

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DOS FRUTOS DO AÇAÍ (*Euterpe oleracea Mart.*) EM SECADOR DE LEITO FIXO.

A. G. P. SILVA¹, L. J. G. FARIA¹, C. M. L. COSTA¹

¹Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: adriano.silva@itec.ufpa.br

RESUMO: Antocianinas são corantes naturais que conferem cor a folhas, flores e frutas, apresentam potencial para uso como corante, além de atividade antioxidante e terapêutica. Essas características estimulam buscar formas de utilização desses corantes na indústria de diversos segmentos, além de fomentar pesquisas acerca de sua estabilidade. Nesse trabalho, realizou-se o estudo da secagem dos frutos de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) em secador de leito fixo, avaliando estatisticamente as influências das variáveis de entrada temperatura (T), tempo de secagem (t) e vazão do ar de secagem (Q) nas respostas: razão de umidade e degradação das antocianinas presente no fruto do açaí. Foram obtidas as curvas de cinética de secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C e nas vazões de 0,120, 0,323 e 0,340 m³/s. Dentre os modelos de cinética de secagem avaliados o modelo de Midilli et al. foi o que melhor descreveu os dados experimentais. A condição ótima de secagem foi avaliada utilizando o conceito de deseabilidade global. Dentre as condições estabelecidas neste trabalho, o valor ótimo da Função Deseabilidade é quando T é deslocada para ao nível mais alto (70 °C), t para o mínimo (120min) e Q para o nível máximo (340 m³/s).

1. INTRODUÇÃO

Antocianinas são compostos com diversas aplicações industriais como corantes e podem ser obtidas a partir de fontes naturais acessíveis. Corantes são substâncias que conferem, intensificam ou restauram a cor de um alimento e são classificados como aditivos alimentares. A utilização de corantes naturais que podem substituir corantes artificiais é relevante tendo em vista que os artificiais são potencialmente tóxicos e podem causar reações adversas nos consumidores.

O açaí, fruto tipicamente tropical, surge como uma promissora opção, uma vez que é encontrado em abundância no Norte do Brasil e apresenta alto teor de antocianinas. Além destes fatores, o açaí, possui um grande apelo mercadológico, sendo considerado um fruto muito nutritivo (ROGEZ, 2000). Para melhor aproveitar o potencial dos corantes naturais são imprescindíveis estudos na busca de soluções para questões como novas fontes e estabilidade. Assim, a obtenção de um produto final de fácil manuseio, armazenagem e principalmente de maior estabilidade, assume grande importância.

A secagem é uma das principais operações de pré-processamento das fontes naturais, influenciando nas propriedades químicas e físicas dos compostos extraídos dessas fontes. Devido a complexidade de se trabalhar com produtos naturais, o processo de secagem e os requisitos necessários à armazenagem, devem ser realizados mediante métodos estatísticos apropriados, com os quais é possível analisar os efeitos das variáveis estudadas.

Este trabalho tem como principal objetivo otimizar a secagem dos frutos de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*), com base na técnica de planejamento fatorial Box-Behnken, utilizando um secador de leito fixo. Os efeitos das variáveis de controle (temperatura, tempo e vazão do ar de secagem), na qualidade dos frutos foram avaliados através das variáveis de resposta: umidade final e degradação de antocianinas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os frutos do açaí foram adquiridos na Feira do Açaí em Belém-Pará nos meses de outubro e dezembro de 2013 e levados ao laboratório, os quais foram imediatamente congelados em freezer até a realização dos experimentos.

2.1. Sistema Experimental

A secagem foi realizada em um secador de leito fixo o qual consiste de um duto de 25,4 cm de seção quadrada, contendo um soprador centrífugo com controle de velocidade. Compõe ainda o secador dois pares de resistência elétricas de 2 kW e 1kW cada, propiciando o aquecimento do ar. Adaptado a esta unidade, encontra-se o corpo do secador constituído de vidro pirex, contendo dispositivos para medidas de temperatura do ar. O equipamento dispõe ainda de um cesto cilíndrico telado, em aço inoxidável, no interior do qual são depositadas os frutos de açaí, ficando sujeitos ao contato do ar de secagem a partir de sua base e pelas laterais do dispositivo. Este cesto possui diâmetro interno 12,5 cm e altura 25,5 cm. No decorrer do experimento, fica suspenso no interior do corpo cilíndrico de vidro, adaptado a uma balança eletrônica, que indica continuamente o decréscimo da massa do material.

2.2. Ensaios de Cinética de Secagem

Os ensaios de secagem foram conduzidos nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, nas vazões de 0,120, 0,323 e 0,340 m³/s, mantendo constante a massa frutos de açaí previamente descongelados em 1500 g. O cálculo da razão de umidade (X_r) do produto, durante as diferentes condições experimentais, foi estimado pela Equação 1, sendo: X_r a razão de umidade, adimensional; X_t é o teor de umidade no tempo t , decimal b.s e X_o denota teor de umidade inicial do produto, decimal b.s.

$$X_r = \frac{X_t}{X_o} \quad (1)$$

As massas de sólido seco, após os processos de secagem, necessárias ao cálculo dos teores de umidade em base seca, foram determinadas diretamente em estufa com circulação de ar forçada, a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por 24 horas, conforme metodologia padronizada.

Os teores de umidade adimensionais em função do tempo de secagem foram avaliados por seis modelos matemáticos conforme sumarizados na Tabela 1 e descritas nos trabalhos de Radünz et al. (2010) e Meziane (2011). A escolha do modelo mais adequado foi realizada com base nas estatísticas: coeficiente de determinação (R^2), o erro médio relativo (EMR), dado pela equação 2, e pela análise dos gráficos da distribuição dos resíduos (aleatório ou tendencioso).

$$D = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (2)$$

Tabela 1 - Modelos matemáticos utilizados nos ajustes da cinética de secagem

Modelo	Equação
Dois Termos	$Xr = a \cdot e^{(-k_0t)} + b \cdot e^{(-k_1t)}$
Henderson e Pabis modificado	$Xr = a \cdot e^{(-kt)} + b \cdot e^{(-gt)} + c \cdot e^{(-ht)}$
Midilliet al.	$Xr = a \cdot e^{(-kt^n)} + b \cdot t$
Page	$X_R = e^{(-Kt^n)}$
Page modificado	$Xr = e^{(-kt)^n}$
Verma	$Xr = a \cdot e^{(-kt)} + (1 - a) \cdot e^{(-gt)}$

2.3. Planejamento Estatístico

Foram realizadas 15 corridas experimentais, sendo três no ponto central conforme o planejamento de Box-Behnken. As variáveis de entrada foram: Temperatura (T), tempo (t) e vazão do ar (Q); codificadas como X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente. As variáveis de resposta analisadas foram: Razão de umidade (Xr); adimensional e degradação das antocianinas (D); porcentagem. Na Tabela 2 são apresentados os valores das variáveis de entrada do processo.

Tabela 2 - Variáveis de entrada e seus respectivos níveis

Variáveis	Notação	Níveis		
		-1	0	1
T (°C)	X_1	50	60	70
t (min)	X_2	120	240	360
Q (m ³ /s)	X_3	0,120	0,323	0,340

2.4. Extração das antocianinas

Após a secagem, de 30 g dos frutos foram utilizados para avaliar a porcentagem de degradação das antocianinas. A análise quantitativa das antocianinas extraídas dos frutos do açaí foi realizada de acordo com o método de Fuleki e Francis (1968) posteriormente revisada por Lees e Francis (1972). O tempo e a forma de extração foram conduzidos conforme a metodologia de Constant,(2003). Utilizando pH único, onde após 24 h, as amostras foram filtradas, uma alíquota de 1 ml de cada extrato foi diluída em 10 ml de etanol 95% com HCl 1,5 N (85:15), deixada em repouso em ausência de luz por 2 h e levada à leitura espectrofotométrica da absorbância em 535 nm. As análises de absorbância foram feitas em

espectrofotômetro UV-Visível, realizadas em duplicata e para o cálculo da concentração utilizou-se a Equação 3, em termos de cianidina:

$$\text{Antocioninas(mg|100g de amostra)} = \frac{\text{Abs}\lambda_{\text{máx}} \cdot \text{Fd} \cdot 100}{E_{1\text{cm}}^{1\%}} (3)$$

Em que: $\text{Abs}\lambda_{\text{máx}}$ é a absorvância no comprimento de onda máximo (535nm); Fd é o fator de diluição e $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (absortividade molar a 535nm) = 98,29 (antocianinas de *Cranberries*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de Secagem

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros estatísticos (coeficiente de determinação - R^2 , erro médio relativo - EMR, e análise dos gráficos de resíduos - R) utilizados para avaliar os modelos matemáticos que descrevem a cinética de secagem dos frutos de açaí em leito fixo.

Tabela 3 - Avaliação da qualidade dos modelos matemáticos utilizados na cinética de secagem

Modelo	T (°C)	Q = 0,340 m ³ /s			Q = 0,323 m ³ /s			Q = 0,120 m ³ /s		
		R ² (%)	EMR(%)	R	R ² (%)	EMR(%)	R	R ² (%)	EMR(%)	R
Dois Termos	50	99,89	0,096	A	98,1	0,293	T	99,58	0,131	A
	60	99,37	0,408	A	98,71	0,327	T	96,72	0,512	A
	70	98,72	0,669	T	99,6	0,348	T	97,83	0,561	A
Henderson e Pabis modificado	50	97,55	0,438	T	98,12	0,302	T	99,58	0,131	A
	60	99,08	0,464	A	98,72	0,326	T	96,76	0,512	A
	70	98,72	0,669	A	99,63	0,325	T	97,83	0,561	A
Midilliet al.	50	99,95	0,068	A	99,8	0,147	A	99,65	0,113	A
	60	99,57	0,348	A	99,8	0,163	A	99,15	0,262	A
	70	99,09	0,617	A	99,83	0,3	A	99,68	0,2	A
Page	50	98,25	0,408	T	98,62	0,325	T	99,49	0,147	A
	60	99,19	0,368	A	99,01	0,331	A	97,9	0,124	A
	70	98,21	0,763	A	99,42	0,431	T	95,87	0,744	A
Page modificado	50	58,02	2,193	T	85,28	1,277	T	99,33	0,175	T
	60	84,63	2,241	T	89,57	1,355	T	83,44	1,162	T
	70	96,44	1,121	T	98,97	0,596	T	93,98	0,991	A
Verma	50	99,89	0,096	A	99,83	0,136	A	99,63	0,118	A
	60	99,37	0,407	A	89,57	1,355	T	99,13	0,272	A
	70	99,24	0,611	A	99,79	0,272	A	99,75	0,168	A

A partir da análise da Tabela 2 observa-se que o modelo matemático de Midilli *et al.* (2002) foi o que melhor descreveu os dados da cinética de secagem para os três níveis de vazão do ar de secagem e na faixa de temperatura estudada, pois os coeficientes de determinação estão acima de 99 %, os valores para o erro médio relativo foram menores que 1 % e a distribuição de resíduos foi totalmente aleatória.

Com base no estudo da cinética de secagem dos frutos de açaí em leito fixo constatou-se que o equilíbrio termodinâmico entre o material e o ar atmosférico não foi alcançado dentro das condições experimentais avaliadas, porém a umidade diminuiu continuamente com o tempo de secagem e com o aumento da temperatura do ar, concordando assim com os fundamentos da teoria de secagem (Strumillo e Kudra, 1986).

Outro fator observado foi o efeito significativo da temperatura sobre as curvas de secagem, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre maior taxa de remoção de água do material, fato encontrado por diversos pesquisadores para a secagem de biomateriais (Radünz *et al.*, 2010; Kadam *et al.*, 2011).

3.1 Análise Estatística

A Tabela 4 corresponde a matriz de experimentos com as variáveis de entrada originais e os resultados médios das variáveis de resposta. As corridas foram realizadas de forma randomizada para minimizar os erros experimentais.

Tabela 3 - Matriz de experimentos Box-Behnken e os resultados das variáveis de resposta.

Corrida	Variáveis Codificadas			Variáveis Originais (unidade)			Variáveis de Resposta (unidade)	
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	t (min)	Q (m ³ /s)	X _R (adim.)	D (%)
1	-1	-1	0	50	120	0,323	0,86	42,29
2	1	-1	0	70	120	0,323	0,73	35,02
3	-1	1	0	50	360	0,323	0,70	70,35
4	1	1	0	70	360	0,323	0,53	46,71
5	-1	0	-1	50	240	0,120	0,83	59,19
6	1	0	-1	70	240	0,120	0,74	52,69
7	-1	0	1	50	240	0,340	0,54	76,47
8	1	0	1	70	240	0,340	0,56	71,9
9	0	-1	-1	60	120	0,120	0,87	20,96
10	0	1	-1	60	360	0,120	0,64	78,66
11	0	-1	1	60	120	0,340	0,78	42,41
12	0	1	1	60	360	0,340	0,56	80,69
13	0	0	0	60	240	0,323	0,73	73,93
14	0	0	0	60	240	0,323	0,72	60,84
15	0	0	0	60	240	0,323	0,70	67,56

Contrário ao que se imaginava, a análise da Tabela 3 demonstrou que as maiores degradações de antocianinas ocorreram nas corridas realizadas com as menores temperaturas, quando apenas a temperatura de secagem foi o parâmetro diferencial. Este fato pode ser verificado na corrida 2 (70 °C) a qual gerou menor degradação de antocianinas que a corrida 1 (50 °C). Este fato também pode ser verificado quando se comparou as corridas 3-4, 5-6 e 7-8.

Segundo Gonnet (1998) as antocianinas são estáveis e se encontram na forma colorida como cátion flavilium apenas em soluções bastante ácidas. Lewis *et al.* (1995) afirma que a proteção do cátion flavilium contra a hidratação é absolutamente necessária para manter a coloração das soluções, ou seja, uma maneira de reter esta coloração seria pela remoção da

água do meio o que promoveria o deslocamento do equilíbrio hidratação/desidratação para direção da forma colorida AH^+ . Logo, essa seria uma possível explicação para o fato de ter se encontrado valores mais baixos de degradação de antocianinas nas secagens realizadas com as maiores temperaturas, pois essa condição experimental (temperatura mais alta) favorece a remoção umidade dos frutos de açaí, proporcionado assim a forma colorida AH^+ , coloração esta que é indicadora da estabilidade das antocianinas.

Visando analisar os efeitos das variáveis de controle nas respostas realizou-se a análise da ANOVA para as respostas Xr e D (Tabela 5) onde foram considerados os níveis de significância $p=0,01$ (confiança de 99 %), $p=0,05$ (confiança de 95 %), e $p=0,10$ (confiança de 90 %). A análise da ANOVA demonstra que apenas as variáveis de controle isoladas X_1 , X_2 e X_3 influenciam na variável de resposta Xr nos limites de rejeição estabelecidos, por apresentar uma probabilidade pequena de estar dentro da região de hipótese nula (estatística P) e por apresentar valores de $F_{\text{calculado}}$ maior que o do F_{tabelado} ($F_{0,01; 1; 5} = 16,26$ para 99 % de confiança; $F_{0,05; 1; 5} = 6,61$ para 95 % de confiança e $F_{0,1; 1; 5} = 4,06$ para 90 % de confiança).

Tabela 5 - Análise de variância ANOVA para as variáveis de resposta Xr e D

Efeitos	Soma dos Quadrados		Graus de liberdade		Quadrado Médio		Teste F		Probabilidade (P)	
	Xr	D	Xr	D	Xr	D	Xr	D	Xr	D
X_1	0,0183	220,28	1	1	0,018	220,28	4,78	1,99	0,0804***	0,2167
X_2	0,0846	2303,05	1	1	0,084	2303,05	22,15	20,89	0,0053*	0,0060*
X_3	0,0504	449,48	1	1	0,050	449,48	13,20	4,08	0,0150**	0,0995***
X_1^2	0,0035	82,71	1	1	0,003	82,71	0,91	0,75	0,3836	0,4261
X_2^2	0,0010	735,80	1	1	0,0010	735,80	0,25	6,67	0,6344	0,0492**
X_3^2	0,0017	20,47	1	1	0,0017	20,47	0,45	0,18	0,5336	0,6845
$X_1 X_2$	0,0003	67	1	1	0,0003	67,00	0,07	0,61	0,7971	0,4709
$X_1 X_3$	0,0033	0,926	1	1	0,0033	0,93	0,85	0,01	0,3977	0,9305
$X_2 X_3$	0,000012	94,369	1	1	1,2E-05	94,37	0,003	0,85	0,9567	0,3974
Erro	0,0191	551,31	5	5	0,0038	110,26	-	-	-	-
Total	0,1822	4522,78	14	14	-	-	-	-	-	-

*Significativo a 1% **Significativo a 5% ***Significativo a 10%

Já para a variável D, verifica-se que o valor de P para as variáveis X_2 , X_3 e X_2^2 se encontra fora dos limites de probabilidade estabelecidos para a hipótese nula e a análise do teste F confirma que essas variáveis são significativas para resposta avaliada (D), pois os valores de $F_{\text{calculado}}$ são maiores que os valores de F_{tabelado} ($F_{0,01; 1; 5} = 16,26$ para 99 % de confiança; $F_{0,05; 1; 5} = 6,61$ para 95 % de confiança e $F_{0,1; 1; 5} = 4,06$ para 90 % de confiança).

3.2. Otimização das Variáveis Independentes

Para a otimização estatística do processo de secagem são atribuídos o valor 1 (valor desejado) para os limites inferiores e 0 (valor indesejado) para os limites medianos e superiores nas resposta Xr e D. Para os valores dos expoentes s e t , que servem como ajuste para se encontrar o valor médio desejado da função foi atribuído o valor 20 para ambas as respostas.

A análise do digrama da Função Desejabilidade (Figura 1) apresenta, dentro do domínio experimental, um valor otimizado em 0,8454, que de acordo com a classificação de Akhanazarova e Kafarov (1982), considera-se essa resposta como aceitável e excelente.

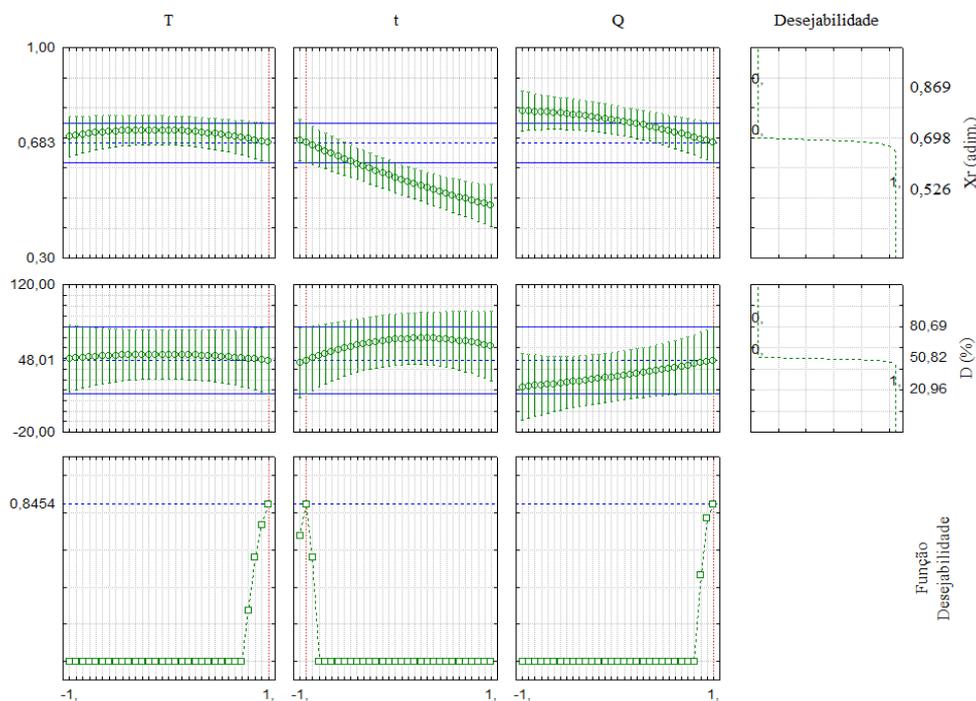


Figura 1 - Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade

As condições estabelecidas como ótimas para as variáveis de resposta X_r e D correspondem a 0,683 e 48,01, respectivamente. Estes valores são alcançados para a combinação dos níveis máximo (+1), mínimo (-1) e máximo (+1) das variáveis independentes: temperatura do ar de secagem, tempo de secagem e vazão do ar de secagem, respectivamente. Dessa forma, o valor ótimo da função desejabilidade ocorre quando T é deslocada para o nível mais alto (70 °C), t para o nível mínimo 120 (min) e Q para o nível máximo (340 m³/s).

A condição ótima estabelecida para a variável X_r corresponde a uma razão final de umidade no valor de 0,683 ($X_f = 49\%$ bs), o que ainda é considerado um valor muito acima daquele recomendado (em torno de 10 %) para a conservação de produtos naturais caso necessitem ser conservados nas condições ambientais de estocagem. Valores de umidade acima do recomendado elevam consideravelmente a possibilidade de deterioração dos produtos naturais por microrganismos, alterando assim suas características químicas e físicas.

Quanto ao valor da condição ótima estabelecida para a variável D , verifica-se que este representa 48,01 % da quantidade inicial de antocianinas, ou seja, ajustando-se as condições operacionais ótimas da secagem em leito fixo o teor de antocianinas diminui quase que pela metade do valor inicial de antocianina após da secagem.

Portanto verifica-se que dentro das condições experimentais adotadas neste estudo, o secador de leito fixo não foi capaz de reduzir, para níveis adequados, o teor de umidade e ainda reduziu para cerca de 50 % o teor inicial de antocianinas presentes nos frutos do açaí.

4. CONCLUSÕES

- Foi possível descrever o comportamento da cinética de secagem dos frutos de açaí a partir do modelo matemático de Midilli *et al.* (2002) para as condições experimentais estudada.
- As variáveis de controle isoladas T (°C), t (min) e Q (m³/s) influenciaram significativamente a variável de resposta razão de umidade (X_r) nos limites de rejeição estabelecidos.
- As variáveis t (min) em suas formas linear e quadrática e Q (m³/s) influenciaram significativamente a variável de resposta degradação de antocianinas (D).
- Dentro das condições experimentais adotadas neste estudo, o secador de leito fixo não foi capaz de reduzir, para níveis adequados, a razão de umidade ótima já que esta foi de 0,683 (aproximadamente 48 %b.s) e ainda reduziu para cerca de 50 % o teor inicial de antocioninas presentes nos frutos do açaí.

5. REFERÊNCIAS

- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**. Moscow: Mir, 1982.
- CONSTANT, P. B. L. Extração, caracterização e aplicação e antocianinas e açaí. 2003. 199 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - UFV, MG, 2003.
- FULEKI, T. e FRANCIS, F. J. Quantitative methods for anthocyanins.1 Extraction and determination of total anthocyanin in craberries. **Jounal of Food Science**. v. 33, p.72-77, 1968.
- GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**, v.63, n.3, p.409-415, 1998
- KADAM, D. M.; GOYAL, R. K.; SINGH, K. K.; GUPTA, M. K. Thin layer convective drying of mint leaves. **J. Med. Plants Res**, v. 5, p. 164-170, 2011
- LEES, D. H.; FRANCIS, F. G. Standardization of pigment analysis in cramberries. **Hortscience**, [S. l.], v. 7, p. 83-84, 1972.
- LEWIS, C. E., WALKER, J. R. L., LANCASTER, J. E. Effect of polysaccharides on the colour of anthocyanins. **Food Chemistry**. v. 45, p. 315-319, 1995.
- MEZIANE, S. Drying kinetics of olive pomace in a fluidized bed dryer. **Energy Conversion and Management**. v. 52, p. 1644-1649, 2011
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, Philadelphia, v.20, n.7, p.1503-1513, 2002.
- RADÜNZ, L. L.; MOSSI, A. J.; ZAKRZEWSKI, C. A.; AMARAL, A. S. GRASSMANN, L. Análise da cinética de secagem de folhas de sálvia. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient**, v. 14, p. 979-986, 2010.
- ROGEZ, H. **Açaí: Preparo, composição e melhoramento da conservação**. Belém: EdUFPA, 313 p. 2000.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, (Topics in chemical engineering, v. 3), 1986.