujá**. Tese (Doutorado em engenharia de Alimentos) – Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade estadual de campinas, p. 168, 2005.
- SANTANA, M. F. S; SILVA, I. C. **Elaboração de Biscoitos com Resíduo da Extração de Suco de Caju /Embrapa Agroindústria de Alimentos, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - Belém**: Embrapa Comunicado técnico 214, 2008.
- SANTOS, M. N. G.; SANTOS, A. M. P. Caracterização da acerola no Estado de Sergipe. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. **Anais...** 1994, Salvador, BA. SBF, v. 1, p. 93, 1994.
- SARTORI, D. J. M. **Transferência de calor em leito deslizante**. 1986. 95p. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1986.
- SCHEELE, C. W. **On the Acid of Fruits and Berries**, Kongl. Vetenskaps Academiens Nya Handlingar., 1785, 6, 17-27 (In Swedish). An English translation may be found in L. Dobbins, Ed., The Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele, Bell and Sons: London, p. 267-275, 1931.
- SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WHANASUNDARA, P. D. Phenolic Antioxidants CRC. **Critical Reviews and Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.32, n.1, p. 67 - 103, 1992.
- SILVA, D. I. S.; NOGUEIRA, G. D. R.; DUZZIONI, A. G. Changes of antioxidante constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during process. **Industrial Crops and Products SD**. p. 557-562, 2013.

- SILVA, I. F. B.; SOUSA, B. A. A.; BESERRA, A., SILVA; W. A., MEDEIROS; G. C. A. Elaboração de biscoitos tipo cookies com farinha de resíduos do processamento de polpa de acerola. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia UEPB(2012). **Anais...** v. 1, N. 1, 2012.
- SILVA, J. S.; CORRÊA, P. C. Estrutura, composição e propriedades dos grãos. In: SILVA, J. S. **Secagem e armazenamento de produtos agrícolas**. Viçosa: Editora Aprenda Fácil, p.21-37, 2000.
- SILVA, L. C. Secagem de grãos. disponível em www.unioeste.br/agais/secagem. Acessado em 22/01/2014a.
- SILVA, M. T.; OLIVEIRA, J. S.; JALES, K. A. Avaliação da qualidade físico-química de polpas de frutas congeladas comercializadas no interior do Ceará. **Anais...** in: V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica (CONNEPI 2010), Maceió – AL, 2010.
- SILVA, P. B. **Secagem de resíduos de frutas em secador roto-aerado**. Dissertação de mestrado. UFU. Uberlândia, MG. 2014.
- SILVÉRIO, B. C. **Estudos Fluidodinâmicos e de Secagem de Fertilizantes em Diferentes Tipos de Secadores Roto-aerados**, Tese de Doutorado, UFU, Uberlândia/MG, 2012.
- SIMAL, S., FEMENÍA, A., LLULL, P., ROSSELLÓ, C. “Dehydration of Aloe vera: simulation of drying curves and evaluation of functional properties”, **Journal of Food Engineering**, vol. 43, p. 109-114, 2000.
- SINGLETON, V. L.; Rossi, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdic_phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture** v.16, p.144-158, 1965.
- SKOOG, D. A., HOLLER, J. F., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Capítulo 19, quinta edição ed.; Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSK, E. M.; GONZAGA, L.; FEET, R. Compostos fenólicos e antioxidantes da casca de uvas Niágara e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 30, n. 1, p. 59-64, 2008.
- SOBOLEV, A. P., SEGRE, A., LAMANNA, R. Proton high-field NMR study of tomato juice. **Magnetic Resonance In Chemistry**, v.41, p. 237 – 245, 2003.

- SOUSA DE SÁ, P. G.; *et al.* Fenóis totais, flavonoides totais e atividade antioxidante de *Selaginella convoluta* (Arn.) Spring (Selaginellaceae). **Rev Ciênc Farm Básica Apl.**, v. 4, n. 33, p. 561-566, 2012.
- SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M.; SILVA, M. J. M.; LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. **Ciênc. Agrotec.**, v.35, n.3, p.554-559, maio/jun, 2011.
- SOUZA, G. F. M. V. **Secagem de sementes de soja em leito fixo: equilíbrio e cinética da sílica gel para controle de umidade, modelagem do processo e análise da qualidade das sementes.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Uberlândia. 2013.
- SPENCER, H.B. A mathematical simulation of grain drying. **J. Agric. Eng. Res.**, London, v.14, n.4, p. 226-235, 1969.
- STEWART, A.J., BOZONNET, S., MULLEN, W., JENKINS, G.I., MICHAEL, E.J. & CROZIER, A.. Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato-based products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. p. 48, 2663–2669, 2000.
- THASSITOU, P. K.; ARVANITOYANNIS, I. S. Bioremediation: a novel approach to food waste management, **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, p. 185-193, 2001.
- THOMPSON, T.L.; PEART, R.M.; FOSTER, G.H. 1968. Mathematical Simulation of Corn Drying – a New Model. **Transaction of the ASAE**, v.11, p. 582-586, 1968.
- TOKSIKOL. **Effect of malic acid salts on physical work capacity and its recovery after exhausting muscular activity.** v. 51, n. 3, p. 21-25, 1988.
- TROLLER, J. A. Water activity and food quality. In: HARDMAN, T. M. (Ed.). Water and food quality. London, GB: **Elsevier Applied Science**, p. 1-31, 1989.
- VANNUCCI, H.; ROCHA, M. M. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes: Ácido ascórbico (Vitamina C). **International Life Sciences Institute Brasil**. v. 21, 2012.
- VASCO, C. **Phenolic compounds in ecuadorian fruits.** Tese de doutorado. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala, 2009.
- VASCONCELOS, G. F. **Biomassa. A eterna energia do futuro.** 2002.
- VEGA-GÁLVEZ, A.; DI SCALA, K.; RODRÍGUEZ, K.; LEMUS-MONDACA, R.; MIRANDA, M.; LÓPEZ, J.; PEREZ-WON, M. Effect of air-drying Temperature

- on Physico-chemical Properties, Antioxidant Capacity, Colour and Total Phenolic Content of Red Pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian). **Food Chem**, v. 117, p. 647-652, 2009.
- VÉRAS, A. O. M. **Secagem de pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) em secador convectivo horizontal**. Dissertação de mestrado. UFSCar, São Carlos, 2010.
- VERHEIJ, E. W. M.; CORONEL, R. E. Plant resources of South East Asia. 2. **Edible fruits and nuts**. Bogor: PROSEA, p. 446, 1992.
- VIDA, J. B.; BRANDÃO FILHO, J. U. T. Avaliação da sanidade de viveiros para produção de mudas de aceroleira na região noroeste do Estado do Paraná, em relação a *Meloidogyne* spp. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. **Anais...** 1994. Salvador, BA. SBF, v.1, p. 58, 1994.
- WARUMBY, J.F.; LYRA NETO, A.M.C.; ARRUDA, G.P. Pragas que ocorrem na aceroleira (*Malpighia glabra*) no Estado de Pernambuco. In: Congresso brasileiro de fruticultura, 13. **Anais...** 1994. Salvador, BA. SBF, v. 1, p. 61-62, 1994.
- WEBER, E. A. **Armazenagem agrícola**. Porto Alegre: Kepler Weber Industrial, 1995.
- WOLFE, K.; WU, X.; LIU, R. H. Antioxidant activity of apple peels. **J. of Agricultural and Food Chem.**, v. 53, p. 609-614, 2003.
- YANKAH, V. V. **Lipids phytosterols and human health**. Handbook of functional lipids. p. 403-418, 2006.
- YU, D.; DAHEGREN, R.A. Evaluation of Methods for Measuring Polyphenol in Coniter Foliage. **J. Chem. Ecology**, 26, p.2119-2140, 2000.
- ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The Determination of Flavonoid Contents in Mulberry and their Scavenging Effects on Superoxide Radicals. **Food Chem.**, v.64, p.555-559, 1999.
- ZION, B., CHEAN, P., McCARTHY, J. Nondestructive quality evaluation of fresh prunes by NMR spectroscopy. **Journal Science Food Agriculture**, v. 67, p. 423 - 429, 1995.
- ZUANAZZI, J. A. S.; *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. p. 577-614, 2002.

Apêndice A

Resultados das Análises Físico-Químicas dos Materiais Avaliados

A riqueza de nutrientes é um dos principais fatores que conduzem ao interesse crescente pelo consumo de frutas e dos seus produtos (RUFINO *et al.*, 2010), uma vez que estudos epidemiológicos indicam que a ingestão frequente de frutas pode reduzir os efeitos causados pelo estresse oxidativo, e consequentemente, reduzir o risco de surgimento de várias enfermidades, como as doenças cardiovasculares e alguns tipos de câncer (CROWE *et al.*, 2011; JOSHIPURA *et al.*, 2009; WOOTTON-BEARD; RYAN, 2011). Esse efeito protetor é atribuído à variedade de substâncias antioxidantes presentes nas frutas, como algumas vitaminas (vitaminas C e E), compostos fenólicos (flavonoides) e carotenoides (β -caroteno) (GAWLIK-DZIKI, 2012; VETRANI *et al.*, 2012).

Diante disso, faz-se necessário identificar esses compostos, bem como quantificá-los para, assim, identificar os mais ricos desses constituintes e seus benéficos à saúde. Por isso foram realizadas as análises físico-químicas em vários materiais rejeitados nas indústrias de processamento de frutas, bem como das frutas e de suas partes *in natura*. As análises físico-químicas foram obtidas dos resíduos de acerola, de abacaxi e de maracujá (casca, semente e suco). Foram realizadas também as análises da casca de abacate, de limão (casca e suco), de manga e da casca de mexerica. Foram obtidos também os teores dos compostos bioativos das polpas de goiaba, de manga e de morango comercializadas em supermercados da região de Uberlândia (MG).

As análises físico-químicas foram realizadas conforme a metodologia descrita no Capítulo 3, Seção 3.1.

Os resultados obtidos das análises físico-químicas (teor de ácido cítrico, de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais) e dos teores de umidade para os diversos materiais avaliados estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Valores obtidos das análises físico-químicas (teor de ácido cítrico, de ácido ascórbico, de fenólicos totais e de flavonoides totais) e dos teores de umidade para os diversos materiais avaliados.

Material	AC	AA	TPC	TFC	M
	(g/100 g)	(mg/100 g)	(mg/100 g)	(mg/100 g)	(% bu)
Resíduo de acerola	2,56±0,07	21,47±1,41	1352,42±57,23	1,65±0,15	79,68±0,44
Semente de maracujá <i>in natura</i>	9,93±0,58	37,8±2,16	1,73±0,08	0,11±0,01	68,10±1,62
Resíduo de Semente de maracujá	1,26±0,11	31,1±4,09	3,45±0,27	0,14±0,02	58,70±4,29
Casca de maracujá <i>in natura</i>	0,57±0,14	4,03±0,37	0,88±0,01	0,03±0,01	23,30±5,88
Resíduo da casca de maracujá	0,39±0,03	8,38±0,05	0,29±0,01	0,03±0,05	11,10±1,32
Abacaxi <i>in natura</i>	6,71±0,49	84,8±7,96	2,69±0,14	0,19±0,03	87,90±0,22
Resíduo de abacaxi	1,50±0,15	22,4±3,38	1,41±0,01	0,11±0,01	83,20±2,31
Casca de abacaxi <i>in natura</i>	4,95±0,44	56,2±6,4	4,16±0,25	0,08±0,02	77,10±0,02
Casca de limão	1,09±0,04	40,74±1,94	-	-	72,72±0,03
Manga <i>in natura</i>	8,81±0,34	18,09±1,81	3,40±0,32	0,52±0,04	82,22±0,01
Suco da laranja	6,34±0,37	543,90±53,06	-	-	95,42±0,39
Casca da laranja	0,66±0,05	22,34±2,17	-	-	71,56±0,02
Casca da mexerica	1,18±0,09	50,56±1,89	501,61±32,72	3,07±0,29	75,67±0,01
Casca de abacate	1,37±0,19	24,15±3,15	360,83±21,18	3,95±0,44	72,48±0,32
Suco do melão	1,64±0,16	9,74±0,87	6,08±0,54	91,76±9,09	92,40±0,01
Casca do melão	4,09±0,24	17,28±1,69	64,02±6,40	-	88,90±0,01
Polpa de manga	41,71±1,81	27,51±1,35	142,30±14,92	2,42±0,18	86,58±0,41
Polpa de goiaba	0,45±0,01	37,38±0,85	1120,08±66,86	10,25±0,65	90,00±0,62
Polpa de morango	0,52±0,01	30,49±1,19	1163,31±66,36	25,65±1,51	92,20±0,53

De forma geral, observa-se que as partes que são descartadas de indústrias (cascas, resíduos e sementes) são ricas em compostos bioativos que podem auxiliar na prevenção e no combate à doenças diversas endossando, assim que os mesmos devem ser aproveitados de forma a serem inseridos na dieta alimentar através da secagem ou de outros meios de retirada de umidade desses materiais e uma consequente diminuição de sua atividade microbiana atrelado a um aumento de vida prateleira do material.

Apêndice B

Qualidade do Resíduo de Acerola Seco (Análises Físico-Químicas) – Secagem em Camada Delgada

A qualidade do produto final obtido após a secagem é de suma importância para o destino e possível aproveitamento do resíduo de acerola. Estão apresentados nessa seção a metodologia utilizada e os resultados obtidos para as análises físico-químicas (ácido cítrico, ácido ascórbico, fenólicos totais, flavonoides totais e atividade antioxidante via radical livre DPPH').

B.1 – Metodologia

B.1.1 – Material

O resíduo de acerola oriundo do processamento industrial de sucos e polpas, utilizadas para os experimentos foram cedidas pela indústria Lotus Soluções Ambientais localizada na cidade de Araguari no estado de Minas Gerais, Brasil. Os resíduos foram separados em pequenas porções, etiquetados e, posteriormente, congeladas em *freezer* doméstico. Antes da realização das análises, as amostras congeladas foram retiradas do *freezer* e colocadas em geladeira até o seu descongelamento.

B.1.2 – Análises Físico-Químicas

A metodologia utilizada nesta etapa do trabalho para as análises do resíduo de acerola *in natura* e seco nas análises de ácido cítrico, ácido ascórbico, fenólicos totais e flavonoides totais foram as mesmas que as apresentadas no Capítulo 3, Seção 3.1.

B.1.2.1 – Atividade Antioxidante

A determinação da atividade antioxidante foi determinada via radical livre DPPH• segundo Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995) com algumas modificações. A água destilada foi utilizada como solvente para a extração dos compostos bioativos presentes na amostra do resíduo de acerola, sendo posteriormente agitadas em tubo vortex por 4 minutos e centrifugada para separação do sobrenadante. Uma alíquota (0,1 mL) de diferentes concentrações do sobrenadante foi misturada com 2,46 mL da solução metanólica de DPPH• (0,025 g/L) e incubados por 30 minutos no escuro. A leitura da absorbância foi realizada a 515 nm. A partir da curva de calibração do DPPH• e dos valores da absorbância de cada concentração, foram determinados os percentuais de DPPH• remanescente. A percentagem de DPPH• remanescente versus a concentração da amostra foi plotada para obter a quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH• em 50% (EC₅₀) (DUZZIONI, GARCIA E SYLOS, 2009).

B.2 – Resultados das Análises Físico-Químicas (Camada Delgada)

As variáveis tempo e temperatura de secagem podem afetar a atividade e estabilidade dos compostos bioativos das amostras devido à degradação enzimática pela volatilização e/ou composição térmica (DORTA *et al.*, 2012).

Na Figura B.1 está representada a função que descreve o comportamento do teor de ácido cítrico nas condições de secagem avaliadas. O decréscimo na acidez total pode ter sido oriundo da conversão de alguns ácidos em açúcares.

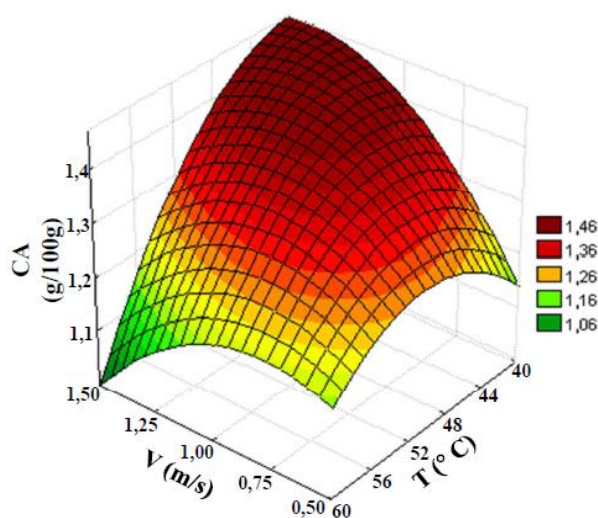


Figura B.1 – Efeito da temperatura (°C) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de acidez total titulável do resíduo da acerola.

A acidez total titulável (CA) na amostra fresca do resíduo de acerola foi de $3,02 \pm 0,13$ g de ácido cítrico para 100 g de amostra, enquanto que os valores obtidos após a secagem variaram entre $1,00 \pm 0,03$ g de ácido cítrico para 100 g de amostra e $1,46 \pm 0,01$ g para 100 g de amostra, a 60°C e 1,5 m/s e 40°C e 1,5 m/s, respectivamente.

Por meio dos resultados obtidos é possível observar na Figura B.2 o efeito da secagem sobre o conteúdo de ácido ascórbico em determinadas condições de temperatura e velocidade do ar de secagem.

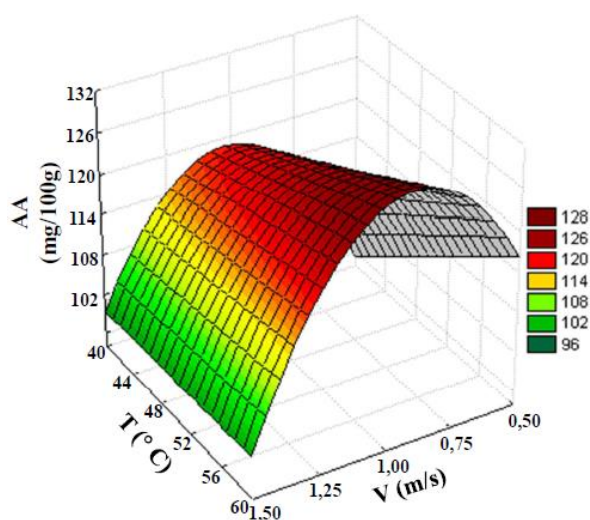


Figura B.2 – Efeito da temperatura ($^\circ\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de ácido ascórbico do resíduo da acerola.

O teor de fenólicos totais (TP) representado na Figura B.3.

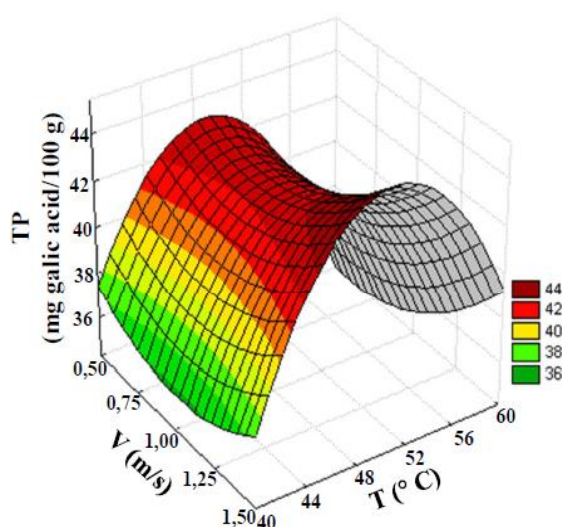


Figura B.3 – Efeito da temperatura ($^\circ\text{C}$) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de compostos fenólicos totais do resíduo da acerola.

O teor de fenólicos totais foi elevado à temperatura de 50°C e velocidade de 1,5 m/s, sendo $46,82 \pm 0,01$ mg de ácido gálico para cada 100 g de amostra. Na amostra úmida a quantidade referente encontrada foi de $12,59 \pm 0,01$ mg de ácido gálico para cada 100 g de amostra. Outros autores, como Chang *et al.*(2006), Chism & Haard (1996) e Vega-Galvez *et al.* (2012), mostraram resultados semelhantes aos deste trabalho com outros tipos de frutas, em que o aumento da temperatura favoreceu a degradação de compostos fenólicos, exceto à temperatura de 60°C e velocidade do ar igual a 1,5 m/s da corrente de ar.

Na Figura B.4 está apresentada a superfície de resposta obtida para o teor de flavonoides totais (TF) do resíduo de acerola seco nas condições avaliadas neste trabalho. Observa-se que na temperatura do ar igual a 60°C e velocidade do ar de secagem igual a 1,5 m/s foi atingido o valor máximo de flavonoides totais ($1,55 \pm 0,01$ mg de rutina/ 100 g de amostra). Para a amostra *in natura* o teor de flavonoides totais foi igual a $0,28 \pm 0,01$ mg de rutina para cada 100 g de amostra. Tal comportamento também foi verificado nos estudos de Chang *et al.* (2006) com tomates.

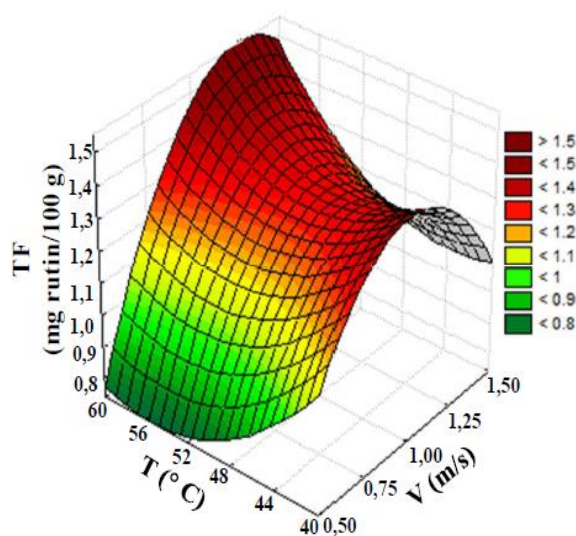


Figura B.4 – Efeito da temperatura (°C) e velocidade (m/s) do ar de secagem no conteúdo de flavonoides totais do resíduo da acerola.

As condições de secagem possuem papel importante na definição da qualidade final do produto, principalmente com relação aos teores dos compostos bioativos. A atividade antioxidante determinada pelo uso do radical DPPH• também foi avaliada após a secagem (Figura B.5). O valor EC₅₀ representa a concentração de amostra que

contém a quantidade necessária de antioxidantes para reduzir a 50% a concentração inicial do DPPH•. Logo, quanto menor o EC₅₀, maior a atividade antioxidante.

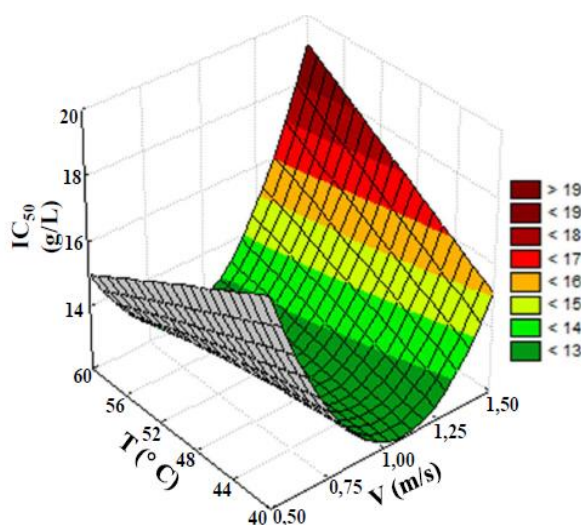


Figura B.5 – Efeito da temperatura (°C) e velocidade (m/s) do ar de secagem em relação à atividade antioxidante do resíduo de acerola.

Através dessa etapa do trabalho foi possível observar a influência das variáveis de temperatura e velocidade do ar na cinética de secagem, que evidenciaram a relação entre a atividade antioxidante e o conteúdo de ácido ascórbico nas amostras. Entretanto não foi possível fixar o valor das mesmas de forma ideal para todos os compostos. Esta etapa foi crucial para o desenvolvimento do estudo de secagem em leito fixo em camada espessa.

Dessa forma, o resíduo da acerola proveniente de extrações da polpa para a indústria de alimentos apresenta inúmeras aplicações, uma vez considerada a sua capacidade antioxidante, reduzindo o acúmulo de lixo orgânico e agregando valor à carga residual.

Apêndice C

Secagem em Camada Delgada do Resíduo de Abacaxi e Qualidade do Produto Final

C.1 – Metodologia

C.1.1 – Material

Os resíduos de abacaxi oriundos do processamento industrial de sucos e polpas utilizados para os experimentos foram cedidas pela indústria *Lotus*, localizada na cidade de Araguari no Estado de Minas Gerais. Os resíduos foram separados em pequenas porções, etiquetadas, envolvidas com papel alumínio com o objetivo de evitar a fotodegradação e, posteriormente, congeladas em freezer doméstico. Antes da realização dos experimentos, as amostras congeladas foram retiradas do freezer (- 4°C) sempre em um tempo fixo e igual a 12 h e colocadas em geladeira até o seu descongelamento.

C.1.2 – Cinética de secagem

A metodologia utilizada nesta etapa do trabalho foi a mesma eu está descrita na Seção 3.1 (Subseção 3.1.8) do Capítulo 3. As variáveis independentes estudadas foram velocidade do ar (1,0 e 1,5 m/s) e temperatura do ar (46 e 60°C). O tempo de secagem foi fixo e igual a 7,25 h.

C.1.3 – Análises físico-químicas

A metodologia utilizada nesta etapa do trabalho foi a mesma eu está descrita na Seção 3.1 (Subseção 3.1.3) do Capítulo 3.

C.2 – Resultados obtidos

C.2.1 – Cinética de Secagem

Na discriminação estatística de modelos rivais, considerando os aspectos estatísticos, os modelos cinéticos que apresentaram os melhores resultados foram o de Page e o de Overhults. O coeficiente de correlação quadrático (R^2) obtido com o modelo Overhults foi 0,997, enquanto que para os demais modelos o R^2 foi: 0,948 (Lewis), 0,983 (Brooker), 0,996 (Page) e 0,991 (Henderson e Henderson). O modelo de Overhults apresentou os melhores resultados para descrever a secagem dos resíduos sólidos orgânicos da indústria suco de frutas cítricas, como mostrou Perazzini *et al.* (2013). Os parâmetros obtidos através do modelo de Overhults para cada condição estudada se encontram na Tabela C.1.

Tabela C.1 – Parâmetros obtidos pelo modelo de cinética avaliado.			
v (m/s)	T (°C)	Parâmetros do modelo de Overhults	
		k	n
1,0	46	$0,000239 \pm 0,000008$	$0,6608 \pm 0,011662$
1,0	60	$0,000460 \pm 0,000012$	$0,5377 \pm 0,010975$
1,5	46	$0,000395 \pm 0,000011$	$0,7419 \pm 0,014611$
1,5	60	$0,000698 \pm 0,000010$	$0,8201 \pm 0,009941$
R^2 (média)		0,9965	

Na Figura C.1 são apresentados os resultados de cinética de secagem para velocidades constantes, juntamente com a previsão pelo modelo de Overhults.

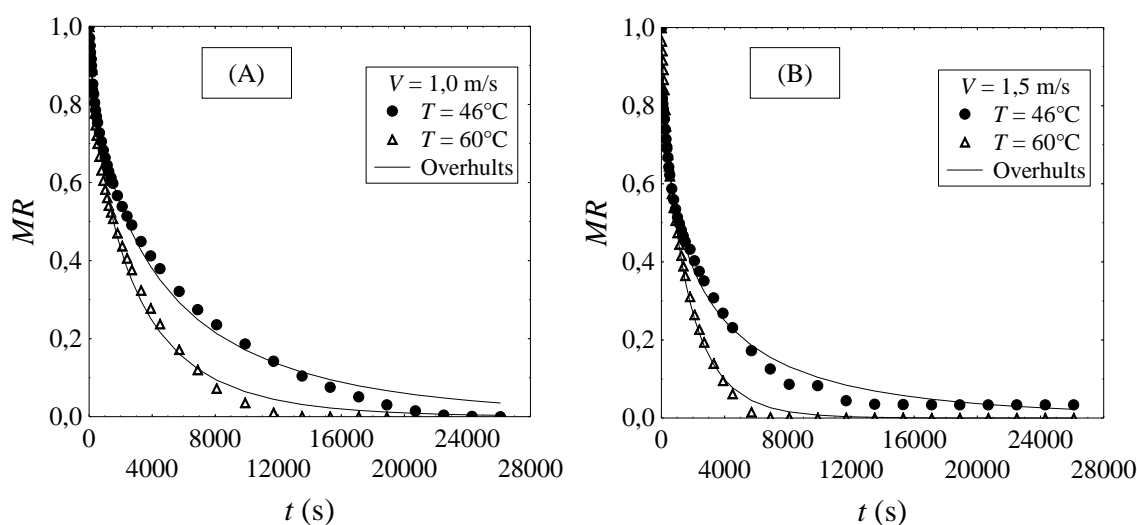


Figura C.1 – Curvas de cinética de secagem em diferentes temperaturas (velocidade constante): $V=1,0$ m/s (A) e $V=1,5$ m/s (B).

A representação gráfica das curvas demonstram que a curva de cinética de secagem ocorre principalmente no período de taxa decrescente, conforme também observado em gengibre por Gouveia *et al.* (1997), para o resíduo de acerola por Duzzioni *et al.* (2013) e para o kiwi por Simal *et al.* (2005).

Pelos teores de umidade encontrados após a secagem, observou-se que em um tempo de cinética igual 7,25 h a umidade do material foi reduzida de 83,40% para 1,42% nas condições extremas de secagem estudadas nesse trabalho (60°C e 1,5 m/s). Isto comprova que as condições de secagem utilizadas neste trabalho foram eficientes na desidratação do resíduo de abacaxi. Os valores de umidade obtidos encontram-se na Tabela C.2.

Tabela C.2 – Umidade (%) do resíduo de abacaxi antes e após a secagem.

Variáveis estudadas		Umidade	
V (m/s)	T (°C)	Antes da secagem (%)	Após a secagem (%)
1,0	46	82,24	5,01
1,0	60	82,67	2,72
1,5	46	83,17	3,12
1,5	60	83,40	1,42

C.2.2 - Análises Físico-Químicas

Avaliou-se neste trabalho a influência que a temperatura e a velocidade do ar de secagem exercem nos teores de ácido cítrico, ácido ascórbico, fenólicos totais e flavonoides totais presentes na amostra após a secagem.

Os dados obtidos na análise de ácido cítrico estão apresentados na Figura C.2.

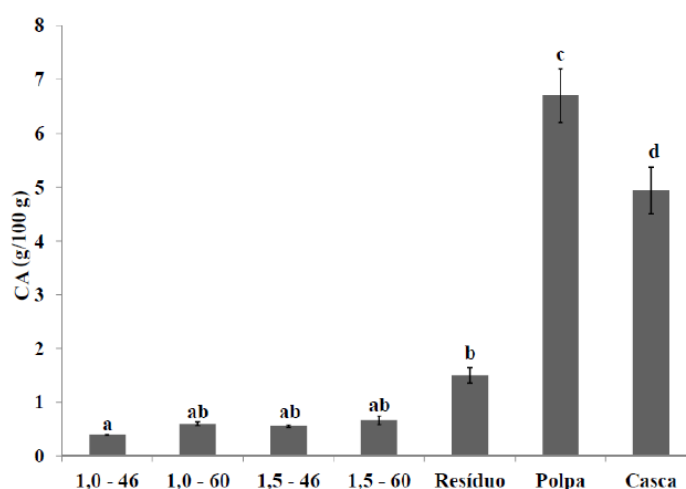


Figura C.2 – Teor de ácido cítrico presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.

O teor mais elevado de ácido cítrico (CA) obtido nas diferentes amostras de abacaxi *in natura* foi de $6,72 \pm 0,49$ g de ácido cítrico/100 g de amostra (base seca), enquanto que para as amostras secas o valor obtido variou entre $0,67 \pm 0,03$ g de ácido cítrico/100 g de amostra e $0,39 \pm 0,03$ g de ácido cítrico/100g de amostra.

Os dados obtidos da análise do teor de ácido ascórbico estão apresentados na Figura C.3.

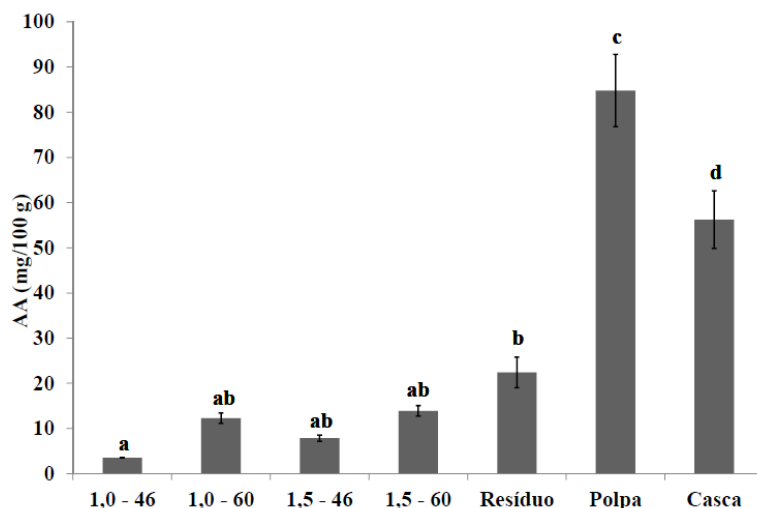


Figura C.3 – Teor de ácido ascórbico presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.

Os resultados experimentais da análise do teor de ácido ascórbico (AA) foram mais elevados para a polpa de abacaxi ($84,27 \pm 8,31$ mg/100 g de amostra, em base seca), enquanto que para o resíduo fresco foi encontrado $21,84 \pm 2,67$ 100 mg/100g de amostra (base seca) e para a casca do abacaxi foi igual a $56,17 \pm 6,40$ mg/100g de amostra (base seca). Os valores mais elevados de teor de ácido ascórbico (AA) para o resíduo seco foram obtidos com a temperatura de secagem de 60°C, com valores próximos ao resíduo fresco. Em particular, a vitamina C (ácido ascórbico) é considerada como indicador de qualidade de alimentos processados, devido à sua baixa estabilidade, durante os tratamentos térmicos (PODSEDEK, 2007). Assim, o método de secagem estudado no presente trabalho pode ser considerado eficaz, pois o teor encontrado para o produto seco foi muito próximo do teor do resíduo fresco.

O teor de compostos fenólicos (TPC) foi maior para o resíduo seco na condição experimental de 60°C e 1,5 m/s ($13,79 \pm 0,26$ mg de ácido gálico/100 g de amostra, base seca). Para o resíduo fresco o conteúdo encontrado foi de $1,41 \pm 0,06$ mg de ácido gálico/100 g de amostra (base seca), conforme apresentado na Figura C.4.

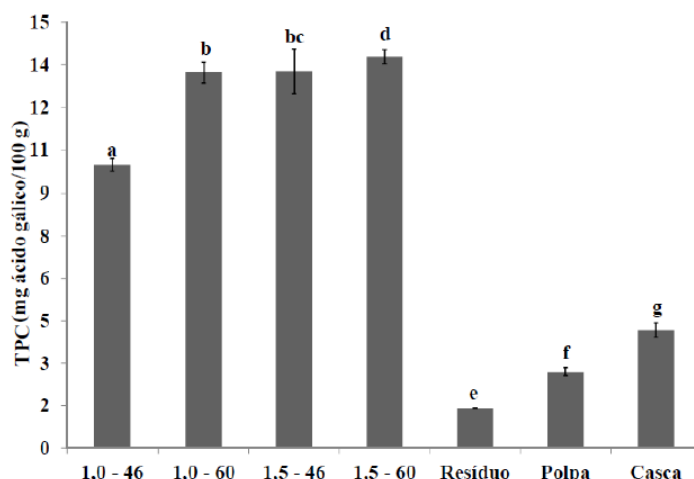


Figura C.4 – Teor de fenólicos presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.

Comportamento similar a este trabalho foi encontrado por Chang *et al.* (2006), que avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos no tomate após secagem e obtiveram valores mais elevados do que os tomates frescos. De acordo com os autores, este comportamento pode ser possivelmente explicado pela liberação de compostos fenólicos, durante o processo de secagem.

Scala *et al.*, (2011) e Madrau *et al.*, (2009) também avaliaram o teor de compostos fenólicos presentes no pepino e no damasco, respectivamente, após a secagem em diferentes temperaturas, e concluíram que o constituinte foi maior em temperaturas elevadas, estando de acordo com os resultados obtidos neste trabalho. Isto pode ser entendido, pois a desidratação pode colaborar com a inativação de algumas enzimas oxidativas, as quais colaboram com o aumento dos teores destes compostos.

Vale ressaltar que a secagem foi ainda mais significativa no teor de fenólicos totais do resíduo de abacaxi ($13,79 \pm 0,26$ mg de ácido gálico/100 g de amostra, base seca) quando comparado com a polpa de abacaxi fresco ($2,71 \pm 0,13$ mg de ácido gálico/100 g de amostra, base seca) e de casca ($4,16 \pm 0,24$ mg de ácido gálico/100 g de amostra, base seca). Portanto, percebe-se a importância de aproveitar este resíduo.

O teor de flavonoides totais presente no resíduo de abacaxi após a secagem, para a polpa e a casca frescas pode ser observado na Figura C.5.

Pode-se observar que o teor mais elevado deste composto ($0,58 \pm 0,02$ mg de rutina/100 g amostra) foi em 46°C e 1,5 m/s. Para o resíduo fresco, obteve-se $0,11 \pm 0,01$ mg de rutina/100 g de amostra. O efeito da secagem sobre o teor de flavonoides foi semelhante ao observado no conteúdo de compostos fenólicos (Figura C.4).

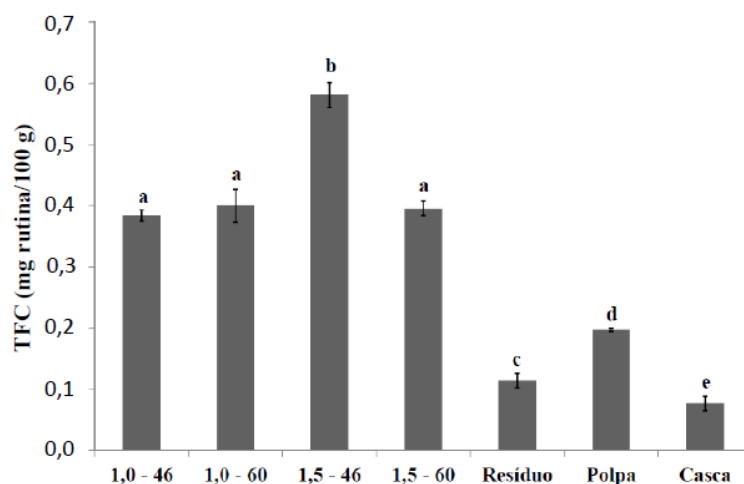


Figura C.5 – Teor de flavonoides presente no resíduo de abacaxi fresco e seco.

O teor de flavonoides totais no resíduo de abacaxi seco foi maior que o teor encontrado para a polpa do abacaxi ($0,20 \pm 0,02$ mg de rutina/100 g de amostra, base seca) e para a casca ($0,08 \pm 0,01$ mg de rutina/100 g de amostra). Comportamento similar foi encontrado por Chang *et al.* (2006) em seus estudos com tomates em que as amostras secas continham teores de flavonoides totais mais elevados quando comparados com as amostras frescas. Assim, as condições de secagem têm um papel importante no que tange à qualidade final do produto, principalmente em termos de constituintes antioxidantes.

Portanto, diante de tudo o que foi apresentado observou-se que a cinética de secagem de resíduos de abacaxi mostrou-se eficiente na faixa estudada. Notou-se que o comportamento foi semelhante a outros estudos na literatura utilizando fruto semelhante ao material estudado. Através da análise da discriminação estatística de modelos rivais concluiu-se que o modelo de Overhults (OVERHULTS *et al.*, 1973) foi o modelo cinético que melhor representou os dados experimentais do resíduo de abacaxi nas condições estudadas.

Quanto ao teor de compostos bioativos analisados neste trabalho, a secagem também foi muito eficiente. O teor de alguns compostos bioativos encontrado foi maior após a secagem. Os maiores valores de fenólicos totais e de flavonoides totais foram encontrados nas amostras secas quando comparado com o resíduo, casca e polpa in natura.

Apêndice D

Rotina em FORTRAN

As propriedades estatísticas de modelos não lineares, seu comportamento numérico no processo de estimação (convergência), bem como a validade de inferências assintóticas em amostras finitas são funções da não linearidade do modelo, ou, em outras palavras, do quão adequado é a aproximação linear (RATKOWSKY, 1983).

Diversos autores se preocuparam em estudar a não linearidade e propuseram medidas para a sua quantificação. As abordagens de Beale (1960) e Bates & Watts (1980) quantificaram a não linearidade do modelo, baseando-se no local da solução, enquanto as abordagens de Box (1971) e Ratkowsky (1983) fizeram uso de medidas associadas aos parâmetros estimados.

Essas propostas foram utilizadas por Souza (2013) que avaliou as medidas de não linearidade nos dados obtidos para isoterma de dessorção e adsorção de sementes de soja em várias temperaturas utilizando o Fortran.

Para o presente trabalho foi utilizada a rotina apresentada abaixo.

```
$debug
C PROGRAMA PARA CALCULO DE VICIO E CURVATURA
C ISOTERMA DE CHEN-CLAYTON-Resíduo de Acerola
C PROGRAMA PRINCIPAL
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Y)
  INTEGER JPVT(4),LUNOUT,NP,NPTS,NITS
  REAL PARAM(4),DERIVS(364),A(1456),QRAUX(4),WK1(10),WK2(91),
  *BIAS(4),Z,Y,VARC(4,4)
C  VARIÁVEIS INDEPENDENTES
  COMMON/A/ T(91),UR(91)
  WRITE(*,*)'*** ENTRE COM O NUMERO DE PARAMETROS DO MODELO *** '
  READ(*,*) NP
  WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O VALOR DOS PARAMETROS ESTIMADOS***      DO 10
I=1,NP
  10 READ(*,*) PARAM(I)
  WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O NUMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS ***'
```

```

      READ(*,*) NPTS
C   ARQUIVO DE DADOS'
      OPEN(UNIT=11,FILE='UEQACE.dat',STATUS='OLD')
      DO 20 I=1,NPTS
20  READ(11,*) T(I),UR(I)
      WRITE(*,*) '*** ENTRE COM O NUMERO DE ITERACOES ***'
      READ(*,*) NITS
      WRITE(*,*) '*** ENTRA COM A VARIANCIA ***'
      READ(*,*) VAR
      WRITE(*,*) 'VALORES DE TEMPERATURA=',(I,T(I),I=1,NPTS)
      WRITE(*,*) 'VALORES DE UMIDADE RELATIVA=',(I,UR(I),I=1,NPTS)
      DATA LUNOUT/8/
      CALL BATES(PARAM,VAR,NITS,NPTS,NP,LUNOUT,IFAIL,A,
%           DERIVS,VARC,QRAUX,WK1,WK2,JPVT,BIAS)
      STOP
      END

      SUBROUTINE EVAL(PARAM,I,ITASK,WK1,IFAIL,Z,Y,B)
      COMMON/A/ T(91),UR(91)
      DIMENSION PARAM(4),WK1(10)
      DATA ZERO/0.0E0/,ONE/1.0E0/,TWO/2.0E0/
      IFAIL=0
      IF (ITASK.NE.1) GO TO 2222
C   CALCULA DERIVADA PRIMEIRA
C   T = TEMPERATURA
C   UR = UMIDADE RELATIVA
C   WRITE (*,*) 'T=',(T(I),I=1,93)
      Z=LOG((LOG(UR(I)))/(-PARAM(1)*(T(I)**PARAM(2))))
      B=1/(PARAM(3)*T(I)**PARAM(4))
C   WRITE (*,*) 'T=',(T(I),I=1,93)
C   WRITE (*,*) 'UR=',(UR(I),I=1,93)
C   WRITE (*,*) 'Z=,Z
C   WRITE (*,*) 'PARAM=,(PARAM(I),I=1,3)
      Y=-B*Z
C   WRITE (*,*) 'Y=,Y
      WK1(1)=(1/PARAM(1))*B
      WK1(2)=B*LOG(T(I))
      WK1(3)=(1/PARAM(3))*B*Z
      WK1(4)=B*Z*LOG(T(I))
      RETURN
C
2222 CONTINUE
      IF(ITASK.NE.2) GO TO 3333
C   CALCULA SEGUNDAS DERIVADAS
C   T = TEMPERATURA
C   UR = UMIDADE RELATIVA
      Z=LOG((LOG(UR(I)))/(-PARAM(1)*(T(I)**PARAM(2))))
      B=1/(PARAM(3)*T(I)**PARAM(4))
      Y=-B*Z
      WK1(1)=(-1/(PARAM(1)**2))*B
      WK1(2)=0
      WK1(4)=(-1/(PARAM(1)*PARAM(3)))*B
      WK1(3)=0
      WK1(5)=(-1/PARAM(3))*B*LOG(T(I))
      WK1(6)=(-2/(PARAM(3)**2))*B*Z
      WK1(7)=(-1/PARAM(1))*B*LOG(T(I))
      WK1(8)=-B*(LOG(T(I)))**2
      WK1(9)=(-1/PARAM(3))*B*Z*LOG(T(I))
      WK1(10)=-B*Z*(LOG(T(I)))**2
      RETURN

```

```

3333 CONTINUE
    IFAIL=1
    RETURN
    END

    SUBROUTINE BATES(PARAM,VAR,NITS,NPTS,NP,LUNOUT,
+           IFAIL,A,DERIVS,RINV,QRAUX,WK1,WK2,JPVT,BIAS)
C
C EXTERNAL EVAL
    INTEGER JPVT(4),NITS,NPTS,NP,LUNOUT,IFAIL,I,J,K,NW,M,ITASK
    REAL PARAM(4),A(NPTS,4,4),DERIVS(NPTS,4),RINV(4,4),
    *   QRAUX(4),BIAS(4),WK1(10),WK2(NPTS),VAR,STRAD,TEMP,
    *   C1,C2,W,ZERO,SQRT,FLOAT
    DATA ZERO/0.0E0/
    IFAIL=0
C   CONVERTE A VARIANCIA PARA RAO PADRAO
    IF(VAR.LE.ZERO.OR.NP.LE.0) GO TO 2222
    STRAD=SQRT(VAR*FLOAT(NP))
C   CALCULA AS PRIMEIRAS E SEGUNDAS DERIVADAS, DIVIDINDO POR STRAD
    DO 100 I=1,NPTS
        ITASK=1
        CALL EVAL(PARAM,I,ITASK,WK1,IFAIL,Z,Y,B)
        DO 200 J=1,NP
            DERIVS(I,J)=WK1(J)/STRAD
200    CONTINUE
        ITASK=2
        CALL EVAL(PARAM,I,ITASK,WK1,IFAIL,Z,Y,B)
        IF(IFAIL.NE.0) GO TO 4444
        NW=0
        DO 300 J=1,NP
            DO 400 K=1,J
                NW=NW+1
                W=WK1(NW)/STRAD
                A(I,J,K)=W
                IF(J.NE.K) A(I,K,J)=W
400    CONTINUE
300    CONTINUE
100 CONTINUE
        CALL ARRAYS(A,DERIVS,STRAD,NPTS,NP,LUNOUT)
C   FAZ JPVT=0 PARA POSSIBILITAR A TROCA DE COLUNAS DE TODAS COLUNAS
    DO 700 I=1,NP
        JPVT(I)=0
700 CONTINUE
C   DECOMPOSICAO QR DAS PRIMEIRAS DERIVADAS
    CALL SQRDC(DERIVS,NPTS,NPTS,NP,QRAUX,JPVT,WK1,1)
C   TRANSFERE A DIAGONAL DE R PARA QRAUX E GUARDA A DIAGONAL PRINCIPAL
C   DA TRANSFORMACAO DE HOUSEHOLDER PARA DERIVS, PADRONIZANDO A
C   TRANSFORMACAO DURANTE O PROCEDIMENTO
    DO 500 I=1,NP
        IF(QRAUX(I).EQ.ZERO.OR.DERIVS(I,I).EQ.ZERO) GO TO 3333
        TEMP=QRAUX(I)
        QRAUX(I)=DERIVS(I,I)
        DERIVS(I,I)=TEMP
        DO 600 J=I,NPTS
            DERIVS(J,I)=-DERIVS(J,I)*QRAUX(I)
600    CONTINUE
500 CONTINUE
C   TRANSFORMA MATRIZ DAS SEGUNDAS DERIVADAS EM ARRANJO ACELERACAO
    CALL ACCEL(A,DERIVS,RINV,QRAUX,WK1,JPVT,NPTS,NP)
C   CALCULA OS VICIOS DE BOX

```

```

      CALL BOX(A,RINV,BIAS,WK1,NPTS,NP)
C   CALCULA A MEDIDA DE CURVATURA INTRINSECA
      M=NP+1
      CALL CURVE(A,DERIVS,WK1,QRAUX,WK2,C1,M,NPTS,NITS,NPTS,NP,IFAIL)
      IF (IFAIL.EQ.0) GO TO 1111
C   DECLARA ERRO NA CONVERGENCIA
      IFAIL=5
      WRITE(LUNOUT,30) NITS
1111 CONTINUE
C   CALCULA A MEDIDA DE CURVATURA DEVIDA A EFEITO DE PARAMETRO
      CALL CURVE(A,DERIVS,WK1,QRAUX,WK2,C2,1,NP,NITS,NPTS,NP,IFAIL)
      IF(IFAIL.EQ.6) WRITE(LUNOUT,30) NITS
C   IMPRIME RESULTADOS
      CALL WATTS(A,BIAS,PARAM,C1,C2,NPTS,NP,LUNOUT)
      RETURN
2222 CONTINUE
C   RAO PADRAO INCORRETO
      IFAIL=3
      WRITE(LUNOUT,10)
      RETURN
3333 CONTINUE
C   MATRIZ SINGULAR
      IFAIL=4
      WRITE(LUNOUT,20)
      RETURN
4444 CONTINUE
C   ERRO NA SOBROUTINE EVAL
      IFAIL=8
      WRITE(LUNOUT,40)
      RETURN
10 FORMAT(//1H ,43H*** SUBROUTINE BATES: RAO PADRAO INCORRETO//)
20 FORMAT(//1H ,37H*** SUBROUTINE BATES: MATRIZ SINGULAR//)
30 FORMAT(//1H ,50H*** SUBROUTINE BATES: CONVERGENCIA NAO OBTIDA APOS,
+ 110,2X,9HITERACOES//)
40 FORMAT(//1H ,33H*** SUBROUTINE BATES ERRO EM EVAL//)
      END

      SUBROUTINE ACCEL(A,DERIVS,RINV,ALPHA,TEMPV,JPVT,NPTS,NP)
C   ESTA SUBROUTINE TRANSFORMA A MATRIZ DE DERIVADAS SEGUNDAS NO ARRANJO
C   ACELERACAO, USANDO O RESULTADO DA DECOMPOSICAO QR DA MATRIZ DAS
PRIMEIRAS
C   DERIVADAS, FEITO NA SUBROUTINE BATES
C
      INTEGER JPVT(4),NPTS,NP,I,J,K,L,IMIN1,JJ,JPLUS1
      REAL A(NPTS,4,4),DERIVS(NPTS,4),RINV(4,4),ALPHA(4),
*   TEMPV(10),ACCUM,GAMMA,ZERO,ONE
      DATA ZERO/0.E0/,ONE/1.0E0/
C   MULTIPLICA MATRIZ DAS SEGUNDAS DERIVADAS POR QR TRANSPOSTA
      DO 100 I=1,NP
        DO 200 J=1,I
          DO 300 K=1,NP
            ACCUM=ZERO
            DO 400 L=K,NPTS
              ACCUM=ACCUM+DERIVS(L,K)*A(L,I,J)
400          CONTINUE
            GAMMA=ACCUM/(ALPHA(K)*DERIVS(K,K))
            DO 500 L=K,NPTS
              A(L,I,J)=A(L,I,J)+GAMMA*DERIVS(L,K)
500          CONTINUE
300        CONTINUE

```

```

        DO 600 K=1,NPTS
          A(K,J,I)=A(K,I,J)
600    CONTINUE
200    CONTINUE
100 CONTINUE
C   CALCULA A INVERSA DE R
    DO 700 I=1,NP
      DO 800 J=1,NP
        TEMPV(J)=ZERO
800    CONTINUE
        TEMPV(I)=ONE/ALPHA(I)
        IMIN1=I-1
        IF(IMIN1.LT.1) GO TO 1111
        DO 900 JJ=1,IMIN1
          J=IMIN1-JJ+1
          JPLUS1=J+1
          ACCUM=ZERO
          DO 1000 K=JPLUS1,NP
            ACCUM=ACCUM+DERIVS(J,K)*TEMPV(K)
1000    CONTINUE
            TEMPV(J)=-ACCUM/ALPHA(J)
900    CONTINUE
1111   CONTINUE
        DO 1100 J=1,NP
          K=JPVT(J)
          RINV(K,I)=TEMPV(J)
1100   CONTINUE
700 CONTINUE
C   FAZ A PRE E POS MULTIPLICACAO DE A POR RINV TRANSPOSTA
C   E POR RINV
    DO 1200 I=1,NPTS
      DO 1300 J=1,NP
        DO 1400 K=1,NP
          ACCUM=ZERO
          DO 1500 L=1,NP
            ACCUM=ACCUM+A(I,J,L)*RINV(L,K)
1500    CONTINUE
            DERIVS(J,K)=ACCUM
1400    CONTINUE
1300   CONTINUE
        DO 1600 J=1,NP
          DO 1700 K=1,J
            ACCUM=ZERO
            DO 1800 L=1,NP
              ACCUM=ACCUM+RINV(L,J)*DERIVS(L,K)
1800    CONTINUE
              A(I,J,K)=ACCUM
              A(I,K,J)=ACCUM
1700    CONTINUE
1600   CONTINUE
1200 CONTINUE
      RETURN
    END

    SUBROUTINE BOX(A,RINV,BIAS,TEMPV,NPTS,NP)
C   ESTA SOBROUTINE CALCULA OS VICIOS DE BOX PARA CADA PARAMETRO
C   ESTIMADO E DEVOLVE ESTES VALORES PARA O ARRANJO DE VICIOS
    INTEGER NPTS,NP,I,J
    REAL A(NPTS,4,4),RINV(4,4),BIAS(4),TEMPV(10),ZERO,FLOAT
    DATA ZERO/0.E0/

```

```

DO 100 I=1,NP
  TEMPV(I)=ZERO
  DO 200 J=1,NP
    TEMPV(I)=TEMPV(I)+A(I,J,J)
200  CONTINUE
  TEMPV(I)=-TEMPV(I)/FLOAT(2*NP)
100 CONTINUE
  DO 300 I=1,NP
    BIAS(I)=ZERO
    DO 400 J=1,NP
      BIAS(I)=BIAS(I)+RINV(I,J)*TEMPV(J)
400  CONTINUE
300 CONTINUE
  RETURN
  END

SUBROUTINE CNTEST(DIR,GRAD,COSA,SINA,THQA,NP,CNVGED)
C  ESTA SUBROUTINE FAZ UM TESTE DE CONVERGENCIA PARA A DETERMINACAO
ITERATIVA DA
C  CURVATURA MAXIMA INTRINSECA OU DE EFEITO DE PARAMETRO
  INTEGER NP,I
  REAL DIR(10),GRAD(4),COSA,SINA,THQA,EPS,PI,TEST,ABS,SIGN,ATAN2,
+   SGN,ZERO,ONE,TWO,PSF,SQRT
  LOGICAL CNVGED
  DATA EPS/1.0E-4/,PI/3.141592654E0/,ZERO/0.E0/,ONE/1.0E0/,
+TWO/2.0E0/,PSF/7.5E-1/
  CNVGED=.FALSE.
  TEST=ONE-EPS
  IF(ABS(COSA).LE.TEST) GO TO 1111
C
C  CONVERGENCIA
  SGN=SIGN(ONE,COSA)
  DO 100 I=1,NP
    DIR(I)=SGN*GRAD(I)
100 CONTINUE
  CNVGED=.TRUE.
  RETURN
C  NAO CONVERGENCIA
1111 CONTINUE
  SINA=SQRT(ONE-COSA**2)
  IF(SINA.NE.ONE) GO TO 2222
  THQA=PSF*PI/TWO
  RETURN
2222 CONTINUE
  IF(COSA.GE.ZERO) GO TO 3333
  THQA=PSF*(ATAN2(SINA,COSA)+PI)
  RETURN
3333 CONTINUE
  THQA=PSF*(ATAN2(SINA,COSA))
  RETURN
  END

SUBROUTINE CURVE(A,TEMPML,DIR,GRAD,TEMPL,CMAX,IM,IN,NITS,NPTS,
+   NP,IFAIL)
C
C  ESTA SUBROUTINE CALCULAS AS MEDIDAS DE CURVATURA MAXIMA INTRINSECA
C  E DE EFEITO DE PARAMETRO POR UM PROCESSO ITERATIVO QUE TERMINA QUANDO
C  A CONVERGENCIA E OBTIDA OU QUANDO O NUMERO MAXIMO DE ITERACOES E
C  EXCEDIDO. FALHA NA CONVERGENCIA E REPRESENTADA PELO NUMERO IFAIL
C  IGUAL A 6.

```

```

      INTEGER IM,IN,NITS,NPTS,NP,IFAIL,I,J,K,ITER,NPMIN1
      REAL A(NPTS,4,4),TEMPML(NPTS,4),DIR(10),GRAD(4),TEMPL(NPTS),
+    CMAX,ACCUM,ALENG,SINA,COSA,SIN,COS,SQRT,THQA,C1,C2,ZERO,ONE
      LOGICAL CNVGED
      DATA ZERO/0.E0/,ONE/1.0E0/
C    CALCULA O MAXIMO DA CURVATURA
      NPMIN1=NP-1
      IF(NPMIN1.LE.1) GO TO 1111
      DO 400 I=1,NPMIN1
        DIR(I)=ZERO
400    CONTINUE
1111   CONTINUE
      DIR(NP)=ONE
      ITER=1
C    REALIZA LOOP ATE QUE A CONVERGENCIA SEJA ATINGIDA OU QUE O
C    NUMERO DE ITERACOES SEJA EXCESSIVO
2222   CONTINUE
      DO 500 I=IM,IN
        DO 600 J=1,NP
          ACCUM=ZERO
          DO 700 K=1,NP
            ACCUM=ACCUM+A(I,J,K)*DIR(K)
700    CONTINUE
          TEMPML(I,J)=ACCUM
600    CONTINUE
500    CONTINUE
      DO 800 I=IM,IN
        ACCUM=ZERO
        DO 900 J=1,NP
          ACCUM=ACCUM+TEMPML(I,J)*DIR(J)
900    CONTINUE
        TEMPL(I)=ACCUM
800    CONTINUE
      DO 1000 I=1,NP
        ACCUM=ZERO
        DO 1100 J=IM,IN
          ACCUM=ACCUM+TEMPML(J,I)*TEMPL(J)
1100   CONTINUE
        GRAD(I)=ACCUM
1000   CONTINUE
        ACCUM=ZERO
        DO 1200 I=1,NP
          ACCUM=ACCUM+GRAD(I)*GRAD(I)
1200   CONTINUE
        ALENG=SQRT(ACCUM)
        IF(ALENG.EQ.ZERO) GO TO 4444
        DO 1300 I=1,NP
          GRAD(I)=GRAD(I)/ALENG
1300   CONTINUE
        COSA=ZERO
        DO 1400 I=1,NP
          COSA=COSA+DIR(I)*GRAD(I)
1400   CONTINUE
C    TESTE DE CONVERGENCIA
      CALL CNTEST(DIR,GRAD,COSA,SINA,THQA,NP,CNVGED)
      IF(CNVGED) GO TO 4444
C    TESTE PARA ITERACOES EXCESSIVAS
      ITER=ITER+1
      IF(ITER.LE.NITS) GO TO 3333
      IFAIL=6

```

```

        GO TO 4444
3333 CONTINUE
        C2=SIN(THQA)/SINA
        C1=COS(THQA)-C2*COSA
        DO 1500 I=1,NP
            DIR(I)=C1*DIR(I)+C2*GRAD(I)
1500 CONTINUE
        GO TO 2222
C   FINALIZACAO DO LOOP COMECADO EM 2222
4444 CONTINUE
        DO 1600 I=IM,IN
            DO 1700 J=1,NP
                ACCUM=ZERO
                DO 1800 K=1,NP
                    ACCUM=ACCUM+A(I,J,K)*DIR(K)
1800     CONTINUE
                TEMPML(I,J)=ACCUM
1700     CONTINUE
1600 CONTINUE
            DO 1900 I=IM,IN
                ACCUM=ZERO
                DO 2000 J=1,NP
                    ACCUM=ACCUM+TEMPML(I,J)*DIR(J)
2000     CONTINUE
                TEMPL(I)=ACCUM
1900 CONTINUE
                ACCUM=ZERO
                DO 2100 I=IM,IN
                    ACCUM=ACCUM+TEMPL(I)*TEMPL(I)
2100 CONTINUE
                CMAX=SQRT(ACCUM)
                RETURN
            END

        SUBROUTINE WATTS(A,BIAS,PARAM,C1,C2,NPTS,NP,LUNOUT)
C   IMPRIME OS RESULTADOS REQUERIDOS PELA SUBROUTINE BATES DE ACORDO COM
C   O ESPECIFICADO EM JOB
        INTEGER NPTS,NP,LUNOUT,I,J,K
        REAL A(NPTS,4,4),BIAS(4),PARAM(4),C1,C2,PERCEN,ZERO,HUNDRD
        DATA ZERO/0.E0/,HUNDRD/1.0E2/
C   IMPRIMA O ARRANJO ACELERACAO
        WRITE(LUNOUT,10)
        DO 200 I=1,NP
            WRITE(LUNOUT,20)
            DO 300 J=1,NP
                WRITE(LUNOUT,30) (A(I,J,K),K=1,NP)
300     CONTINUE
200 CONTINUE
C   IMPRIMA OS VICIOS
        WRITE(LUNOUT,40)
        DO 400 I=1,NP
            IF(PARAM(I).EQ.ZERO) GO TO 2222
            PERCEN=BIAS(I)/PARAM(I)*HUNDRD
            WRITE(LUNOUT,50) I,PARAM(I),BIAS(I),PERCEN
            GO TO 400
2222     CONTINUE
            WRITE(LUNOUT,50) I,PARAM(I),BIAS(I)
400 CONTINUE
C   IMPRIMA AS MEDIDAS DE CURVATURA MAXIMAS
        WRITE(LUNOUT,60) C1,C2

```



```

      RETURN
10  FORMAT(/1H ,10X,18HARRANJO ACELERACAO,
+       21H(EFEITO DE PARAMETRO))
20  FORMAT(/1H )
30  FORMAT(1H ,10X,10F12.4)
40  FORMAT(/1H ,10X,13HVICIOS DE BOX,///1H ,8X,9HPARAMETRO,9X,
+       16HESTIMATIVA DE MQ,16X,5HVICIO,8X,
+       20HPORCENTAGEM DE VICIO/)
50  FORMAT(1H ,6X,9HPARAMETRO,I2,2E20.8,F20.4)
60  FORMAT(///1H ,10X,18HCURVATURAS MAXIMAS//1H ,
+       15HINTRINSECA (IN),11X,F12.4//1H ,
+       24HEFEITO DE PARAMETRO (PE),3X,F12.4)
      END

```

```

      SUBROUTINE SQRDC(X,LDX,N,P,QRAUX,JPVT,WORK,JOB)
C***BEGIN PROLOGUE  SQRDC
C   THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C   FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C   From the book "Numerical Methods and Software"
C       by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C       Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SQRDC
      INTEGER LDX,N,P,JOB
      INTEGER JPVT(P)
      REAL X(LDX,4),QRAUX(4),WORK(10)
      INTEGER J,JP,L,LP1,LUP,MAXJ,PL,PU
      REAL MAXNRM,SNRM2,TT
      REAL SDOT,NRMXL,T
      LOGICAL NEGJ,SWAPJ
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SQRDC
      PL = 1
      PU = 0
      IF (JOB .EQ. 0) GO TO 60
C   PIVOTING HAS BEEN REQUESTED.  REARRANGE THE COLUMNS
C   ACCORDING TO JPVT.
      DO 20 J = 1, P
          SWAPJ = JPVT(J) .GT. 0
          NEGJ = JPVT(J) .LT. 0
          JPVT(J) = J
          IF (NEGJ) JPVT(J) = -J
          IF (.NOT.SWAPJ) GO TO 10
          IF (J .NE. PL) CALL SSWAP(N,X(1,PL),1,X(1,J),1)
          JPVT(J) = JPVT(PL)
          JPVT(PL) = J
          PL = PL + 1
10      CONTINUE
20      CONTINUE
      PU = P
      DO 50 JJ = 1, P
          J = P - JJ + 1
          IF (JPVT(J) .GE. 0) GO TO 40
          JPVT(J) = -JPVT(J)
          IF (J .EQ. PU) GO TO 30
          CALL SSWAP(N,X(1,PU),1,X(1,J),1)
          JP = JPVT(PU)
          JPVT(PU) = JPVT(J)
          JPVT(J) = JP
30      CONTINUE
          PU = PU - 1
40      CONTINUE

```

```

50  CONTINUE
60  CONTINUE
C   COMPUTE THE NORMS OF THE FREE COLUMNS.
    IF (PU .LT. PL) GO TO 80
    DO 70 J = PL, PU
        QRAUX(J) = SNRM2(N,X(1,J),1)
        WORK(J) = QRAUX(J)
70  CONTINUE
80  CONTINUE
C   PERFORM THE HOUSEHOLDER REDUCTION OF X.
C
    LUP = MIN0(N,P)
    DO 200 L = 1, LUP
        IF (L .LT. PL .OR. L .GE. PU) GO TO 120
C       LOCATE THE COLUMN OF LARGEST NORM AND BRING IT
C       INTO THE PIVOT POSITION.
        MAXNRM = 0.0E0
        MAXJ = L
        DO 100 J = L, PU
            IF (QRAUX(J) .LE. MAXNRM) GO TO 90
            MAXNRM = QRAUX(J)
            MAXJ = J
90     CONTINUE
100    CONTINUE
        IF (MAXJ .EQ. L) GO TO 110
        CALL SSWAP(N,X(1,L),1,X(1,MAXJ),1)
        QRAUX(MAXJ) = QRAUX(L)
        WORK(MAXJ) = WORK(L)
        JP = JPVT(MAXJ)
        JPVT(MAXJ) = JPVT(L)
        JPVT(L) = JP
110    CONTINUE
120    CONTINUE
        QRAUX(L) = 0.0E0
        IF (L .EQ. N) GO TO 190
C       COMPUTE THE HOUSEHOLDER TRANSFORMATION FOR COLUMN L.
        NRMXL = SNRM2(N-L+1,X(L,L),1)
        IF (NRMXL .EQ. 0.0E0) GO TO 180
        IF (X(L,L) .NE. 0.0E0) NRMXL = SIGN(NRMXL,X(L,L))
        CALL SSCAL(N-L+1,1.0E0/NRMXL,X(L,L),1)
        X(L,L) = 1.0E0 + X(L,L)
C       APPLY THE TRANSFORMATION TO THE REMAINING COLUMNS,
C       UPDATING THE NORMS.
        LP1 = L + 1
        IF (P .LT. LP1) GO TO 170
        DO 160 J = LP1, P
            T = -SDOT(N-L+1,X(L,L),1,X(L,J),1)/X(L,L)
            CALL SAXPY(N-L+1,T,X(L,L),1,X(L,J),1)
            IF (J .LT. PL .OR. J .GT. PU) GO TO 150
            IF (QRAUX(J) .EQ. 0.0E0) GO TO 150
            TT = 1.0E0 - (ABS(X(L,J))/QRAUX(J))**2
            TT = AMAX1(TT,0.0E0)
            T = TT
            TT = 1.0E0 + 0.05E0*TT*(QRAUX(J)/WORK(J))**2
            IF (TT .EQ. 1.0E0) GO TO 130
            QRAUX(J) = QRAUX(J)*SQRT(T)
            GO TO 140
130    CONTINUE
            QRAUX(J) = SNRM2(N-L,X(L+1,J),1)
            WORK(J) = QRAUX(J)

```

```

140      CONTINUE
150      CONTINUE
160      CONTINUE
170      CONTINUE
C      SAVE THE TRANSFORMATION.
      QRAUX(L) = X(L,L)
      X(L,L) = -NRMXL
180      CONTINUE
190      CONTINUE
200      CONTINUE
      RETURN
      END

      SUBROUTINE SAXPY(N,SA,SX,INCX,SY,INCY)
C***BEGIN PROLOGUE  SAXPY
C  THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C  FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C  From the book "Numerical Methods and Software"
C    by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C    Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SAXPY
      REAL SX(*),SY(*),SA
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SAXPY
      IF(N.LE.0.OR.SA.EQ.0.E0) RETURN
      IF(INCX.EQ.INCY) IF(INCX-1) 5,20,60
      5 CONTINUE
C      CODE FOR NONEQUAL OR NONPOSITIVE INCREMENTS.
C
      IX = 1
      IY = 1
      IF(INCX.LT.0)IX = (-N+1)*INCX + 1
      IF(INCY.LT.0)IY = (-N+1)*INCY + 1
      DO 10 I = 1,N
        SY(IY) = SY(IY) + SA*SX(IX)
        IX = IX + INCX
        IY = IY + INCY
      10 CONTINUE
      RETURN
C      CODE FOR BOTH INCREMENTS EQUAL TO 1
C      CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 4.
      20 M = MOD(N,4)
      IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
      DO 30 I = 1,M
        SY(I) = SY(I) + SA*SX(I)
      30 CONTINUE
      IF( N .LT. 4 ) RETURN
      40 MP1 = M + 1
      DO 50 I = MP1,N,4
        SY(I) = SY(I) + SA*SX(I)
        SY(I + 1) = SY(I + 1) + SA*SX(I + 1)
        SY(I + 2) = SY(I + 2) + SA*SX(I + 2)
        SY(I + 3) = SY(I + 3) + SA*SX(I + 3)
      50 CONTINUE
      RETURN
C      CODE FOR EQUAL, POSITIVE, NONUNIT INCREMENTS.
      60 CONTINUE
      NS = N*INCX
      DO 70 I=1,NS,INCX
        SY(I) = SA*SX(I) + SY(I)
      70 CONTINUE

```

```

RETURN
END

```

```

REAL FUNCTION SDOT(N,SX,INCX,SY,INCY)
C***BEGIN PROLOGUE SDOT
C THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C From the book "Numerical Methods and Software"
C by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE SDOT
REAL SX(*),SY(*)
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT SDOT
SDOT = 0.0E0
IF(N.LE.0)RETURN
IF(INCX.EQ.INCY) IF(INCX-1)5,20,60
5 CONTINUE
C CODE FOR UNEQUAL INCREMENTS OR NONPOSITIVE INCREMENTS.
IX = 1
IY = 1
IF(INCX.LT.0)IX = (-N+1)*INCX + 1
IF(INCY.LT.0)IY = (-N+1)*INCY + 1
DO 10 I = 1,N
SDOT = SDOT + SX(IX)*SY(IY)
IX = IX + INCX
IY = IY + INCY
10 CONTINUE
RETURN
C CODE FOR BOTH INCREMENTS EQUAL TO 1
C CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 5.
20 M = MOD(N,5)
IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
DO 30 I = 1,M
SDOT = SDOT + SX(I)*SY(I)
30 CONTINUE
IF( N .LT. 5 ) RETURN
40 MP1 = M + 1
DO 50 I = MP1,N,5
SDOT = SDOT + SX(I)*SY(I) + SX(I + 1)*SY(I + 1) +
1 SX(I + 2)*SY(I + 2) + SX(I + 3)*SY(I + 3) + SX(I + 4)*SY(I + 4)
50 CONTINUE
RETURN
C CODE FOR POSITIVE EQUAL INCREMENTS .NE.1.
60 CONTINUE
NS=N*INCX
DO 70 I=1,NS,INCX
SDOT = SDOT + SX(I)*SY(I)
70 CONTINUE
RETURN
END

```

```

REAL FUNCTION SNRM2(N,SX,INCX)
C***BEGIN PROLOGUE SNRM2
C THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C From the book "Numerical Methods and Software"
C by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE SNRM2
INTEGER NEXT

```

```

      REAL  SX(*), CUTLO, CUTHI, HITEST, SUM, XMAX, ZERO, ONE
      DATA  ZERO, ONE /0.0E0, 1.0E0/
      DATA CUTLO, CUTHI / 4.441E-16, 1.304E19 /
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SNRM2
      IF(N .GT. 0) GO TO 10
         SNRM2 = ZERO
         GO TO 300
10  ASSIGN 30 TO NEXT
      SUM = ZERO
      NN = N * INCX
C                                     BEGIN MAIN LOOP
      I = 1
20  GO TO NEXT,(30, 50, 70, 110)
30  IF( ABS(SX(I)) .GT. CUTLO) GO TO 85
      ASSIGN 50 TO NEXT
      XMAX = ZERO
C          PHASE 1. SUM IS ZERO
50  IF( SX(I) .EQ. ZERO) GO TO 200
      IF( ABS(SX(I)) .GT. CUTLO) GO TO 85
C          PREPARE FOR PHASE 2.
      ASSIGN 70 TO NEXT
      GO TO 105
C          PREPARE FOR PHASE 4.
100 I = J
      ASSIGN 110 TO NEXT
      SUM = (SUM / SX(I)) / SX(I)
105 XMAX = ABS(SX(I))
      GO TO 115
C          PHASE 2. SUM IS SMALL.
C          SCALE TO AVOID DESTRUCTIVE UNDERFLOW.
70  IF( ABS(SX(I)) .GT. CUTLO ) GO TO 75
C          COMMON CODE FOR PHASES 2 AND 4.
C          IN PHASE 4 SUM IS LARGE. SCALE TO AVOID OVERFLOW.
110 IF( ABS(SX(I)) .LE. XMAX ) GO TO 115
      SUM = ONE + SUM * (XMAX / SX(I))**2
      XMAX = ABS(SX(I))
      GO TO 200
115 SUM = SUM + (SX(I)/XMAX)**2
      GO TO 200
C          PREPARE FOR PHASE 3.
75  SUM = (SUM * XMAX) * XMAX
C  FOR REAL OR D.P. SET HITEST = CUTHI/N
C  FOR COMPLEX   SET HITEST = CUTHI/(2*N)
85  HITEST = CUTHI/FLOAT( N )
C          PHASE 3. SUM IS MID-RANGE. NO SCALING.
      DO 95 J =I,NN,INCX
         IF(ABS(SX(J)) .GE. HITEST) GO TO 100
95   SUM = SUM + SX(J)**2
      SNRM2 = SQRT( SUM )
      GO TO 300
200 CONTINUE
      I = I + INCX
      IF ( I .LE. NN ) GO TO 20
C          END OF MAIN LOOP.
C          COMPUTE SQUARE ROOT AND ADJUST FOR SCALING.
      SNRM2 = XMAX * SQRT(SUM)
300 CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE SSCAL(N,SA,SX,INCX)
C***BEGIN PROLOGUE  SSCAL
C   THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C   FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C   From the book "Numerical Methods and Software"
C       by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C       Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SSCAL
      REAL SA,SX(*)
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SSCAL
      IF(N.LE.0)RETURN
      IF(INCX.EQ.1)GOTO 20
C   CODE FOR INCREMENTS NOT EQUAL TO 1.
      NS = N*INCX
      DO 10 I = 1,NS,INCX
        SX(I) = SA*SX(I)
      10 CONTINUE
      RETURN
C   CODE FOR INCREMENTS EQUAL TO 1.
C   CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 5.
      20 M = MOD(N,5)
      IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
      DO 30 I = 1,M
        SX(I) = SA*SX(I)
      30 CONTINUE
      IF( N .LT. 5 ) RETURN
      40 MP1 = M + 1
      DO 50 I = MP1,N,5
        SX(I) = SA*SX(I)
        SX(I + 1) = SA*SX(I + 1)
        SX(I + 2) = SA*SX(I + 2)
        SX(I + 3) = SA*SX(I + 3)
        SX(I + 4) = SA*SX(I + 4)
      50 CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

      SUBROUTINE SSWAP(N,SX,INCX,SY,INCY)
C***BEGIN PROLOGUE  SSWAP
C   THIS PROLOGUE HAS BEEN REMOVED FOR REASONS OF SPACE
C   FOR A COMPLETE COPY OF THIS ROUTINE CONTACT THE AUTHORS
C   From the book "Numerical Methods and Software"
C       by D. Kahaner, C. Moler, S. Nash
C       Prentice Hall 1988
C***END PROLOGUE  SSWAP
      REAL SX(*),SY(*),STEMP1,STEMP2,STEMP3
C***FIRST EXECUTABLE STATEMENT  SSWAP
      IF(N.LE.0)RETURN
      IF(INCX.EQ.INCY) IF(INCX-1) 5,20,60
      5 CONTINUE
C   CODE FOR UNEQUAL OR NONPOSITIVE INCREMENTS.
      IX = 1
      IY = 1
      IF(INCX.LT.0)IX = (-N+1)*INCX + 1
      IF(INCY.LT.0)IY = (-N+1)*INCY + 1
      DO 10 I = 1,N
        STEMP1 = SX(IX)
        SX(IX) = SY(IY)
        SY(IY) = STEMP1
        IX = IX + INCX

```

```

        IY = IY + INCY
10 CONTINUE
    RETURN
C    CODE FOR BOTH INCREMENTS EQUAL TO 1
C    CLEAN-UP LOOP SO REMAINING VECTOR LENGTH IS A MULTIPLE OF 3.
20 M = MOD(N,3)
    IF( M .EQ. 0 ) GO TO 40
    DO 30 I = 1,M
        STEMP1 = SX(I)
        SX(I) = SY(I)
        SY(I) = STEMP1
30 CONTINUE
    IF( N .LT. 3 ) RETURN
40 MP1 = M + 1
    DO 50 I = MP1,N,3
        STEMP1 = SX(I)
        STEMP2 = SX(I+1)
        STEMP3 = SX(I+2)
        SX(I) = SY(I)
        SX(I+1) = SY(I+1)
        SX(I+2) = SY(I+2)
        SY(I) = STEMP1
        SY(I+1) = STEMP2
        SY(I+2) = STEMP3
50 CONTINUE
    RETURN
60 CONTINUE
C    CODE FOR EQUAL, POSITIVE, NONUNIT INCREMENTS.
    NS = N*INCX
    DO 70 I=1,NS,INCX
        STEMP1 = SX(I)
        SX(I) = SY(I)
        SY(I) = STEMP1
70 CONTINUE
    RETURN
    END

SUBROUTINE ARRAYS(A,DERIVS,STRAD,NPTS,NP,LUNOUT)
C
C  ESTA SUBROUTINE IMPRIME AS MATRIZES DE PRIMEIRA E SEGUNDA DERIVADAS,
C  SE FOREM REQUERIDAS NA SUBROUTINE BATES
    INTEGER NPTS,NP,LUNOUT,I,J,K
    DIMENSION A(NPTS,4,4),DERIVS(NPTS,4)
C    IMPRIME AS PRIMEIRAS DERIVADAS
    WRITE(LUNOUT,20)
    DO 100 I=1,NPTS
        WRITE(LUNOUT,30) I,(DERIVS(I,J),J=1,NP)
100 CONTINUE
C    IMPRIME AS SEGUNDAS DERIVADAS
    WRITE(LUNOUT,40)
    DO 200 I=1,NP
        WRITE(LUNOUT,50) I
        DO 300 J=1,NP
            WRITE(LUNOUT,60)(A(I,J,K),K=1,NP)
300 CONTINUE
200 CONTINUE
C    IMPRIME O RAO PADRONIZADO
    WRITE(LUNOUT,10) STRAD
    RETURN
10 FORMAT(////1H ,10X,13HRAIO PADRAO =,E13.6)

```

```

20 FORMAT(////1H ,10X,34HPRIMEIRAS DERIVADAS (PADRONIZADAS)//1H ,
+10HDATA POINT)
30 FORMAT(1H ,I10,10X,8E12.5/(1H ,20X,8E12.5))
40 FORMAT(////1H ,10X,33HSEGUNDAS DERIVADAS (PADRONIZADAS)//1H ,
+10HDATA POINT)
50 FORMAT(1H ,I5)
60 FORMAT(1H ,10X,8E12.5/(1H ,10X,8E12.5))
END

```

Resultado obtido para a isoterma de dessorção utilizando o modelo de Chung-Pfost:

PRIMEIRAS DERIVADAS (PADRONIZADAS)

DATA POINT

1	.16233E+02	.11575E+04	-.28364E+04	-.38421E+03
2	.16233E+02	.11575E+04	-.28364E+04	-.38421E+03
3	.16233E+02	.11575E+04	-.28364E+04	-.38421E+03
4	.16233E+02	.11575E+04	-.28364E+04	-.38421E+03
5	.16233E+02	.11575E+04	-.60507E+04	-.81962E+03
6	.16233E+02	.11575E+04	-.60507E+04	-.81962E+03
7	.16233E+02	.11575E+04	-.60507E+04	-.81962E+03
8	.16233E+02	.11575E+04	-.60507E+04	-.81962E+03
9	.16233E+02	.11575E+04	-.85104E+04	-.11528E+04
10	.16233E+02	.11575E+04	-.85104E+04	-.11528E+04
11	.16233E+02	.11575E+04	-.85104E+04	-.11528E+04
12	.16233E+02	.11575E+04	-.85104E+04	-.11528E+04
13	.16233E+02	.11575E+04	-.11264E+05	-.15258E+04
14	.16233E+02	.11575E+04	-.11264E+05	-.15258E+04
15	.16233E+02	.11575E+04	-.11264E+05	-.15258E+04
16	.16233E+02	.11575E+04	-.11264E+05	-.15258E+04
17	.16233E+02	.11575E+04	-.16037E+05	-.21724E+04
18	.16233E+02	.11575E+04	-.16037E+05	-.21724E+04
19	.16233E+02	.11575E+04	-.19589E+05	-.26535E+04
20	.16233E+02	.11575E+04	-.19589E+05	-.26535E+04
21	.16233E+02	.11575E+04	-.19589E+05	-.26535E+04
22	.16233E+02	.11575E+04	-.23544E+05	-.31893E+04
23	.16233E+02	.11575E+04	-.23544E+05	-.31893E+04
24	.16233E+02	.11575E+04	-.23544E+05	-.31893E+04
25	.18602E+02	.14595E+04	-.10839E+04	-.16155E+03
26	.18602E+02	.14595E+04	-.10839E+04	-.16155E+03
27	.18602E+02	.14595E+04	-.10839E+04	-.16155E+03
28	.18602E+02	.14595E+04	-.10839E+04	-.16155E+03
29	.18602E+02	.14595E+04	-.48325E+04	-.72028E+03
30	.18602E+02	.14595E+04	-.48325E+04	-.72028E+03
31	.18602E+02	.14595E+04	-.48325E+04	-.72028E+03
32	.18602E+02	.14595E+04	-.75415E+04	-.11240E+04
33	.18602E+02	.14595E+04	-.75415E+04	-.11240E+04
34	.18602E+02	.14595E+04	-.75415E+04	-.11240E+04
35	.18602E+02	.14595E+04	-.75415E+04	-.11240E+04
36	.18602E+02	.14595E+04	-.10831E+05	-.16144E+04
37	.18602E+02	.14595E+04	-.10831E+05	-.16144E+04
38	.18602E+02	.14595E+04	-.10831E+05	-.16144E+04
39	.18602E+02	.14595E+04	-.10831E+05	-.16144E+04
40	.18602E+02	.14595E+04	-.15449E+05	-.23026E+04
41	.18602E+02	.14595E+04	-.15449E+05	-.23026E+04
42	.18602E+02	.14595E+04	-.15449E+05	-.23026E+04
43	.18602E+02	.14595E+04	-.20069E+05	-.29913E+04
44	.18602E+02	.14595E+04	-.20069E+05	-.29913E+04
45	.18602E+02	.14595E+04	-.20069E+05	-.29913E+04

46 .18602E+02 .14595E+04 -.22735E+05 -.33887E+04
 47 .18602E+02 .14595E+04 -.22735E+05 -.33887E+04
 48 .20563E+02 .17216E+04 .57986E+03 .92224E+02
 49 .20563E+02 .17216E+04 .57986E+03 .92224E+02
 50 .20563E+02 .17216E+04 -.36175E+04 -.57535E+03
 51 .20563E+02 .17216E+04 -.36175E+04 -.57535E+03
 52 .20563E+02 .17216E+04 -.36175E+04 -.57535E+03
 53 .20563E+02 .17216E+04 -.64554E+04 -.10267E+04
 54 .20563E+02 .17216E+04 -.64554E+04 -.10267E+04
 55 .20563E+02 .17216E+04 -.64554E+04 -.10267E+04
 56 .20563E+02 .17216E+04 -.10214E+05 -.16245E+04
 57 .20563E+02 .17216E+04 -.10214E+05 -.16245E+04
 58 .20563E+02 .17216E+04 -.15208E+05 -.24188E+04
 59 .20563E+02 .17216E+04 -.15208E+05 -.24188E+04
 60 .20563E+02 .17216E+04 -.19722E+05 -.31366E+04
 61 .20563E+02 .17216E+04 -.19722E+05 -.31366E+04
 62 .20563E+02 .17216E+04 -.19722E+05 -.31366E+04
 63 .20563E+02 .17216E+04 -.21679E+05 -.34479E+04
 64 .20563E+02 .17216E+04 -.21679E+05 -.34479E+04
 65 .20563E+02 .17216E+04 -.21679E+05 -.34479E+04
 66 .20563E+02 .17216E+04 -.30622E+05 -.48703E+04
 67 .20563E+02 .17216E+04 -.30622E+05 -.48703E+04
 68 .22260E+02 .19564E+04 .22275E+04 .37190E+03
 69 .22260E+02 .19564E+04 .22275E+04 .37190E+03
 70 .22260E+02 .19564E+04 -.25294E+04 -.42230E+03
 71 .22260E+02 .19564E+04 -.25294E+04 -.42230E+03
 72 .22260E+02 .19564E+04 -.53835E+04 -.89881E+03
 73 .22260E+02 .19564E+04 -.53835E+04 -.89881E+03
 74 .22260E+02 .19564E+04 -.95554E+04 -.15953E+04
 75 .22260E+02 .19564E+04 -.95554E+04 -.15953E+04
 76 .22260E+02 .19564E+04 -.95554E+04 -.15953E+04
 77 .22260E+02 .19564E+04 -.13294E+05 -.22195E+04
 78 .22260E+02 .19564E+04 -.13294E+05 -.22195E+04
 79 .22260E+02 .19564E+04 -.13294E+05 -.22195E+04
 80 .22260E+02 .19564E+04 -.13294E+05 -.22195E+04
 81 .22260E+02 .19564E+04 -.19166E+05 -.31998E+04
 82 .22260E+02 .19564E+04 -.19166E+05 -.31998E+04
 83 .22260E+02 .19564E+04 -.19166E+05 -.31998E+04
 84 .22260E+02 .19564E+04 -.19166E+05 -.31998E+04
 85 .22260E+02 .19564E+04 -.20495E+05 -.34218E+04
 86 .22260E+02 .19564E+04 -.20495E+05 -.34218E+04
 87 .22260E+02 .19564E+04 -.20495E+05 -.34218E+04
 88 .22260E+02 .19564E+04 -.20495E+05 -.34218E+04
 89 .22260E+02 .19564E+04 -.30804E+05 -.51430E+04
 90 .22260E+02 .19564E+04 -.30804E+05 -.51430E+04
 91 .22260E+02 .19564E+04 -.30804E+05 -.51430E+04

SEGUNDAS DERIVADAS (PADRONIZADAS)

DATA POINT

1
 -.80936E+00 .00000E+00 -.42605E+03 -.57712E+02
 .00000E+00 .00000E+00 -.30380E+05 -.41153E+04
 -.42605E+03 -.30380E+05 .14889E+06 .10084E+05
 -.57712E+02 -.41153E+04 .10084E+05 .13660E+04
 2
 -.80936E+00 .00000E+00 -.42605E+03 -.57712E+02
 .00000E+00 .00000E+00 -.30380E+05 -.41153E+04
 -.42605E+03 -.30380E+05 .14889E+06 .10084E+05
 -.57712E+02 -.41153E+04 .10084E+05 .13660E+04
 3
 -.80936E+00 .00000E+00 -.42605E+03 -.57712E+02

.00000E+00 .00000E+00 -.30380E+05 -.41153E+04
 -.42605E+03 -.30380E+05 .14889E+06 .10084E+05
 -.57712E+02 -.41153E+04 .10084E+05 .13660E+04

4

-.80936E+00 .00000E+00 -.42605E+03 -.57712E+02
 .00000E+00 .00000E+00 -.30380E+05 -.41153E+04
 -.42605E+03 -.30380E+05 .14889E+06 .10084E+05
 -.57712E+02 -.41153E+04 .10084E+05 .13660E+04

RAIO PADRAO = .313528E+00

ARRANJO ACELERACAO(EFEITO DE PARAMETRO)

-.0004	.0003	-.0024	.0039
.0003	.0000	.0036	-.0057
-.0024	.0036	-.0311	.0501
.0039	-.0057	.0501	.0670
.0000	-.0002	.0000	.0000
-.0002	.0005	.0001	-.0001
.0000	.0001	.0000	-.0002
.0000	-.0001	-.0002	.0975
.0000	.0000	-.0002	.0000
.0000	.0000	.0000	.0004
-.0002	.0000	-.0001	.0000
.0000	.0004	.0000	.0113
.0000	.0000	.0000	-.0002
.0000	.0000	-.0002	.0005
.0000	-.0002	.0000	-.0001
-.0002	.0005	-.0001	.0073

VICIOS DE BOX

PARAMETRO	ESTIMATIVA DE MQ	VICIO	PORCENTAGEM DE VICIO
PARAMETRO 1	.20056100E+02	.12624260E-03	.06
PARAMETRO 2	-.52500000E+00	-.72163300E-07	.00
PARAMETRO 3	.38100000E-01	.10370240E-06	.03
PARAMETRO 4	-.38200000E+00	-.25742370E-07	.00

CURVATURAS MAXIMAS

INTRINSECA (IN) .0006

EFEITO DE PARAMETRO (PE) .1257

Apêndice E

Distribuição do Teor de Umidade no Tempo (PCC)

Estão apresentados nas Figuras D.1 a D.4 as representações gráficas das distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m. Esses dados foram obtidos a partir dos experimentos do PCC cuja metodologia está apresentada no Capítulo 4.

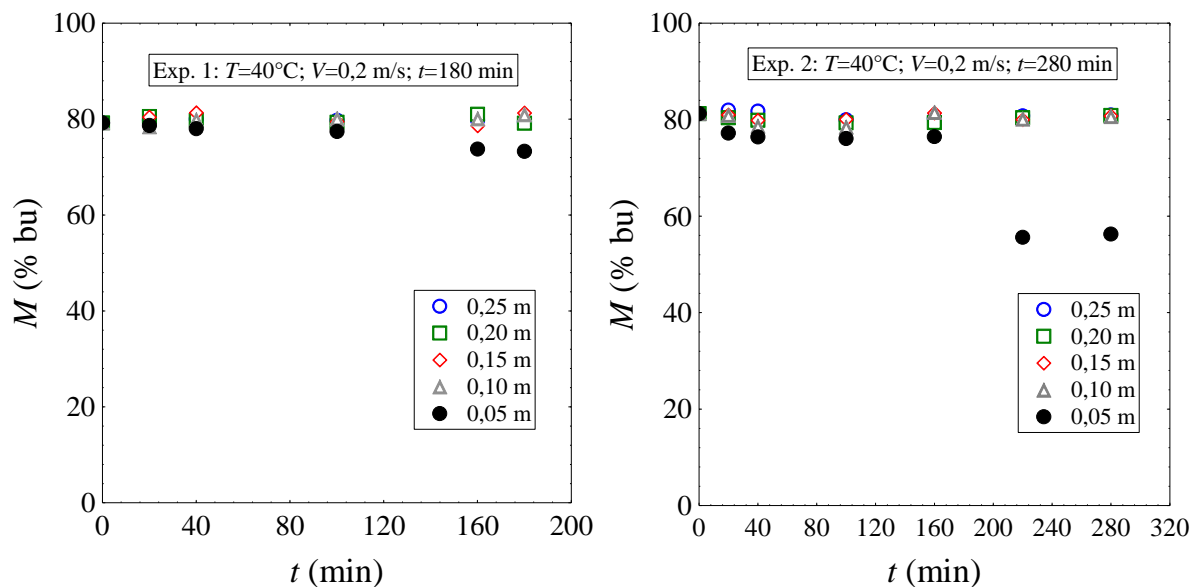


Figura D.1 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos 1 e 2).

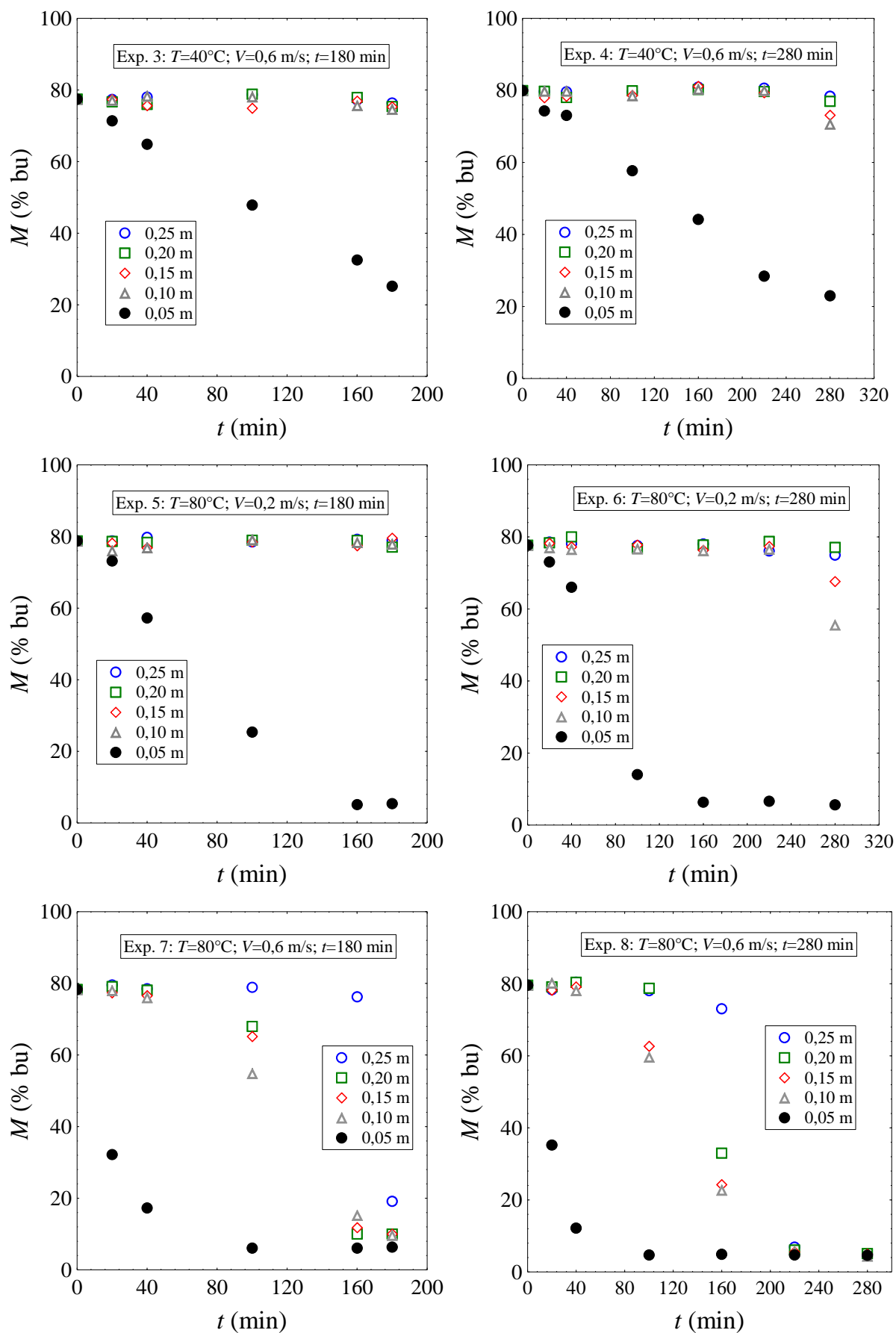


Figura D.2 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos de 3 a 8).

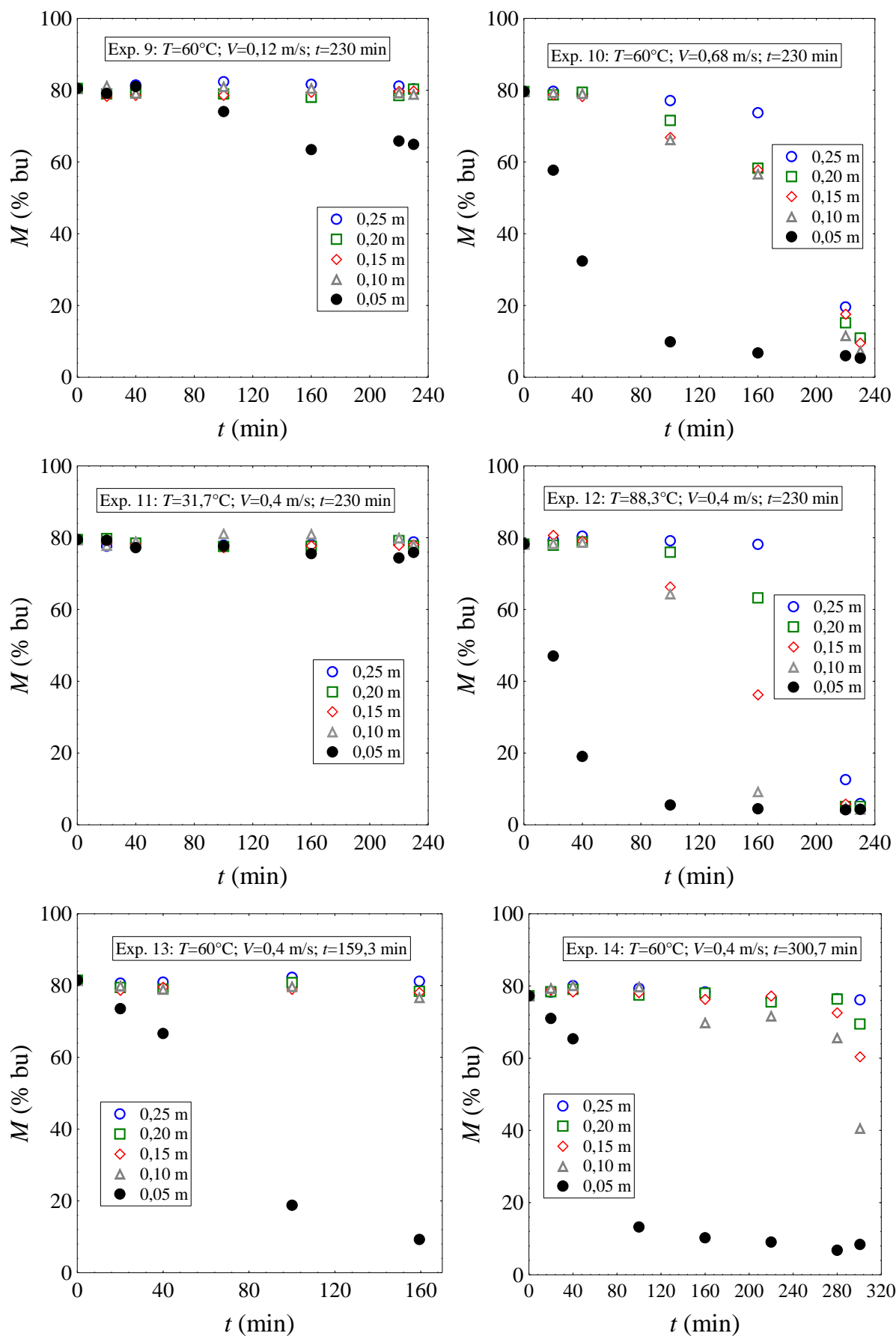


Figura D.3 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos de 9 a 14).

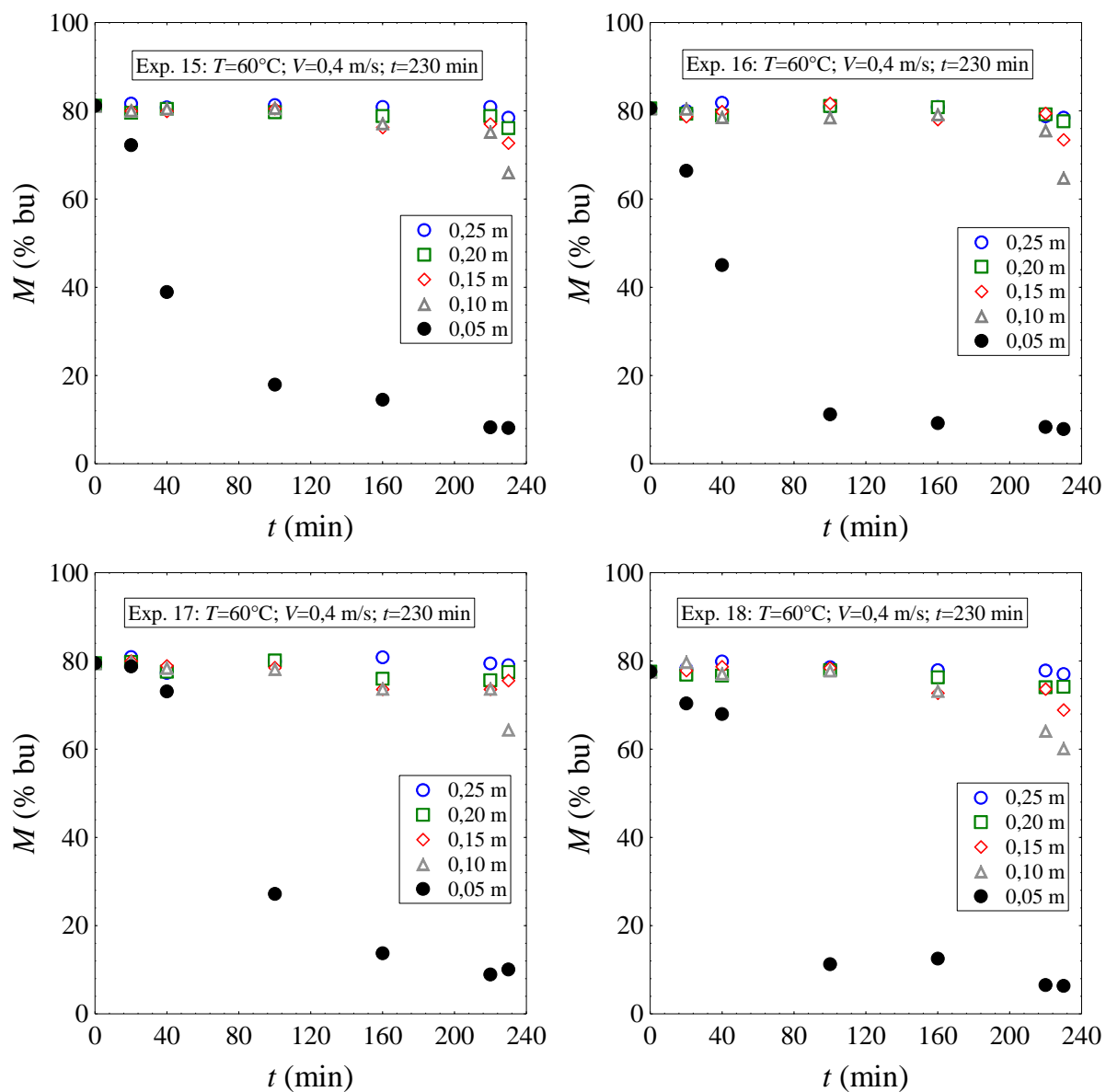


Figura D.4 – Distribuições dos teores de umidade em função do tempo de secagem amostradas nas respectivas posições axiais do leito iguais a 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 m (Experimentos de 15 a 18).

Apêndice F

Rotina em MATLAB

O MATLAB é um ambiente de programação para desenvolvimento de algoritmos, análise de dados, visualização e cálculo numérico. Através dele, podem-se resolver problemas de computação técnica mais rápido do que com linguagens de programação tradicionais, como C, C++ e Fortran. O MATLAB é utilizado em uma ampla gama de aplicações, incluindo processamento de sinais, comunicação, design de controle, teste e medição, modelagem e análise financeira, e biologia computacional.

A rotina utilizada para resolução do modelo a duas fases da transferência simultânea de calor e massa do Experimento 1 do PCC apresentado no Capítulo 4 se encontra apresentada abaixo.

```
function simula
```

```
clc
```

```
close all
```

```
clear all
```

```
% Parâmetros do modelo
```

```
Epsilon = 0.5; % Porosidade do leito (adimensional)
```

```
Rho = 0.82354; % Densidade da acerola (g/cm3)
```

```
dp = 0.999; % Diâmetro da acerola (cm)
```

```
Rds = 25.0; % Diâmetro do secador (cm)
```

```
Fhi = 0.586; % Esfericidade (adimensional)
```

```
Visc = 0.185e-3; % Viscosidade (g/cm.s)
```

```
Rkf=0.637e-4;%Condutividade termica do ar (cal/cm.s.°C)
```

```
Cpf = 0.25; % Calor específico do ar seco(cal/g.°C)
```

```

Cpv=0.28; % Calor específico do vapor de água (cal/g.°C)
Cps = 1.7829; % Calor específico do sólido (cal/g.°C)
Cpl = 1.0; % Calor específico da água líquida (cal/g.°C)
lambda = 573; % Calor latente de vaporização (cal/g)
Ral = 25.0; % Altura do secador (cm)

% Parâmetros do Método Numérico
N=26;
hyaux=linspace(0,0.25,N);
hy=hyaux(2)-hyaux(1);

%Experimento – Condições:
Ufo=0.006223; %(AD)
Uso=0.815; %(AD)
Tfo=40.0; %°C
Tso=25.0; %°C

W0=Ufo; %AD
Tf0=Tfo;%°C
M0=Uso; %AD
Vsuperficial= 0.2; % (cm/s)
Rhof=1.2e-3*293.15/(Tfo+273.15);% Densidade do fluido (g/cm^3)
Gf=Vsuperficial*Rhof*(1/1+Ufo); % (g/cm^2.s)

%Teor de Umidade das sementes experimental
eixot1=180*60*[0.00 0.1111 0.2222 0.5555 0.8888 1.00];
%      [0 20 40 100 160 180]
graf1=1e-2*[ 81.5 78.68 78.01 77.42 73.79 73.31
             81.5 78.46 79.94 80.07 80.10 80.97
             81.5 80.41 81.38 79.52 78.66 80.97
             81.5 80.57 79.76 79.39 81.05 81.00
             81.5 79.82 80.04 79.76 79.80 81.41];

a = 6*(1-Epsilon)/(Fhi*dp); % (1/cm)
Pr=Visc*Cpf/Rkf; % AD
Re=Gf*dp/Visc; % AD
h= (2+1.1*Pr^(1/3)*Re^0.6*Rkf/dp); % (cal/cm^2.s.°C)

options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',1e-4);
[T,Y] = ode23s(@rigid,[1e-8 180*60],[Uso*ones(1,N) Ufo*ones(1,N)
Tso*ones(1,N) Tfo*ones(1,N)],options, ...
Epsilon,Rho,dp,Rds,Fhi,Visc,Rkf,Cpf,Cpv,Cps,Cpl,lambda,Ral,N,hy,
Ufo,Uso,Tfo,Tso,W0,Tf0,Vsuperficial,Gf,Rhof,a,Pr,Re,h,M0);

```



```

figure(1)
hold on
plot(T,Y(:,6),'r.-',T,Y(:,11),'b.-',T,Y(:,16),'k.-',T,Y(:,21),'g.-
',T,Y(:,26),'m.-') % 6 11 21 31 41
xlabel('Tempo (seg)')
ylabel('Umidade do sólido (bs)')
title('Exp1 T=40°C V=0.2m/s Tempo=180min')
legend('0.05m sim','0.10m sim','0.15m sim','0.20m sim','0.25m
sim','0.05m exp','0.10m exp','0.15m exp','0.20m exp','0.25m exp',0)
hold off

```

```

function dY = rigid(t, Y, Epsilon, Rho, dp, Rds, Fhi, Visc, Rkf, Cpf,
Cpv, Cps, Cpl, lambda, Ral, N, hy, Ufo, Uso, Tfo, Tso, W0, Tf0,
Vsuperficial, Gf, Rhof, a, Pr, Re, h, M0)

```

```

dY = zeros(4*N,1);

```

```

for i=1:N
    M(i)=Y(i);
    W(i)=Y(N+i);
    Ts(i)=Y(2*N+i);
    Tf(i)=Y(3*N+i);
end

```

```

for i=1:N

    if i==1
        dWdy(i)=(W(i)-W0)/hy;
        dTfdy(i)=(Tf(i)-Tf0)/hy;
    else
        dWdy(i)=(W(i)-W(i-1))/hy;
        dTfdy(i)=(Tf(i)-Tf(i-1))/hy;
    end

```

```

K(i)=0.00133 - 0.00093*Vsuperficial - 0.00066*(Tf(i)+ 273.15) +
0.00051*Vsuperficial*(Tf(i)+ 273.15);
Pab(i)=(28.97/18*W(i))/(1+28.97/18*W(i))*(695.1/760); %
(g.cm/s^2)
Psat(i)=exp(18.3036-3816.44/(Ts(i)+227.02))/760; % (g.cm/s^2)
UR(i)= Pab(i)/Psat(i); % AD
Meq(i)=1/100*(exp(-0.07382-
1*0.0132*(Ts(i)+273.15)+1.5778*exp(UR(i))));
dMdt(i)= -((1.168*(M0-Meq(i)))*((K(i)*t)^0.168)*(K(i)*exp(-
(K(i)*t))^1.168

```

$f(i) = -(1 - \text{Epsilon}) * \text{Rho} * dMdt(i); \% \text{ (g/cm}^3.s)$

$dY(i) = dMdt(i); \% \text{ Balanço de massa para o sólido (1/s = 1/s)}$

$dY(i+N) = (f(i) - Gf * dWdy(i)) / (\text{Epsilon} * \text{Rhof}); \% \text{ Balanço de massa para o fluido (1/s = [g/cm}^3.s - \text{g/cm}^2.s * 1/\text{cm}] / [\text{g/cm}^3])$

$dY(i+2*N) = (h * a * (Tf(i) - Ts(i)) - f(i) * (\text{lambda} + \text{Cpv} * (Tf(i) - Ts(i)))) / ((1 - \text{Epsilon}) * \text{Rho} * (\text{Cps} + M(i) * \text{Cpl})); \% \text{ Balanço de energia para o solido (}^\circ\text{C/s} = [(\text{cal/cm}^3.s.^\circ\text{C}) * (^\circ\text{C})] + [\text{g/cm}^3.s * [(\text{cal/g}) + (\text{cal/g.}^\circ\text{C}) * (^\circ\text{C})]] / [(\text{g/cm}^3) * (\text{cal/g.}^\circ\text{C})])$

$dY(i+3*N) = (-h * a * (Tf(i) - Ts(i)) - Gf * (\text{Cpf} + W(i) * \text{Cpv}) * dTfdy(i)) / (\text{Epsilon} * \text{Rhof} * (\text{Cpf} + W(i) * \text{Cpv})); \% \text{ Balanço de energia para o fluido (}^\circ\text{C/s} = [(\text{cal/cm}^3.s.^\circ\text{C}) * (^\circ\text{C})] - [(\text{g/cm}^2.s) * (\text{cal/g.}^\circ\text{C}) * (^\circ\text{C/cm})])$

end

Anexo A

Equações Auxiliares

As equações que descrevem as condições do ar de secagem estão apresentadas a seguir (BARROZO, 1995).

A umidade absoluta do ar (W) é dada pela equação aplicada a gases com comportamento ideal:

$$W = 0,622 \cdot \left[\frac{P_v}{P - P_v} \right] \quad (\text{A.1})$$

Sendo: P_v a pressão de vapor e P a pressão do sistema.

A pressão de vapor (P_v) é dada por:

$$P_v = P_{sat} - A \cdot (T_f - T) \cdot P, \text{ sendo:} \quad (\text{A.2})$$

$$A = \frac{C_{pf}}{0,622 \cdot \lambda} \cdot \left[\frac{P - P_{sat}}{P} \right] \quad (\text{A.3})$$

Sendo: P_{sat} a pressão de saturação.

A pressão de vapor saturado é dada pela expressão de Antoine:

$$P_{sat} = \exp \left[\frac{18,3036 - \frac{3816,44}{(T_s + 273,15) - 46,13}}{760} \right] \quad (\text{A.4})$$

A umidade relativa do ar é dada pela equação:

$$UR = \left[\frac{P_{ab}}{P_{sat}} \right] \quad (\text{A.5})$$

Sendo P_{ab} a pressão de vapor da água na temperatura do ar:

$$P_{ab} = \left(\frac{\left(\frac{28,97}{18} W \right)}{1 + \left(\frac{28,97}{18} W \right)} \right) \quad (\text{A.6})$$