

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

**Ricardo Cardoso de Oliveira**

**TÉCNICAS ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO E AROMAS DO  
MARACUJÁ.**

**Maringá, Fevereiro de 2012.**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TÉCNICAS ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO E AROMAS DO  
MARACUJÁ**

Ricardo Cardoso de Oliveira  
Eng.º Químico, UEM, 2006  
Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Sueli T. Davantel de Barros  
Coorientador: Prof. Marcelino Luiz Gimenes, Ph.D.

Tese de Doutorado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como  
parte integrante dos requisitos  
necessários à obtenção do Grau de  
Doutor em Engenharia Química, área de  
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR- Brasil  
Fevereiro de 2012

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)**

O48t Oliveira, Ricardo Cardoso de  
Técnicas alternativas para extração do óleo e  
aromas do maracujá/ Ricardo Cardoso de Oliveira.--  
Maringá, 2012.  
240 f. , figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr.a. Sueli Teresa Davantel de  
Barros.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, 2012.

1. Maracujá secagem da semente. 2. Modelagem por  
inferência Baysiana. 3. Extração por soxhlet. 4.  
Extração por ultrassom. 5. Extração com shaker. 6.  
Extração com fluido supercrítico. 7. Aromas. 8.  
Pervaporação . I. Barros, Sueli Teresa Davantel de,  
orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro  
de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
III. Título.

CDD 21.ed. 664

JLM000433

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Ricardo Cardoso de Oliveira perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 29 de fevereiro de 2012.

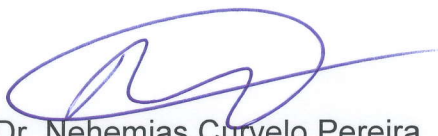
COMISSÃO JULGADORA

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sueli Teresa Davantel de Barros  
Orientadora / Presidente

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nanci Pinheiro  
Membro

  
Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria  
Membro

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Terezinha Aparecida Guedes  
Membro

  
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Membro

*The end of one journey is always the beginning of another. Change is painful and always comes with a cost. It hurts to bear those costs, but we can't allow that to sway us. Tomorrow is a mystery. The only one thing we can do is face it with resolve. We move forward, always forward and into what's next. We make a choice. We act on that choice. And all that's left is to live in hope.*

- *Now you understand what you're about to do, right? There are no guarantees.*
- *There never are.*
- *How about you? It's fifty-fifty.*

## DEDICATÓRIA

Para concretizar um sonho são necessárias várias virtudes: paciência, força de vontade, alegria e perseverança. Dedico este trabalho à minha mãe Maria, que mostra-nos dia-a-dia que paciência e alegria são indispensáveis para enfrentar os problemas da melhor forma; e ao meu avô Paulo (*in memoriam*) que sempre mostrou que força de vontade e perseverança são fundamentais para vencer na vida. Obrigado por ajudarem a tornar mais um sonho realidade e por fazerem da minha vida uma alegria.

## AGRADECIMENTOS

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos e grande é a minha lista de agradecimentos (o que me torna uma pessoa de sorte). Agradeço a Deus por ter me proporcionado saúde e coragem para enfrentar os inúmeros altos e baixos ao longo deste caminho. Aos meus queridos amigos de laboratório e companheiros de jornada de doutorado: Maria Carolina e Plínio pela amizade, companheirismo, dedicação e sinceridade nas palavras. Meus alunos de iniciação científica: Rodrigo, Paulo Henrique, Bruna e Mariane, este trabalho tem muito da colaboração de vocês a quem sou muito agradecido. À dedicada Marilza Nery por sempre me lembrar de fazer matrícula. À Professora Terezinha Guedes e ao Professor e amigo Robson Rossi pelas orientações com as análises de variância e Inferência Bayesiana. Ao Professor X. Feng, da Universidade de Waterloo pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e pelos seus ensinamentos. Aos meus amigos canadenses ou quase canadenses da Universidade de Waterloo. Ao Professor Lúcio por permitir as extrações com fluido supercrítico e ao Willian pela ajuda. Aos meus amigos brasileiros ou quase brasileiros que me receberam muito bem no Canadá: Celso Corsaletti e Quince Tung, muito obrigado pelo apoio e ajuda. Aos meus queridos amigos: Cláudia Gatti, Fabiano Lindolpho, Sérgio Carreira, Giane e Ervin Lenzi, Maria Carolina e Danilo Lúlio, Plínio Campos, Alex, Eiji Renan e Eduardo Bajo, por me honrarem com a amizade. A toda minha família, muito obrigado. à CAPES pela ajuda financeira. E por último, e não menos importante, aos meus orientadores, Professora Sueli e Professor Marcelino, pela dedicação, amizade e orientação ao longo dessa jornada. E a todos que ajudaram na execução deste trabalho.

## Lista de figuras

### Capítulo 2

Figura 2.1 - Flor e fruto do maracujá amarelo

Figura 2.2 - Flor e fruto do maracujá doce

Figura 2.3 - Flor e fruto do maracujá roxo

Figura 2.4 - Produção brasileira de maracujá, segundo dados do Ministério da Agricultura de 2009, entre os anos de 1990 e 2005

Figura 2.5 - Área plantada de maracujá, segundo dados do Ministério da Agricultura de 2009, entre os anos de 1990 e 2005

Figura 2.6 - Zoneamento da cultura do maracujá no Estado do Paraná (IAPAR – 2007)

Figura 2.7 - Sementes de maracujá envoltas em restos placentários, suco e arilo  
Fonte: CARLESSO (2005)

Figura 2.8 - Sementes de maracujá com e sem o arilo  
Fonte: CARLESSO (2005)

### Capítulo 3

Figura 3.1- Curva do teor de umidade versus tempo

Figura 3.2 - Taxa de secagem versus teor de umidade

Figura 3.3 - Taxa de secagem versus tempo

Figura 3.4 - Esquema do módulo experimental

Figura 3.5 - Variação no teor de água em função do tempo de secagem em diferentes temperaturas para velocidade de: (a)  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ ; (b)  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ ; (c)  $1,2 \text{ m s}^{-1}$

Figura 3.6 - Variação do teor de água em função do tempo de secagem

Figura 3.7 - Razão de umidade em função do tempo

Figura 3.8 - Taxa de secagem da semente de maracujá em diferentes condições

Figura 3.9 - Gráfico normal de probabilidade de resíduos

Figura 3.10 - Gráfico dos resíduos

Figura 3.11 - Efeitos da interação temperatura e velocidade do ar de secagem

Figura 3.12 - Logaritmo da razão de umidade (RU) nas diferentes condições de secagem

Figura 3.13: Efeito da temperatura sobre a difusividade da semente do maracujá amarelo

### Capítulo 4

Figura 4.1 - Fluxograma da extração de óleos vegetais utilizando miniprensa (OLIVEIRA, 2004).

Figura 4.2 - Extrator Soxhlet



Figura 4.3: *Shaker* de laboratório

Figura 4.4 - Diagrama de fases de uma substância qualquer. Fonte: FREITAS (2007)

Figura 4.5 - Diagrama de fase para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993)

Figura 4.6 – Prensa extratora

Figura 4.7 – Ilustração do rotaevaporador empregado nos ensaios de evaporação do solvente

Figura 4.8 – Aparelho experimental de extração com solventes orgânicos: *shaker* com sistema de controle de temperatura e agitação

Figura 4.9 - Esquema experimental empregado nos ensaios de extração com ultrassom

Figura 4.10 - Módulo experimental empregado nos ensaios de extração com fluido supercrítico. (A) Cilindro de gás; (B) Bomba de alta pressão; (C) Extrator; (D) e (E) Banhos termostáticos; (F) Válvula micrométrica; (G) válvula de expansão; (H) Frasco coletor; (I) Saída do óleo; (J) controlador de temperatura.

Figura 4.11 - Curva diferencial na granulometria das sementes de maracujá para ensaios de extração

Figura 4.12 - Curva cumulativa da análise granulometria das sementes de maracujá para ensaios de extração

Figura 4.13 - Gráfico de interação de terceira ordem para o tempo de extração de: (a) 15 minutos; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos

Figura 4.14 - Gráfico de interação de terceira ordem para o tempo de extração de: (a) 8 horas; (b) 16 horas; (c) 24 horas

Figura 4.15 - Curva de extração obtida na vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico de 3,0 ml/min e diferentes condições de temperatura e pressão

Figura 4.16 - Curva de extração obtida na vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico de 1,5 ml/min e diferentes condições de temperatura e pressão

Figura 4.17 - Gráfico de interação de terceira ordem para vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico: (a) 1,5 mL/min; (b) 3,0 mL/min

Figura 4.18 - Reograma do óleo da semente de maracujá extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico nas temperaturas de: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40; (e) 50; (f) 60 e (g)70°C

Figura 4.18 - Estimativas dos parâmetros K e  $\mu$  *a posteriori*, para os modelos das Equações (4.7) e (4.8)

## Capítulo 5

Figura 5.1: Características dos vários processos de separação com membranas

Figura 5.2 - Sistema de pervaporação

Figura 5.3 - Modelo de sorção-difusão na pervaporação. Fonte: VILANI (2006)

Figura 5.4 - Representação esquemática de alternativas para criar a força motriz na pervaporação; A) sistema a vácuo; B) com gás de arraste; C) por aquecimento. Fonte: Vilani, (2006)

Figura 5.5 - Tipos de membranas utilizadas na pervaporação. Fonte: Vilani (2006)

Figura 5.6 - Esquema morfológico de membranas de pervaporação

Figura 5.7: Fórmula geral do PEBA

Figura 5.8 - Esquema da célula de pervaporação

Figura 5.9 - Esquema da unidade de pervaporação

Figura 5.10 - Figura 5.10: Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) acetato isoamílico e (c) água

Figura 5.11 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) hexanal e (c) água

Figura 5.12 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) 2-fenil-etanol e (c) água

Figura 5.13 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) linalol e (c) água

Figura 5.14 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) butirato de etila e (c) água

Figura 5.15 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/acetato isoamílico

Figura 5.16 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/hexanal

Figura 5.17 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/2-fenil-etanol

Figura 5.18 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/linalol

Figura 5.19 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/butirato de etila

Figura 5.20 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i =$  acetato isoamílico

Figura 5.21 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i = \text{hexanal}$

Figura 5.22 - Relação de Arrhenius para o fluxo total, em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i = \text{2-fenil etanol}$

Figura 5.23 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i = \text{butirato de etila}$

Figura 5.24 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i = \text{linalol}$

Figura 5.25 - Relação de Arrhenius para a substância  $i = \text{acetato isoamílico}$  em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

Figura 5.26 - Relação de Arrhenius para a substância  $i = \text{hexanal}$  em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

Figura 5.27 - Relação de Arrhenius para a substância  $i = \text{2-fenil etanol}$  em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

Figura 5.28 - Relação de Arrhenius para a substância  $i = \text{linalol}$  em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

Figura 5.29 - Relação de Arrhenius para a substância  $i = \text{butirato de etila}$  em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

Figura 5.30 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o acetato isoamílico

Figura 5.31 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o hexanal

Figura 5.32 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o 2-fenil etanol

Figura 5.33 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o butirato de etila

Figura 5.34 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o linalol

Figura 5.35 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/acetato isoamílico em função da concentração de alimentação

Figura 5.36 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/hexanal em função da concentração de alimentação

Figura 5.37 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/2-fenil-etanol em função da concentração de alimentação

Figura 5.38 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/linalol em função da concentração de alimentação

Figura 5.39 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/ butirato de etila em função da concentração de alimentação

Figura 5.40 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/acetato isoamílico em função da temperatura

Figura 5.41 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/hexanal em função da temperatura

Figura 5.42 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/2-fenil etanol em função da temperatura

Figura 5.43 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/linalol em função da temperatura

Figura 5.44 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/butirato de etila em função da temperatura

## Lista de tabelas

### Capítulo 2

Tabela 1.1 - Composição química do suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*)

### Capítulo 3

Tabela 3.1 - Modelos matemáticos de secagem em camada delgada

Tabela 3.2 - Delineamento experimental para os testes de secagem, usando fatorial simples

Tabela 3.3 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes

Tabela 3.4 – Caracterização físico-química das sementes de maracujá

Tabela 3.5 - Média do teor de água inicial e final para semente de maracujá amarelo nas diferentes condições experimentais

Tabela 3.5 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 40°C

Tabela 3.7 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 50°C

Tabela 3.8 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 60°C

Tabela 3.9 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a de 65°C

Tabela 3.10 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos de 40°C

Tabela 3.11 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 50°C

Tabela 3.12 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos 60°C

Tabela 3.13 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos a 65°C

Tabela 3.14 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos 40°C

Tabela 3.15 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 50°C

Tabela 3.16 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 65°C

Tabela 3.17 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 65°C

Tabela 3.18 - Condições inicial e final das sementes utilizadas nos ensaios de secagem

Tabela 3.19 - Tempo de secagem para as combinações de temperatura e velocidade do ar de secagem

Tabela 3.20 - Resultados do teste de análise de variância para o tempo de secagem como variável de resposta para a secagem da semente de maracujá em camada delgada

Tabela 3.21 - Médias dos valores do tempo, considerando o efeito da velocidade do ar de secagem

Tabela 3.22 - Médias dos valores do tempo, considerando o efeito da temperatura do ar de secagem

Tabela 3.23 - Médias dos efeitos da interação velocidade do ar e temperatura de secagem

Tabela 3.24 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 40°C e 0,6 m s<sup>-1</sup>

Tabela 3.25 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 60°C e 0,6 m s<sup>-1</sup>

Tabela 3.26 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 40°C e 0,9 m s<sup>-1</sup>

Tabela 3.27 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 60°C e 0,9 m s<sup>-1</sup>

Tabela 3.28 – Difusividade efetiva nas diversas condições experimentais para a semente de maracujá

Tabela 3.29 – Valores de difusividade efetiva citados na literatura

Tabela 3.30 - Energia de ativação para semente de maracujá amarelo e outros produtos

## Capítulo 4

Tabela 4.1 - Principais ácidos graxos dos óleos vegetais

Tabela 4.2 - Princípios da química verde (*green chemistry*)

Tabela 4.3 - Características físico-químicas do etanol, isopropanol, hexano e acetona

Tabela 4.4 - Solventes empregados na extração supercrítica

Tabela 4.5 - Modelos de distribuição granulométrica

Tabela 4.6 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente em soxhlet, usando fatorial simples

Tabela 4.7 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com diferentes solvente em soxhlet

Tabela 4.8 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente em soxhlet, usando fatorial simples

Tabela 4.9 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com hexano em soxhlet

Tabela 4.10 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e *shaker*, usando fatorial simples.

Tabela 4.11 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solventes e *shaker*

Tabela 4.12 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e *shaker*, usando fatorial simples

Tabela 4.13 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solventes e *shaker*

Tabela 4.14 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e ultrassom, usando fatorial simples

Tabela 4.15 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solvente e ultrassom

Tabela 4.16: Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e *shaker*, usando fatorial simples

Tabela 4.17: Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solventes e *shaker*

Tabela 4.18 - Delineamento experimental para os testes de extração com fluido supercrítico, usando fatorial simples

Tabela 4.19 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com fluido supercrítico

Tabela 4.20 - Resultados dos ensaios de peneiramento ensaios de extração

Tabela 4.21 - Resultados obtidos nos ajustes dos modelos RRB, GGS e log-normal

Tabela 4.22 - Massa de óleo de maracujá extraída em prensa a 12 toneladas

Tabela 4.23 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e soxhlet

Tabela 4.24 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá com soxhlet

Tabela 4.25 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com soxhlet

Tabela 4.26 - Fórmula estrutural e momento dipolar dos solventes empregados

Tabela 4.27 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá com soxhlet

Tabela 3.28 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e soxhlet

Tabela 4.29 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá usando o ultrassom

Tabela 4.30 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Tabela 4.31 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Tabela 4.32 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com ultrassom

Tabela 4.33 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá pré-tratada, usando o ultrassom

Tabela 4.34 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Tabela 4.35 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com ultrassom

Tabela 4.36 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá usando o ultrassom

Tabela 4.37 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Tabela 4.38 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e *shaker*

Tabela 4.39 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Tabela 4.40 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Tabela 4.41 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com *shaker*

Tabela 4.42 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e *shaker*

Tabela 4.43 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*



Tabela 4.44 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Tabela 4.45 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Tabela 4.46 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com *shaker*

Tabela 4.47 – Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá usando o *shaker*

Tabela 4.48 – Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando *shaker*

Tabela 4.49 – Propriedades termodinâmicas do CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições experimentais

Tabela 4.50 - Condições experimentais e rendimento da extração do óleo da semente de maracujá, usando CO<sub>2</sub> supercrítico

Tabela 4.51 - Resultados do teste de análise de variância para o rendimento como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá por extração com fluido supercrítico

Tabela 4.52 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá em extração com CO<sub>2</sub> supercrítico

Tabela 4.53 - Coeficiente de transferência de massa para extração de óleo da semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico

Tabela 4.54 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 10°C

Tabela 4.55 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 20°C

Tabela 4.56 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 30°C

Tabela 4.57 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 40°C

Tabela 4.58 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 50°C

Tabela 4.59 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 60°C

Tabela 4.60 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos em 70°C

Tabela 4.61 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros do modelo de Arrhenius

Tabela 4.62 – Análises físico-químicas do óleo da semente de maracujá

## Capítulo 5

Tabela 5.1: Características dos vários processos de separação com membranas

Tabela 5.2 - Trabalhos recentes apresentados na literatura sobre pervaporação. Exemplos dos diversos materiais utilizados e suas aplicações na pervaporação de misturas líquidas

Tabela 5.3 - Número de componentes voláteis de aroma em alguns tipos de frutas

Tabela 5.4 - Características de algumas substâncias responsáveis pelo aroma do maracujá

Tabela 5.5 - Propriedades físicas do polímero PEBA-2533

Tabela 5.6 - Propriedades dos compostos orgânicos usados nos ensaios de pervaporação

Tabela 5.7 - Coeficiente de permeabilidade dos diferentes compostos presentes no aroma do suco de maracujá, na permeação binária (aroma/água) através de membrana de PEBA-2533

Tabela 5.8 - Energia de ativação global para mistura binária em diferentes concentrações

Tabela 5.9 - Energia de ativação aparente para cada componente orgânico estudado em diferentes concentrações

# **TÉCNICAS ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO E AROMAS DO MARACUJÁ**

**AUTOR: RICARDO CARDOSO DE OLIVEIRA**

**ORIENTADORA: PROF. Dra. SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS**  
**COORIENTADOR: PROF. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 – 09; CEP 87020-900,  
Maringá – PR, Brasil, defendida em 29 de fevereiro de 2012, 214 p.

## **RESUMO**

Palavras-chave: Maracujá, secagem, inferência Bayesiana, extração, aromas, pervaporação.

O consumo mundial de frutas tropicais apresentou nos últimos anos crescimento expressivo. O Brasil é o maior produtor e o maior consumidor mundial de maracujá. Um amplo uso do maracujá é feito por processamento comercial. Sucos são preparados como suco integral concentrado, ao natural ou congelado. Frequentemente, o suco é utilizado para saborear misturas de outros sucos de frutas.

As sementes de maracujá, resíduos industriais provenientes do processo de esmagamento da fruta para obtenção do suco, atualmente são na sua maioria descartadas. Como este descarte representa inúmeras toneladas, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico. A semente do maracujá é considerada boa fonte de óleo, carboidratos, proteínas e minerais.

A secagem da semente é a operação unitária empregada para remover a água presente na amostra, garantindo, assim, a estabilidade química e biológica da mesma. Os ensaios de secagem foram realizados segundo um planejamento fatorial simples em que os dois níveis de temperatura do ar de secagem foram de 40°C e 60°C, enquanto que os dois níveis de velocidade do ar de secagem foram de 0,6 e 0,9 m s<sup>-1</sup>. Num nível de significância de 5%, a temperatura do ar de secagem e interação temperatura e velocidade do ar de secagem, são os fatores que foram mais significativos nesses ensaios de secagem. A adequação dos modelos de secagem aos dados foi realizado segundo a metodologia descrita pela Inferência Bayesiana. Foi constatado que não há diferenças significativas entre os modelos de Page, Page modificado, Overhults e Overhults modificado, sendo o modelo de Page o escolhido para descrever a cinética de secagem.

As técnicas de extração de óleo de sementes empregam a prensagem ou extração por solvente. Hexano é o solvente preferido na operação unitária de extração devido aos custos e alta solubilidade deste aos materiais graxos. No entanto, devido às implicações ambientais e de saúde pública outros solventes têm sido empregados nas extrações – em geral, acetona, etanol e isopropanol. Extração por prensagem, por solvente e por CO<sub>2</sub> supercrítico foram técnicas empregadas. Todos os experimentos de extração foram conduzidos segundo planejamentos fatoriais, nos quais as variáveis de estudos foram: tipo de solvente, tempo de extração e razão quantidade semente/solvente. Na extração por ultrassom foi notado que para algumas condições experimentais, em particular para a acetona, os rendimentos de extração deste solvente foram superiores ao hexano. Desta forma, pode-se concluir que o hexano pode ser substituído por acetona em extrações empregando o ultrassom.

Nos ensaios de pervaporação foram investigados os efeitos da temperatura e concentração da corrente de alimentação sobre o fluxo de permeado de cinco componentes presentes no aroma do suco de maracujá: acetato isoamílico, hexanal, 2-fenil etanol, butirato de etila e linalol. As energias de ativação para os componentes individuais são superiores às energias de ativação do fluxo de água indicando que a permeação do componente orgânico, através da membrana, é mais dependente da temperatura, comparativamente com a permeação da água.

# **ALTERNATIVE TECHNIQUES FOR PASSION FRUIT OIL AND AROMA EXTRACTION**

**AUTHOR: RICARDO CARDOSO DE OLIVEIRA**

**SUPERVISORS: PROF. Dra. SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS  
PROF. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES**

Ph.D Thesis, Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, BL E46-09, CEP 87020-900, Maringá – PR, Brazil, presented on February 29, 2012, 214p.

**Keywords:** Passion fruit, drying, Bayesian inference, extraction, aromas, pervaporation.

## **ABSTRACT**

The worldwide consumption of tropical fruit has presented, lately, an expressive growth. Brazil is the biggest producer and consumer of passion fruit in the world. A wide use of passion fruit is done by commercial process. Juices are prepared as whole juice concentrated or frozen. The juice is frequently used to taste other fruit juice mixtures. The passion fruit seeds, industrial waste from the squeezing process to obtain the juice, nowadays are being, most of them, thrown away. As this act represents uncountable tons of the product wasted, adding value to this byproduct is of economic, scientific and technologic interest. The passion fruit seed is considered a good source of oil, carbohydrates, proteins and minerals.

The drying process of the seed is a unit operation used to remove water from the sample, thus guaranteeing, the biological and chemical stability of it. Drying tests were done according to a simple factorial plan, in which the two levels of drying air temperature were 40°C and 60°C, while the two levels of drying air speed were 0,6 e 0,9 m s<sup>-1</sup>. In a significance level of 5%, the drying air temperature and the interaction between temperature and drying air speed, are the most significant factors in these drying tests. Suitability of the drying models to the data was done according to the methodology described by Bayesian Inference. No significant differences among Page, modified Page, Overhults and modified Overhults were found, and the Page model was chosen to describe the drying kinetics.

The extraction of oil from seeds technique uses the pressing or solvent extraction. Hexane is the favorite solvent in the unit operation of extraction due to the costs and high solubility of these fatty materials. However, due to the environmental issues and public health service, other kinds of solvents have been used in the extractions – in general acetone, ethanol and isopropanol. Extractions using pressing, solvent or supercritical CO<sub>2</sub> were the techniques

used in this study. All the experiments of extraction were done according to factorial plan, in which the study variables were: solvent type, extraction time and ratio seed quantity/solvent. When using the extraction via ultrasound it was noticed that for some experimental condition, especially for acetone, the extraction profits of this solvent were higher than the hexane. Hence, it can be concluded that the hexane could be replaced by acetone in ultrasonography extractions.

In the pervaporation tests were investigated the effects of temperature and concentration of the feed chain over the permeated flow of five components present in the passion fruit juice scent: isoamyl acetate, hexanal, 2-phenyl ethanol, ethyl butyrate and linalool. The activation energies of the individual components are higher than the activation energies of the water flow, indicating that the organic component permeation, through the membrane, is more dependent on the temperature, relatively to the water permeation.

## SUMÁRIO

### Capítulo 1

Introdução	01
------------	----

### Capítulo 2

2 Revisão da literatura	03
2.1 Considerações gerais sobre o maracujá	03
2.1.1 Caracterização botânica do maracujá	03
2.1.2 Aspectos de produção	06
2.1.3 Composição química do maracujá	08
2.1.4 As sementes do maracujá	10

### Capítulo 3

3.1 Introdução	13
3.2 Fundamentos da secagem	14
3.2.1 Inferência Bayesiana	21
3.2.2 Aplicações da secagem	22
3.3 Materiais e métodos	24
3.3.1 Caracterização das sementes e ensaios preliminares de secagem	24
3.3.2 Adequação dos dados experimentais de secagem aos modelos da literatura	27
3.4 Resultados e discussões	28
3.4.1 Resultados dos ensaios preliminares	28
3.4.2 Ensaios de secagem com planejamento de experimentos	39
3.4.3 Adequação dos dados de secagem aos modelos empíricos	46
3.4.4 Cálculo da difusividade efetiva e da energia de ativação	52
3.5 Conclusões	55
Referências Bibliográficas	56

### Capítulo 4

4.1. Introdução	60
4.2 Revisão da literatura	62
4.2.2 Os solventes de extração	63
4.2.2.1 Considerações gerais sobre os solventes de extração	63

4.2.2.2 Polaridade das moléculas de solvente	68
4.2.3.1 Extração com prensa	69
4.2.3.2 Extração com soxhlet	70
4.2.3.3 Extração com ultrassom	71
4.2.3.4 Extração com <i>shaker</i>	73
4.2.3.5 Extração com fluido supercrítico	73
4.2.4 Estudo Granulométrico	78
4.2.5 Estudo reológico do óleo da semente de maracujá	80
4.3 Materiais e Métodos	84
4.3.1 Análise granulométrica da semente	84
4.3.2 Extração com prensa	85
4.3.3 Extração com soxhlet	86
4.3.4 Extração com <i>shaker</i>	89
4.3.5 Extração com ultrassom	92
4.3.5 Extração com fluido supercrítico	95
4.3.6vEstudo reológico do óleo da semente de maracujá	97
4.4 Resultados e Discussões	99
4.4.1 Moagem e peneiramento	99
4.4.2 Extração do óleo da semente do maracujá com prensa	101
4.4.3 Extração do óleo da semente do maracujá com soxhlet	101
4.4.4 Extração do óleo da semente do maracujá com ultrassom	106
4.4.5 Extração do óleo da semente do maracujá com <i>shaker</i>	119
4.4.6 Extração do óleo da semente do maracujá com fluido supercrítico	129
4.4.7 Comportamento de transferência de massa para extração de fluido supercrítico	137
4.4.8 Comportamento de reológico do óleo da semente de maracujá	139
4.4.9 Resultados das análises físico-químicas	147
4.5 Conclusões	148
Referências Bibliográficas	150

## Capítulo 5

5.1 Introdução	161
5.2 Revisão da literatura	161



5.2.1 Aspectos gerais dos processos de separação com membranas	161
5.2.2 Breve história da pervaporação e suas aplicações	161
5.2.3 Fundamentos da Pervaporação	163
5.2.4 <b>Aspectos gerais e regulamentação sobre aromas</b>	174
5.2.5 Considerações sobre os aromas presentes no suco de maracujá e sobre a pervaporação como técnica de recuperação de componentes orgânicos	177
5.2.6 Variáveis de processo que afetam a pervaporação	182
5.2.7 Membranas para pervaporação	183
5.3 Materiais e Métodos	184
5.3.1 Preparação da membrana	184
5.3.2 Ensaio de pervaporação	185
5.3 Resultados e discussões	188
5.4 Conclusões	212
Referências Bibliográficas	213

## Capítulo 1 – Introdução

---

O maracujazeiro é originário da América Tropical, com mais de 150 espécies de *Passifloraceas* utilizadas para consumo humano. As espécies mais cultivadas no Brasil e no mundo são o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*), maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*). O capítulo 2 da tese trata sobre as considerações gerais do maracujá. Diversas informações, como classificação botânica, composição e quantitativo de produção são apresentadas.

O maracujá-amarelo é o mais cultivado no mundo, responsável por mais de 95% da produção do Brasil e utilizado principalmente no preparo de sucos. O maracujá-doce é destinado para o mercado de fruta fresca, devido a sua baixa acidez.

Da extração do suco restam como subprodutos, as cascas (50% da massa total) e sementes (cerca de 13%). As sementes contêm cerca de 10% de proteína e, próximo de 20% de um óleo comestível, comparável ao óleo de algodão quanto ao valor alimentar e a digestibilidade.

Atribuir valor agregado às sementes de maracujá constitui uma tarefa da engenharia química devido às preocupações atuais de preservação do ambiente. A presente tese é a continuação de um trabalho do grupo de Processos de Separação da Universidade Estadual de Maringá. No que se refere à extração da pectina presente na casca do maracujá, esta etapa já foi realizada por Fernanda Lini Seixas, com o trabalho de mestrado Extração da pectina das Cascas de Maracujá amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) e Aplicação na Confecção de Biofilmes Compostos. A aplicação de processos com membranas para clarificação de sucos foram desenvolvidos por Ricardo Cardoso de Oliveira com o trabalho de mestrado intitulado Comparação entre centrifugação e microfiltração na clarificação do suco tropical de maracujá; por Rosele Caleffi Docê com o trabalho de mestrado intitulado Clarificação por microfiltração em membrana tubular e fibra oca da polpa de maracujá pré-tratada e por Caroline Casagrande Sipoli com o trabalho de mestrado intitulado Concentração do Suco de Maracujá por Osmose Inversa. A presente tese apresenta técnicas alternativas para extração do óleo das sementes de maracujá, bem como um estudo empregando a pervaporação para extração de alguns componentes presentes no suco de maracujá.

A primeira etapa para atribuir valor agregado às sementes de maracujá consiste em armazenar a mesma. Porém, nessa etapa faz se necessária a secagem das mesmas para evitar a degradação biológica. O Capítulo 3 é apresentado um estudo sobre a secagem das sementes de maracujá. Nele os efeitos da temperatura e velocidade de ar de secagem foram investigados sobre a etapa de secagem da semente de maracujá. Além disso, nesse capítulo foi determinado dentre alguns modelos matemáticos pré-selecionados, aquele que melhor descreve a cinética

## Capítulo 1 – Introdução

---

de secagem da semente de maracujá, usando a inferência Bayesiana como metodologia. Difusividade efetiva e a energia de ativação foram avaliadas nesse estudo.

No Capítulo 4 são discutidos diferentes técnicas de extração do óleo das sementes de maracujá. As técnicas de extração de óleo de sementes empregam como operações unitárias a prensagem e/ou a extração por solvente. O solvente mais empregado é o hexano devido aos baixos custos e alta solubilidade deste aos materiais graxos. O Capítulo 4 apresenta, além das técnicas mencionadas, outras três tecnologias para proceder à extração, são elas: o ultrassom, a extração por CO<sub>2</sub> supercrítico e a extração num shaker. Devido às preocupações com emprego do hexano como solvente de extração, bem como às preocupações ambientais, novos solventes tem sido estudados como possíveis substitutos ao hexano. Desta forma, acetona, etanol e isopropanol foram investigados como solventes alternativos na etapa de extração do óleo das sementes do maracujá.

O Capítulo 5 trata da recuperação de alguns aromas presentes no suco de maracujá por pervaporação. A pervaporação é um processo de separação por membranas em que um componente de uma mistura líquida passa preferencialmente através de uma membrana para o outro lado e passando para a fase gasosa. Usualmente são utilizadas condições de baixa pressão (vácuo) no lado da mistura permeada. Esta mistura tem composição diferente nos lados permeante e permeado, possibilitando a separação de componentes de uma mistura. Envolve dois processos distintos, uma difusão diferenciada dos componentes através da membrana, seguida de evaporação no lado de pressão mais baixa. O que controla a velocidade e o grau de separação dos componentes são as diferentes mobilidades moleculares dos componentes através da membrana, usualmente polimérica. Influem na mobilidade diferenciada parâmetros como o tamanho das moléculas a ser separadas e sua afinidade química com a malha polimérica. Os efeitos da temperatura e concentração da corrente de alimentação sobre o fluxo de permeado de cinco componentes presentes no aroma do suco de maracujá: acetato isoamílico, hexanal, 2-fenil etanol, butirato de etila e linalol.

### 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 Considerações gerais sobre o maracujá

O consumo mundial de frutas tropicais tem apresentado crescimento, segundo a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*). Paralelamente ao segmento de frutas frescas, a produção de sucos naturais vem se notabilizando pelo forte crescimento do consumo, inserindo-se os sucos de frutas tropicais e os sucos cítricos, onde o Brasil se destaca no cenário internacional. O maracujá se enquadra na mesma situação de diversas frutas brasileiras. O setor é considerado promissor, sendo que a demanda aumentou no final do século XX, devido às mudanças no padrão de consumo da classe média, que passou a buscar alimentos com maior teor de nutrientes.

O Brasil é o maior produtor (e o maior consumidor) mundial de maracujá. O maracujá azedo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) representa cerca de 97% da área plantada e do volume comercializado em todo país. Estima-se que mais de 60% da produção brasileira de maracujá azedo sejam destinados ao consumo *in natura*, em de sacolões, feiras, supermercados, etc. O restante é destinado às indústrias de processamento, sendo o suco o principal produto.

Maracujá é a denominação geral do fruto de várias espécies do gênero *Passiflora*, da família Passifloraceae, ordem Passiflorales, originário da América Latina. Dentro desse gênero, existem cerca de 300 a 580 espécies, distribuídas em regiões tropicais e subtropicais no mundo. No Brasil, já foram encontradas aproximadamente 150 espécies, a maioria para fins ornamentais, e cerca de 30 produzindo frutos comestíveis (VENTURI FILHO, 2005).

Neste capítulo, apresenta-se, inicialmente, a caracterização botânica do maracujá, destacando-se o maracujá-amarelo, objetivo maior desta investigação. Posteriormente realiza-se uma discussão sobre os aspectos de sua produção, seguido da apresentação de sua composição química. Por fim discutem-se as propriedades da semente do maracujá

##### 2.1.1 Caracterização botânica do maracujá

O clima quente e úmido dos trópicos fez crescer uma planta tão exótica quanto à terra descoberta pelos portugueses. O maracujá já era bem conhecido dos índios das Américas e apreciado também. Para os brasileiros é maracujá, mas os europeus deram outro nome a essa planta. Na Europa, ela foi batizada de Fruta da Paixão. Mas se engana quem pensa que isso

## Capítulo 2 – O maracujá

---

tem a ver com aqueles sonhos de amor tropical. Trata-se da Paixão de Cristo (OLIVEIRA, 2008).

O maracujazeiro (*Passiflora ssp*) é uma planta tropical, botanicamente definida como uma trepadeira sublenhosa de grande vigor vegetativo. Apresenta grande porte e crescimento rápido e contínuo, podendo atingir mais de 10 metros de comprimento. Em função do intenso crescimento, necessita de um suporte para se apoiar, formando, em pouco tempo, uma grande massa vegetativa.

O maracujá pertence à ordem *Passiflorales* e à família de plantas dicotiledôneas denominada *Passifloraceae*, constituída por 14 gêneros e 580 espécies, desenvolvidas nas Américas, Ásia, Índia, Ilhas do Pacífico e Austrália. No Brasil, encontram-se apenas dois gêneros, *Dilkea* e *Passiflora*, sendo este composto por aproximadamente 500 espécies, das quais, aproximadamente, 150 espécies originárias do Brasil.

Apesar do elevado número de espécies que formam o gênero *Passiflora*, apenas algumas são realmente de importância econômica por causa da qualidade de seus frutos ou da sua adaptabilidade, como as trepadeiras ornamentais, ou, ainda, pelas suas propriedades medicinais (MEDINA *et al.* 1980).

As espécies mais cultivadas no Brasil e no mundo são o maracujá amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*), maracujá roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá doce (*Passiflora alata*). O maracujá-amarelo é o mais cultivado no mundo, responsável por mais de 95% da produção do Brasil, sendo utilizado principalmente no preparo de sucos. Já O maracujá doce é destinado para o mercado de fruta fresca, devido a sua baixa acidez.

O maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) é uma trepadeira lenhosa de grande vigor vegetativo, de caule cilíndrico ou ligeiramente anguloso. As folhas são trilobadas, subcoriáceas, serreadas e lustrosas na face superior. As flores são axilares, brancas com franjas roxas, podendo chegar até 7 cm de diâmetro. Os frutos são globosos ou ovóides, sua polpa é um tanto ácida e muito aromática (TEIXEIRA, 1994). A Figura 2.1 apresenta a flor e o fruto do maracujá amarelo.



Figura 2.1 - Flor e fruto do maracujá amarelo

O maracujá doce (*Passiflora alata*) apresenta caule quadrangular de arestas aladas, gavinhas robustas e folhas ovadas inteira (7 a 15 cm de comprimento e 5 a 10 cm de largura). Os botões florais são pilosos e as flores são grandes (10 a 12 cm de diâmetro). Os frutos são ovóides, de coloração amarelada e laranja quando maduros, com grande variação no formato e tamanho. A Figura 2.2 apresenta a flor e o fruto do maracujá roxo.



Figura 2.2 - Flor e fruto do maracujá doce

O maracujá roxo (*Passiflora edulis Sims*) é assim chamado, pois a casca dos frutos é verde antes da maturação, tornando-se púrpura à medida que este processo ocorre. É mais indicado para locais de maior altitude e climas mais frios. Seus frutos apresentam peso entre 50 e 130g, maior porcentagem de açúcares e maior teor de sólidos solúveis (brix) quando comparados ao maracujá-amarelo. Apresenta rendimento e qualidade de suco semelhante ao do maracujá-amarelo, com diferenças relativas ao teor de vitamina C que é maior, à acidez cítrica que é menor, o que representa suco mais doce. Tem potencial de produção de até 30-40

## Capítulo 2 – O maracujá

t/ha, e pode ser destinado para indústria, consumo *in natura* e exportação. É muito apreciado na Austrália e África do Sul. A Figura 2.3 apresenta a flor e o fruto do maracujá roxo.



Figura 2.3 - Flor e fruto do maracujá roxo

Ressalte-se que o maracujá amarelo é mais produtivo e apresenta frutos de tamanho maior que o maracujá roxo, além de fornecer suco mais ácido. O maracujá roxo possui um teor médio e vitamina C superior ao do amarelo, respectivamente equivalentes a 29,8 mg/100mL e 20,0 mg/100mL. Em contrapartida, o teor de vitamina A encontrado no maracujá amarelo (2.400 mg/100mL) é bem mais elevado que o do maracujá roxo (717 mg/100mL). No maracujá roxo, cerca de 1% da quantidade de ácido ascórbico encontra-se na forma de ácido deidrioascórbico, sendo este valor em torno de 5% para o maracujá amarelo. O teor de ácido ascórbico, em ambos os casos, diminui durante a maturação dos frutos.

A abordagem deste trabalho é apenas para o maracujá amarelo.

### 2.1.2 Aspectos de produção

O Brasil é o maior produtor (e o maior consumidor) mundial com produção de 330 mil toneladas e área de aproximadamente 33 mil hectares. A Bahia é o principal produtor, com cerca de 77 mil toneladas, em 7,8 mil hectares, seguido por São Paulo, com cerca de 58 mil toneladas em 3,7 mil hectares; Sergipe, com 33 mil toneladas, em 3,9 mil hectares e Minas Gerais, com 25 mil toneladas, em 2,8 mil hectares (CEPLAC, 2007). A Figura 2.4 mostra o total de maracujá produzido pelo Brasil entre os anos de 1990 e 2005, e a Figura 2.5 a área plantada da cultura de maracujá no mesmo período, segundo informações do Ministério da Agricultura de 2009.

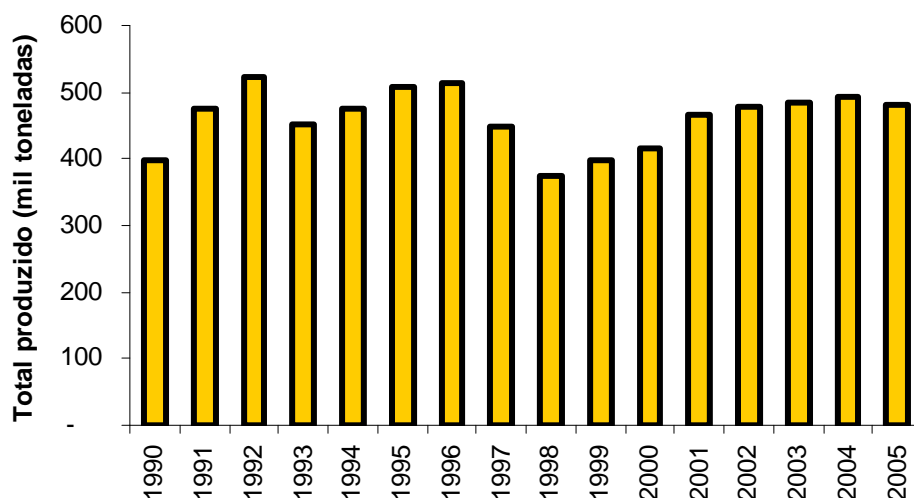


Figura 2.4 - Produção brasileira de maracujá, segundo dados do Ministério da Agricultura de 2009, entre os anos de 1990 e 2005

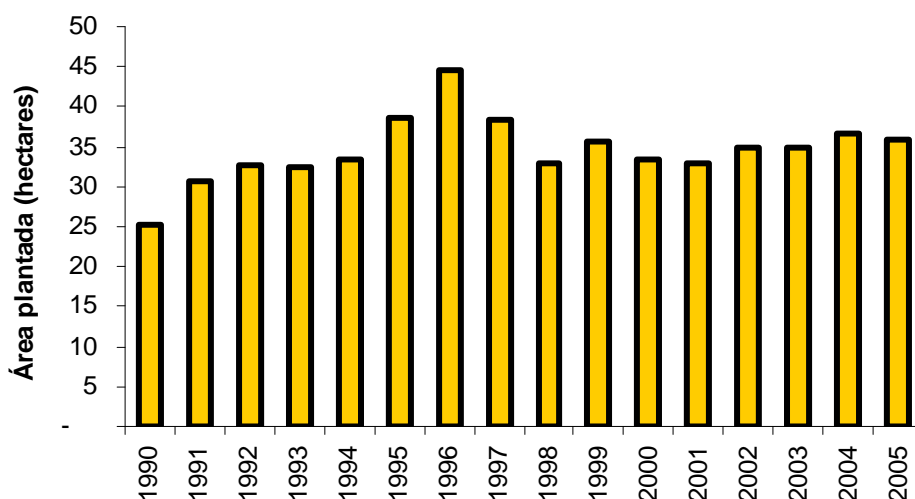


Figura 2.5 - Área plantada de maracujá, segundo dados do Ministério da Agricultura de 2009, entre os anos de 1990 e 2005

Na Figura 2.6 é apresentado o zoneamento da cultura do maracujá no Estado do Paraná, segundo o IAPAR (2007). Dentre a produção paranaense, que corresponde a 1,3% da produção nacional, o município de Corumbataí é responsável por 51%.



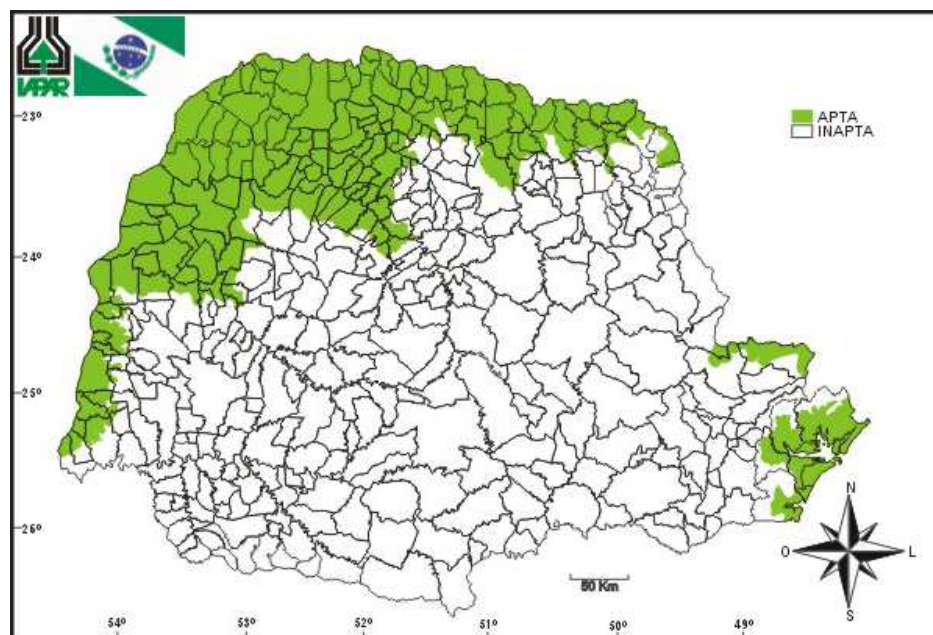


Figura 2.6 - Zoneamento da cultura do maracujá no Estado do Paraná (IAPAR – 2007)

### 2.1.3 Composição química do maracujá

A composição do maracujá pode variar em função de vários fatores, tais como: espécie, época de colheita, tamanho do fruto, estágio de maturação, estágio de desenvolvimento, fertilidade do solo, manuseio de pós-colheita, etc.

O suco do maracujá é composto por cerca de 83 a 85% de água, 0,3 a 0,7% de proteínas, 0,1 a 0,3% de lipídios, 13 a 22% de carboidratos e 0,04 a 0,17% de fibra. O conteúdo de amido é maior na variedade roxa do que na variedade amarela. No suco extraído da variedade roxa, o teor é maior do que na variedade amarela e varia de 1,0 a 3,7% (VENTURI FILHO, 2005).

O suco é um produto bastante ácido, com pH do maracujá amarelo variando de 2,6 a 3,4. O ácido cítrico é responsável por 93 a 96% da acidez total, enquanto o ácido málico é responsável por 4 a 7%. Os ácidos láctico, malônico, succínico e múico encontram-se também presentes. O suco de maracujá apresenta um alto conteúdo de ácidos orgânicos, o que lhe confere aroma distinto e uma importante característica na formulação e processamento de produtos que o utilizam (VENTURINI FILHO, 2005).

Além disso, o maracujá é considerado uma boa fonte de betacaroteno, sendo este responsável pela coloração amarelada. Os açúcares redutores são em grande parte constituídos por glicose e frutose. Por essas características, o maracujá é uma fruta de alto valor nutritivo.

## Capítulo 2 – O maracujá

Rico em vitamina C e vitaminas do Complexo B (B2 e B5), contém também quantidades razoáveis de sais minerais com ferro, cálcio e fósforo (VITAMINASECIA, 2007).

Os açúcares são o segundo maior constituinte do suco de maracujá. O maracujá roxo apresenta uma maior quantidade de açúcares e menor quantidade de ácidos do que a variedade amarela. A distribuição dos açúcares frutose, glicose e sacarose, em relação aos açúcares totais, foi determinada, sendo bastante semelhante, em concentração, em ambos os tipos, roxo (33,5%, 37,1% e 29,4%, respectivamente) e amarelo (29,4%, 38,1% e 32,4%, respectivamente) (VENTURINI FILHO, 2005).

Na Tabela 2.1 pode-se observar a composição química dos sucos de maracujá-amarelo em análises realizadas no Havaí e na Índia.

Tabela 2.1 - Composição química do suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*)

<i>Composição do suco</i>	<i>Havaí</i>	<i>Índia</i>
Umidade (%)	84,94	81,5
Sólidos totais (%)	15,06	18,5
Sólidos solúveis (%)	-	14,5
Proteínas (%)	0,67	-
Matérias graxas (%)	0,18	-
Açúcares totais (%)	-	6,7
Açúcares redutores (%)	-	1,6
Fibra (%)	0,17	-
Cinzas (%)	0,49	-
pH	-	2,82
Acidez (%)	-	6,0
Calorias (kcal)	53	-
Carboidratos totais (%)	13,72	-
Cálcio mg/100g	3,8	-
Fósforo mg/100g	24,6	-
Ferro mg/100g	0,36	-
Vitamina A (microgramas/100g)	2410	-
Tiamina mg/100g	Traços	-
Riboflavina mg/100g	0,101	-
Niacina mg/100g	2,24	-
Ácido ascórbico mg/100g	20	12,6

Fonte: MEDINA *et al.* 1980.

A vitamina C é importantíssima ao organismo, porque dá resistência aos vasos sanguíneos, evita a fragilidade dos ossos e má formação dos dentes, age contra infecções e ajuda a cicatrizar os ferimentos. As vitaminas do Complexo B têm por função evitar problemas de pele, do aparelho digestivo e do sistema nervoso, além de serem essenciais ao

## Capítulo 2 – O maracujá

---

crescimento e evitem a queda dos cabelos. Cálcio e fósforo são os minerais que participam da formação de ossos e dentes, constituição muscular e transmissão normal dos impulsos nervosos. Já o ferro contribui para a boa formação do sangue (VITAMINASECIA, 2007).

Também as frutas de maracujá são de valor não tanto pelas características nutricionais como pelo seu sabor particular intenso e sua alta acidez, constituindo uma base forte interessante para fabricação de bebidas de sucos de frutas. Além disso, as espécies principais são boas fontes de vitamina A e niacina. Seu sabor, embora excelente, tende a ser superconcentrado (MEDINA *et al.* 1980).

Um amplo uso do maracujá é feito por processamento comercial. Sucos são preparados como suco integral concentrado, ao natural ou congelado. Frequentemente, o suco é utilizado para saborear misturas de outros sucos de frutas. Bebidas carbonatadas também têm sido preparadas de suco de maracujá (MEDINA *et al.*, 1980).

### 2.1.4 As sementes do maracujá

Da extração do suco restam como subprodutos, as cascas (50% da massa total) e sementes (cerca de 13%). As cascas desidratadas dão boa ração animal e as sementes contêm cerca de 10% de proteína e 20% de um óleo comestível, comparável ao óleo de algodão quanto ao valor alimentar e a digestibilidade (MEDINA *et al.*, 1980).

De acordo com Ferrari *et al* (2004) as sementes representam de 6 a 12 % da massa do fruto de maracujá. O sabor agradável e o odor suave comparam-se ao óleo de algodão em valor nutritivo e digestibilidade.

Tocchoni (1994) afirma que, apesar do alto teor de celulose e lignina que podem limitar o uso das sementes na alimentação animal, principalmente os monogástricos, as sementes de maracujá podem ser consideradas boas fontes de óleo, carboidratos, proteínas e minerais.

Kobori & Jorge (2003) destacam que as sementes são consideradas como boa fonte de óleo, as quais podem ser utilizadas nas indústrias alimentícias e, principalmente, nas de perfumes e aromas.

As Figuras 2.7 e 2.8 mostram as sementes de maracujá envoltas no arilo e sem arilo, bem como suas dimensões.



Figura 2.7 - Sementes de maracujá envoltas em restos placentários, suco e arilo  
Fonte: CARLESSO (2005)



Figura 2.8 - Sementes de maracujá com e sem o arilo  
Fonte: CARLESSO (2005)

A obtenção de sementes é uma técnica aparentemente simples, porém necessita de algumas práticas que serão fundamentais para o seu sucesso. Inicialmente, recomenda-se que os frutos coletados sejam oriundos de um maior número possível de plantas. Depois da coleta, procede-se à abertura (corte) do fruto e a extração das sementes. O corte é feito sem que a lâmina atravesse as sementes, de forma a evitar a ocorrência de danos mecânicos. Consequentemente, ao se retirar as sementes de dentro dos frutos, virão os restos placentários, o suco e a mucilagem que envolvem a semente (Figura 2.7), também conhecida como arilo.

## Capítulo 2 – O maracujá

---

Apresenta-se, na Figura 2.8, a ilustração de sementes de maracujá com e sem o arilo. Para melhores resultados em relação à germinação é importante se separar todo esse material das sementes.

### REFERÊNCIAS

CARLESSO, V. O. ; Secagem e qualidade fisiológica de sementes de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Degener). 2005. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2005.

CEPLAC - Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Disponível em <http://www.ceplac.gov.br/radar/maracuja.htm>. Acesso 06 Janeiro de 2007.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Characterization of by-products of passion fruit industrialization and utilization of seeds. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 26, n. 1, p.101-102, abr. 2004.

IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná. Disponível em: <http://www.iapar.br/> Acesso: 06 de Janeiro de 2007.

KOBORI, C.N; JORGE, N.; Caracterização dos óleos extraídos das sementes de laranja e maracujá como aproveitamento de resíduos industriais. In: Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 8, 2003, Curitiba, PUC, set. 2003.

MEDINA, J.C.; GARCIA, J.L.M.; TOCCHINI, R.P.; HASHIZUME, T.; MORETTI, V.A.; CANTO, W.L; In: “*Maracujá, da cultura ao processamento e comercialização*” São Paulo: ITAL, 1980. 207p. (Frutas Tropicais, 9).

OLIVEIRA, R.C.; *Comparação entre centrifugação e microfiltração na clarificação do suco tropical de maracujá*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR – Brasil.

Teixeira, C. G. 1994. Multiplicação, p. 125. In: ITAL. *Maracujá: cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos*. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 42 p.

VENTURI FILHO, W.G. “Tecnologia de Bebidas: Matéria prima, processamento, BPF/APPCC, Legislação e Mercado” – Editora Edgar Blucher – 2005.

TOCCHINI, R.P.III; Processamento: produtos, Caracterização e Utilização. In *Maracujá: cultura, matéria-prima e aspectos econômicos*. 2ed. Revista e ampliada. Campinas: Ital, 1994. p. 161-175.

VITAMINASECIA. Disponível em: <http://www.vitaminasecia.hpg.ig.com.br/maracujaorientacao.htm>. Acesso: 05 de Dezembro de 2007.

### 3.1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas, com cerca de 33 milhões de toneladas/ano, ocupando uma área de 2,2 milhões de hectares. O país apresentou em 2002, produção em torno de 330,8 mil toneladas, com rendimento de 9,9 t/ha (IBGE, 2002). A Bahia hoje comanda a produção com 77 mil toneladas, em 7,8 mil hectares. São Paulo é o segundo maior produtor: 58 mil toneladas, em 3,7 mil hectares.

O Brasil é o maior produtor e também maior consumidor mundial de maracujá. Paralelamente ao segmento de frutas frescas, a produção de sucos naturais vem se notabilizando pelo forte crescimento do consumo, inserindo-se os sucos de frutas tropicais e os sucos cítricos onde o Brasil se destaca no cenário internacional.

As sementes, no maracujá, representam cerca de 50% da massa total do fruto e segundo Durigan e Yamanaka (1987) podem ser boas fontes de óleo, carboidratos, proteínas e minerais, apesar do alto conteúdo de celulose e lignina que podem limitar seu uso na alimentação animal, principalmente monogástrico. O óleo, de sabor agradável e odor suave, compara-se ao óleo de algodão em valor nutritivo e digestibilidade.

As sementes de maracujá, resíduos industriais provenientes do processo de esmagamento da fruta para obtenção do suco, atualmente são na sua maioria descartadas. Como este descarte representa inúmeras toneladas, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico.

A primeira etapa para atribuir valor agregado a esse resíduo é a secagem. A secagem foi realizada objetivando remover a água presente na amostra, garantindo, assim, a estabilidade química e biológica da mesma. Além disso, a remoção da água se faz necessária para facilitar a etapa de extração, que está discutida no Capítulo 4. Nesse sentido, os objetivos do presente capítulo foram avaliar a influência das variáveis temperatura e velocidade do ar de secagem em ensaios de secagem em camada delgada; avaliar a adequação dos modelos de secagem em camada delgada, por meio de inferência Bayesiana.

Este capítulo, portanto, inicia-se com a apresentação dos fundamentos da secagem. Ressalte-se que o estudo do processo de secagem fornece informações sobre o comportamento do fenômeno de transferência de calor e massa entre o material biológico e o elemento de secagem, normalmente ar atmosférico aquecido ou não, as quais são fundamentais para o projeto, operação e simulações de sistemas de secagem e secadores. A abordagem adequada para a investigação do processo de secagem é a análise em leito de camada delgada, o qual pode ser considerado um elemento de volume do leito de camada

espessa, em que a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem, que atravessa a massa de produto, podem ser consideradas constantes (CORRÊA *et al.* 2003).

Após discutir esses fundamentos, discute-se a inferência Bayesiana, já que em recentes estudos envolvendo ajuste de modelos de regressão não linear, ela foi utilizada com sucesso, pois reduziu o número de estimativas viesadas, mesmo utilizando poucas informações. A estimação por intervalo apresentou-se mais precisa em relação à obtida pela metodologia clássica e possibilitou a comparação estatística direta e simplificada entre curvas por meio da obtenção de uma distribuição para as diferenças entre parâmetros de duas curvas diferentes.

Diante desse quadro, procurou-se, neste capítulo, investigar os aspectos relacionados ao pré-processamento de sementes de maracujá amarelo: avaliar os efeitos da temperatura e velocidade de ar de secagem sobre a etapa de secagem da semente de maracujá; determinar dentre os modelos matemáticos pré-selecionados, aquele que melhor descreve a cinética de secagem da semente de maracujá, usando a inferência Bayesiana; avaliar a difusividade efetiva e a energia de ativação.

Por fim, discutem-se as aplicações da secagem.

### 3.2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.2.1 Fundamentos da secagem

A secagem é uma operação unitária na qual um líquido (em geral, água) é removido na forma de vapor, de um sólido, para uma fase gasosa insaturada (MC CABE *et al.*, 1993). Essa remoção ocorre por evaporação, ou seja, mais especificamente por meio de um mecanismo de vaporização térmica, em temperatura inferior à de ebulição da água.

A secagem é utilizada para facilitar o manuseio (carregamento, descarregamento, transporte pneumático) de substâncias pulverulentas; para baixar o custo de transporte de matéria prima (sem ignorar o custo da secagem); para aumentar o valor de uma *commodity* ou para cumprir especificações a respeito da matéria prima num processamento (o que pode, simultaneamente, contribuir para abaixar o custo do seu transporte) ou de um produto.

A secagem de produtos agrícolas tem apresentado contribuição significativa ao rendimento nas sociedades agrícolas (BABILIS *et al.* 2006) uma vez que é uma operação industrial amplamente utilizada como técnica de preservação dos alimentos, por reduzir o teor de água, que por sua vez minimiza as reações bioquímicas de degradação (DOYMAZ e PALA, 2003).

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

A secagem ao sol é o método mais empregado na maioria dos países tropicais. No entanto, essa técnica é extremamente dependente do tempo e há, ainda, problemas relacionados à contaminação – areia, pedras, solo, insetos e outros. Outro fator contrário é o longo período exigido nos ensaios de secagem (RATTI e MUJUMDAR, 1997). Nesse sentido, a secagem convencional com ar é a mais empregada nas operações de desidratação nas indústrias de alimento e química (BABALIS *et al.* 2004) devido à uniformidade e às condições higiênicas do processo.

Segundo Perry e Chilson (1984), quando um sólido seca ocorrem dois processos fundamentais e simultâneos: (1) transferência de calor para evaporar o líquido; (2) transferência de massa na forma de líquido ou de vapor dentro do sólido e na de vapor a partir da superfície. Os fatores que governam as velocidades desses processos determinam a velocidade de secagem.

As operações industriais de secagem podem utilizar o calor transferido pela convecção, pela condução, pela radiação ou por uma combinação desses processos. Entretanto, independente do modo de transferência de calor, este deve fluir para a superfície externa e daí para o interior do sólido. A única exceção é a secagem dielétrica e por micro-ondas, em que um campo elétrico de alta frequência gera o calor internamente, produzindo uma elevada temperatura dentro e na superfície do material (PERRY e CHILSON, 1984).

No que diz respeito à massa, ela é transferida durante a secagem na forma de líquido ou de vapor dentro do sólido e como vapor das superfícies expostas. O movimento no interior do sólido é consequência de gradientes de concentração, que dependem das características do sólido.

A investigação sobre a forma de secagem de um sólido pode basear-se em dois caminhos: no mecanismo interno do escoamento do líquido ou na influência das condições externas (temperatura, umidade, escoamento do ar e outros) sobre a taxa de secagem do sólido. No primeiro caso, em geral, requer-se uma investigação fundamental das condições internas. Já no segundo caso, apesar de menos fundamental, é o mais usado, pois seus resultados têm aplicabilidade imediata e maior no projeto e avaliação de equipamentos (PERRY e CHILSON, 1984).

Quando um sólido é seco, os dados obtidos relacionam usualmente o teor de umidade ou massa ao tempo. Esses dados são então plotados conforme mostra a Figura 3.1. Essa curva representa o caso geral, quando o sólido inicialmente perde umidade por evaporação da superfície saturada, depois por evaporação de uma superfície saturada cuja área diminui gradualmente e, finalmente, pela evaporação da água no seu interior.



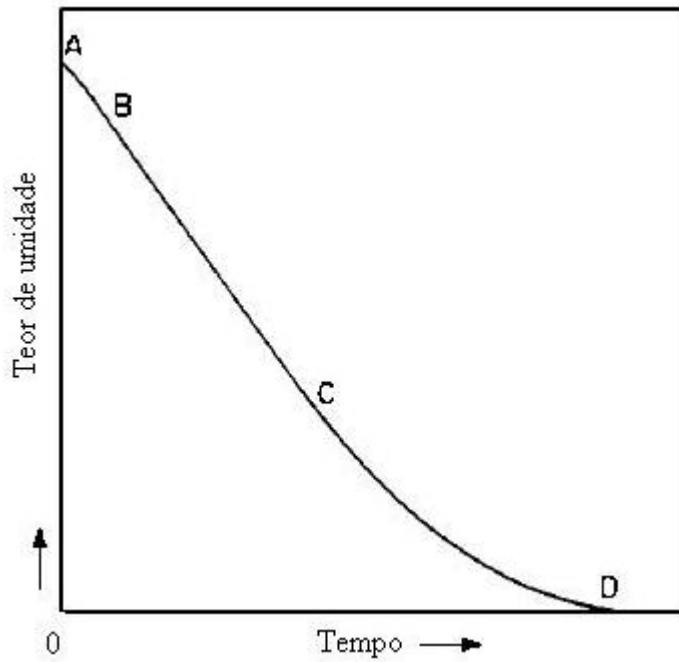


Figura 3.1- Curva do teor de umidade versus tempo

A derivação, gráfica ou numérica, da curva representada pela Figura 3.1 em relação à massa é mostrada na Figura 3.2, enquanto que em relação ao tempo é apresentada na Figura 3.3.

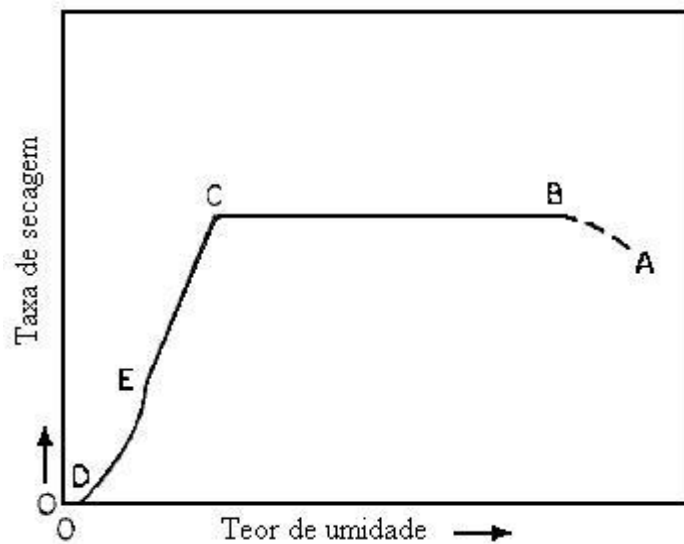


Figura 3.2 - Taxa de secagem versus teor de umidade

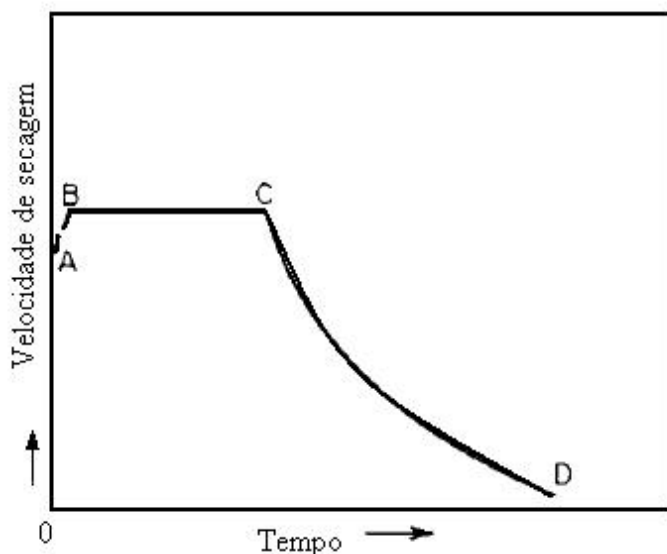


Figura 3.3 - Taxa de secagem *versus* tempo

Essas curvas de secagem mostram que o processo de secagem não é uniforme e contínuo, com um único mecanismo de controle ao longo de seu desenrolar. A Figura 2.3 tem a vantagem de revelar a duração de cada período de secagem.

O seguimento BC, nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, corresponde ao período de taxa constante. Nesse período, a secagem ocorre pela difusão do vapor a partir da superfície saturada do material e por meio de uma película de ar estagnado para o ambiente. O movimento da umidade dentro do sólido é suficientemente rápido para manter a condição de saturação na superfície, e a taxa de secagem é controlada pela velocidade de transferência de calor para a superfície evaporante. A taxa da transferência de massa equilibra à taxa de transferência de calor, e a temperatura da superfície saturada permanecem constantes. O mecanismo da remoção da umidade é equivalente ao da evaporação de uma grande massa de água e é essencialmente independente da natureza do sólido. A grandeza da velocidade constante depende de três fatores: (1) os coeficientes de transferência de calor e massa; (2) a área da superfície exposta; e (3) a diferença de temperatura e umidade entre a corrente de gás e a superfície úmida do sólido. Todos esses fatores constituem variáveis externas. O mecanismo interno de escoamento de líquido não afeta a velocidade constante.

A parte CD, nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, é o período de taxa decrescente e, conforme as Figuras 3.2 e 3.3, é caracterizada por uma taxa que se modifica continuamente no decorrer de todo o resto do ciclo de secagem. O ponto E, na Figura 3.2, representa o ponto em que toda a superfície exposta fica inteiramente insaturada e marca o início da etapa do ciclo de secagem, em que o movimento interno da umidade controla a velocidade. O ponto C, onde o período da

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

taxa constante termina e a taxa de secagem começa a diminuir, é correspondente ao teor de umidade crítico.

O período de taxa decrescente começa quando o período de taxa constante termina, uma vez que atingido o teor de umidade crítico. Quando o teor de umidade final é maior que o teor de umidade crítico (numa da situação de secagem), todo o processo ocorrerá à velocidade constante. Por outro lado, quando o teor de umidade inicial está abaixo do teor de umidade crítico, o processo de secagem ocorrerá ao modo do período de velocidade decrescente. O seguimento CE da Figura 3.2 é usualmente definido como primeiro período da taxa decrescente, enquanto que o segmento DE é o segundo período da taxa decrescente.

No primeiro período de taxa decrescente, denominado zona de secagem da superfície insaturada, a superfície evaporante não pode ser mantida inteiramente saturada pelo teor de umidade dentro do sólido. A taxa de secagem diminui na fração insaturada e, por isso, há uma diminuição da taxa para toda a superfície. Em alguns casos, a taxa de secagem é uma função linear do teor de água do sólido. Em geral, no entanto, a taxa de secagem depende de fatores que afetam a difusão de umidade para longe da superfície evaporante e de outros que afetaram a taxa do movimento interno de umidade.

No segundo período de taxa constante, denominado de zona em que o movimento interno da umidade é controlante, o plano de evaporação desloca-se para o interior do sólido, e o processo de secagem agora é governado pela velocidade do movimento da umidade interna. Além disso, a influência das variáveis externas diminui. Nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 o segmento AB representa o período de aquecimento.

Quando um material higroscópico é mantido em contato com o ar a temperatura e umidade constantes, até ser atingido o equilíbrio, o material atingirá um teor de umidade definido, o qual é denominado teor de umidade em equilíbrio. A umidade em equilíbrio de um sólido é particularmente importante na secagem, pois constitui o teor de umidade limite em dadas condições de temperatura e umidade. Quando o material é seco até um teor menor que seu valor normal em equilíbrio com o ar atmosférico, ele retornará ao valor de equilíbrio uma vez armazenado, a menos que se tomem precauções especiais.

A complexidade dos fenômenos de secagem conduz os pesquisadores a proporem numerosas teorias e múltiplas fórmulas empíricas para predizer a taxa de secagem, tais como: Teoria difusional; Teoria capilar; Teoria de Luikov; Teoria de Philip & de Vries; Teoria de Krisher – Berger & Pei; Teoria da condensação – evaporação.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Lewis (1921) obteve a uma equação diferencial ao verificar que a taxa de perda de água de um grão envolto em uma massa de ar é proporcional à diferença entre o teor de água do grão e o seu teor de água de equilíbrio e essa equação é representada por:

$$\frac{d\bar{U}}{dt} = k(\bar{U} - U_e) \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Por separação de variável, posterior integração e considerando as condições iniciais e de contorno apropriadas para uma equação de difusão, obteve-se a seguinte equação geral de secagem em camada delgada:

$$\ln\left(\frac{\bar{U}_t - U_e}{U_o - U_e}\right) = -kt \quad \text{Eq. (3.2)}$$

ou

$$\frac{\bar{U}_t - U_e}{U_o - U_e} = RU = \exp(-kt) \quad \text{Eq. (3.3)}$$

em que:  $k$  = constante de proporcionalidade ou constante de secagem;  $\bar{U}_t$  = teor médio de água em qualquer instante  $t$ ;  $U_e$  = teor de água na condição de equilíbrio;  $U_o$  = teor de água inicial e  $t$  = tempo de secagem.

O valor de  $\frac{\bar{U} - U_e}{U_o - U_e}$  é conhecido como razão de umidade, RU, ou adimensional de umidade. O numerador representa a quantidade de água que ainda pode ser removida, ou a quantidade de água livre em qualquer tempo  $t$ , enquanto que o denominador representa a quantidade total de água disponível para ser retirada.

Observando as equações de (3.1) a (3.3) verifica-se a analogia entre a lei de Newton de resfriamento e a lei de Lewis para a difusão. Devido à grande aproximação entre os valores medidos e calculados pela equação (3.3), a mesma também é denominada como lei exponencial ou modelo logaritmo de secagem e passou-se a aceitá-la como a equação que descreve fenômenos de transferência de calor e massa, durante a secagem em camada delgada, de produto capilar poroso.

Page (1949), ao avaliar os fatores com influência significativa sobre a taxa máxima de secagem por convecção de grãos de milho em camada delgada e ao comparar os resultados obtidos experimentalmente com aqueles obtidos com o modelo exponencial (Eq. 3.3), propôs a seguinte equação de secagem:

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

$$RU = e^{-k.t^n} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

em que  $k$  e  $n$  são parâmetros do modelo.

Apesar de a taxa de secagem obtida com a Equação (3.4) apresentar valores muito elevados no início do processo, normalmente considera-se que, para sementes, a curva obtida com o modelo de Page representa melhor a curva de secagem experimental que o modelo exponencial.

Equações de secagem em camada delgada, puramente empíricas têm sido usadas com mais frequência para grãos e sementes que para os demais produtos agrícolas, pois elas representam com maior precisão o processo de secagem que qualquer das equações teóricas desenvolvidas posteriormente (BROOKER *et al.*, 1992). Nos métodos modernos de desenvolvimento de novos tipos de secadores para grãos e sementes, é imprescindível a utilização de modelos matemáticos que possam descrever, além da taxa de transferência de calor em qualquer momento durante o processo, a taxa de transferência de massa que ocorre entre o ar de secagem e o produto, processo também conhecido como cinemática de secagem (ERENTURK *et al.*, 2004). Na Tabela 3.1 são apresentados alguns modelos matemáticos empíricos de secagem em camada delgada, em que  $y$  é a razão de umidade e  $t$  é o tempo.

Tabela 3.1 - Modelos matemáticos de secagem em camada delgada

Modelo	Nome do modelo	Equação	Restrições	Referência
1	Lewis	$y = RU = e^{-kt}$	$k > 0$	Lewis (1921)
2	Henderson e Pabis	$y = RU = ae^{-kt}$	$a > 0, k > 0$	Henderson e Pabis (1961)
3	Logaritmo	$y = RU = ae^{-kt} + c$	$a > 0, k > 0, c > 0$	Togrul e Pehlivan (2004)
4	Page	$y = RU = e^{-kt^m}$	$k > 0, m > 0$	Page (1949)
5	Page modificado	$y = RU = ae^{-kt^m}$	$a > 0, k > 0, m > 0$	Wang e Singh (1978)
6	Overhults	$y = RU = e^{-(kt)^m}$	$k > 0, m > 0$	Overhults et al. (1973)
7	Overhults modificado	$y = RU = ae^{-(kt)^m}$	$a > 0, k > 0, m > 0$	-
8	Wang e Singh	$y = RU = 1 + at + bt^2$	$a, b$ reais	Wang e Singh (1978)
9	Thompson	$t = a \ln(RU) + b[\ln(RU)]^2$	$a, b$ reais	Thompson et al. (1968)

Fonte: Adaptado de Cladera-Oliveira *et al.* (2008)

em que:  $k, a, c, m$  e  $b$  são parâmetros dos modelos.

### 3.2.2 Inferência Bayesiana

Geralmente o estudo da avaliação dos modelos de secagem tem sido conduzido por meio de uma abordagem frequentista, ajustando-se modelos não lineares que buscam sintetizar as informações em poucas estimativas de parâmetros interpretáveis. A estimação é fundamentada em processos iterativos, como o de Gauss-Newton, DUD e Algoritmo de Marquardt, devido a não linearidade das variáveis.

Usando-se esses procedimentos faz-se a minimização da soma de quadrados dos resíduos. Porém, quando se trata de ajustes individuais, ou seja, para várias unidades experimentais, de modelos matematicamente complexos ou se dispõe de poucas observações longitudinais, os métodos iterativos, muitas vezes, produzem estimativas irreais para os parâmetros, o que pode levar à confecção de curvas atípicas. Além disso, quando se trata de comparações de curvas provenientes de tratamentos diferentes, na maioria das vezes, a distribuição dos estimadores dos parâmetros de modelos não lineares não seguem distribuições gaussianas. Desse modo, torna-se complexo o processo de formulação de testes estatísticos, pois não serão atendidas pressuposições relacionadas à utilização da teoria assintótica.

Em recentes estudos envolvendo ajuste de modelos de regressão não linear, a inferência Bayesiana foi utilizada com sucesso, pois reduziu o número de estimativas viesadas, mesmo utilizando poucas informações. A estimação por intervalo apresentou-se mais precisa em relação à obtida pela metodologia clássica e possibilitou a comparação estatística direta e simplificada entre curvas por meio da obtenção de uma distribuição para as diferenças entre parâmetros de duas curvas diferentes.

A teoria da inferência Bayesiana está fundamentada no teorema de Bayes, o qual é um resultado simples de probabilidade condicional. Para a sua utilização, é necessário especificar  $p(\theta)$ , que é conhecida como distribuição *a priori* do parâmetro  $\theta$ . Tal distribuição é utilizada para representar probabilisticamente o conhecimento que se tem sobre  $\theta$ , antes dos dados serem obtidos. Outra exigência é a especificação de uma distribuição conjunta para os dados amostrais, denominada de função de verossimilhança,  $L(\theta / y_1, \dots, y_n)$ , a qual representa a informação sobre  $\theta$  que foi obtida dos dados.

A expressão matemática do Teorema de Bayes é:

$$P(\theta | Y) = \frac{L(\theta | Y)P(\theta)}{\int L(\theta | Y)P(\theta)d\theta} \quad \text{Eq. (3.5)}$$

sendo  $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$ .

Uma forma equivalente da Eq. (3.5), visto que o denominador não depende de  $\theta$ , é dada por:

$$P(\theta | Y) \propto L(\theta | Y)P(\theta) \quad \text{Eq. (3.6)}$$

A Eq. (3.6) é entendida como: “Distribuição Posteriori  $\propto$  Verossimilhança versus Distribuição Priori”.

A distribuição *a posteriori* de um parâmetro contém toda a informação probabilística a respeito do mesmo. Dessa forma, toda a inferência com respeito ao parâmetro é realizada por meio dessa distribuição, pois é a partir de seus valores centrais que se têm as estimativas de interesse.

Para fazer inferências sobre qualquer elemento de  $\theta$ , a distribuição *a posteriori* conjunta dos parâmetros,  $p(\theta | Y)$ , deve ser integrada em relação a todos os outros elementos que a constituem. Assim, se o interesse do pesquisador se concentra sobre determinado conjunto de  $\theta$ , por exemplo,  $\theta_1$ , tem-se a necessidade de obter a distribuição  $p(\theta_1 | Y)$ , dada por:

$$P(\theta_1 | Y) = \int_{\theta \neq \theta_1} P(\theta | Y) d\theta \quad \text{Eq. (3.7)}$$

A integração da distribuição conjunta *a posteriori* para a obtenção das marginais geralmente não é analítica, necessitando de algoritmos iterativos especializados como o de Gibbs Sampler e o Metropolis Hastings, os quais são denominados de algoritmos MCMC (Markov Chain-Monte Carlo). Uma forma prática de implementar esses algoritmos é utilizar o software Winbugs do programa R.

### 3.2.3 Aplicações da secagem

Pancharya *et al.* (2002) estudaram e modelaram a secagem do chá preto em camada delgada. Para tal propósito variaram a temperatura do ar de secagem em 80, 90, 100, 110 e 120°C, e variaram a velocidade do ar de secagem de 0,25 a 0,65 m s<sup>-1</sup>, com passo 0,20 m s<sup>-1</sup>. Em todas as condições estudadas, os autores obtiveram secagem no período de taxa decrescente. Os autores ajustaram os dados de secagem a alguns modelos semi-teóricos e verificaram que o modelo de Lewis é o que melhor descreve a cinética de secagem.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

Gouveia *et al.* (2003) determinaram as curvas de secagem para os frutos de cajá. Para tal, os autores utilizaram um secador de leito fixo, utilizando temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, velocidade do ar de secagem de 1,0 e 1,5 m s<sup>-1</sup> e frutos no estágio maduro. Os autores afirmam que a cinética de secagem do cajá ocorreu no período de taxa decrescente, sendo fortemente influenciada pela temperatura em relação à velocidade do ar do processo. As equações polinomiais de grau dois ajustaram-se eficientemente para valores dentro da faixa de temperatura e velocidade do ar estudada.

Doymaz (2004a) estudou as características da secagem em camada delgada de cenoura. Os experimentos de secagem ocorreram nas temperaturas de 50, 60, 65 e 70°C e a velocidade do ar de secagem foi de 0,5 e 1,0 m s<sup>-1</sup>. O autor observou que a secagem ocorre na ausência de taxa constante e afirma que a temperatura tem influência maior que a velocidade do ar de secagem. No cálculo da difusividade efetiva, o autor constatou que a mesma aumentou com o aumento da temperatura.

Doymaz (2004b) estudou a secagem da amora branca a 50°C e com velocidade do ar de secagem igual a 1,0 m s<sup>-1</sup> pré-tratando a amora em diferentes soluções. O autor ainda ajustou os dados de secagem a diversos modelos semi-empíricos e constatou que o modelo logaritmo foi o que melhor descreveu a cinética de secagem.

Também Doymaz (2005) estudou as características e a cinética de secagem do quiabo. Nos experimentos foram usadas as temperaturas de 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de secagem igual a 1,0 m s<sup>-1</sup>. O autor não observou secagem em período constante e que a perda de umidade é descrita pela lei de Fick da difusão. Neste trabalho também é relatado que a difusividade efetiva é aumentada com o aumento da temperatura.

Simal *et al.* (2005) fizeram uso dos modelos de Lewis, Page e difusional para simular a cinética de secagem do kiwi. O experimento foi conduzido com o fruto do kiwi cortado em cubos e fatias. No caso do fruto do kiwi cortado em cubos, as temperaturas variaram de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C, enquanto que o kiwi fatiado foi seco na temperatura de 35 e 65°C. O fluxo do ar utilizado foi de 3 kg m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Os autores não observaram o período de taxa constante. Já nas simulações dos resultados, os autores relatam, no caso do modelo de Lewis, o aumento linear da “constante de secagem”. Comportamento análogo é relatado para a “constante de secagem” para o modelo de Page, ao passo que o parâmetro n apresenta valor constante em todos os testes.

Já Carlesso *et al.* (2005) estudaram a secagem da semente de maracujá em camada delgada. Os experimentos foram realizados em três níveis de temperatura de ar de secagem (30, 37 e 40°C) e três níveis de velocidade de ar (0,4; 0,8 e 1,2 m s<sup>-1</sup>). Os autores relatam que



o tempo de secagem diminuiu em função do aumento da temperatura e manteve-se praticamente constante em relação às variações na velocidade do ar de secagem. Esses autores ainda fizeram a simulação da cinética de secagem usando os modelos de Lewis e Page, por intermédio do procedimento de Gauss Newton, implementado pelo programa SAEG (Sistemas de Análises Estatísticas), sendo o modelo de Page o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Rocha *et al.* (2008) estudaram as curvas de secagem do feijão-caupi utilizando em secador com convecção forçada. Nesse trabalho os autores determinaram as curvas de secagem em camada delgada, utilizando quatro níveis de temperatura do ar de secagem (40, 50, 60 e 70°C) e três níveis de umidade inicial (0,20; 0,30 e 0,307 em base seca), usando velocidade do ar de secagem de 5 m s<sup>-1</sup> para temperatura de 40°C e 4 m s<sup>-1</sup> para as demais temperaturas. Os autores visualizaram que nas curvas de secagem há o período de taxa constante bastante significativo para o modelo de Page.

Cladera-Oliveira *et al.* (2008) estudaram a cinética de secagem do pinhão cru e cozido. Os autores procederam aos experimentos de secagem na temperatura de 55, 70 e 85°C. Os autores ajustaram os dados de secagem a alguns modelos semiempíricos e afirmam que os modelos de Page e logaritmo foram os de melhor ajuste. Os autores, ainda, relatam que a difusividade efetiva aumenta com o aumento da temperatura.

Outros autores como Pena e Mendonça (2008) estudaram a secagem em camada delgada do resíduo da industrialização do suco de maracujá nas temperaturas de 50, 60 e 70°C e velocidades do ar de secagem igual a 2,0 e 3,0 m s<sup>-1</sup>. Eles relatam um curto período de secagem à velocidade constante, o qual foi reduzido com o aumento da temperatura.

### 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.3.1 Caracterização das sementes e ensaios preliminares de secagem

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Engenharia Química II, na Universidade Estadual de Maringá. Utilizaram-se sementes de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) provenientes da Fábrica Polpa Norte, localizada na cidade de Jussara- PR. As sementes, ao chegarem ao laboratório, foram transferidas para uma bacia, onde foram lavadas em água e friccionadas levemente até eliminar o arilo existente. Depois da lavagem, elas permaneceram espalhadas sobre uma peneira de malha de aço por 30 minutos para remoção da água superficial, sendo então transferidas para sacos plásticos. Esses sacos

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

plásticos com as sementes foram devidamente acondicionados num freezer horizontal com temperatura controlada de  $\pm -3^{\circ}\text{C}$ , até serem retiradas para os ensaios de secagem.

A semente de maracujá utilizada neste trabalho foi caracterizada segundo as seguintes análises físico-químicas: substâncias voláteis, resíduos minerais, fibra bruta, proteínas e lipídios. As análises foram realizadas segundo as metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (2005).

Ao retirar a amostra de semente para secagem, esta foi novamente lavada e, em seguida, acondicionada sobre uma peneira de plástico, de uso doméstico, e o conjunto (semente + peneira) foi deixado em repouso por 30 minutos, para retirada do excesso de água superficial. Finalizada essa etapa, a semente foi encaminhada até o módulo experimental de secagem.

O teor de água inicial das sementes foi determinado antes de se iniciar cada teste de secagem, obedecendo às recomendações propostas pelas Regras para Análise de Sementes (Brasil, 1992), a  $130\pm 1^{\circ}\text{C}$  por 1h, utilizando-se estufa laboratorial (ODONTOBRÁS, modelo EL 1.4).

Ensaio preliminares, sem planejamento de experimento, foram conduzidos a fim de estreitar os experimentos no que diz respeito à temperatura e à velocidade do ar de secagem, bem como adquirir conhecimento do manuseio e limitações do equipamento experimental de secagem. Nesses ensaios preliminares, as temperaturas de secagem foram de 40, 50, 60 e  $65^{\circ}\text{C}$  – definidas de acordo com as limitações do equipamento – as velocidades do ar de secagem foram de 0,6, 0,9 e  $1,2\text{ m s}^{-1}$  – definidas de acordo com artigos disponíveis na literatura (Pancharya *et al.* (2002); Gouveia *et al.* (2003); Doymaz (2004a); Doymaz (2004b); Doymaz (2005); Doymaz (2005); Simal *et al.* (2005); Carlesso *et al.* (2005); Rocha *et al.* (2008); Cladera-Oliveira *et al.* (2008); Pena e Mendonça (2008)). Esses ensaios foram conduzidos em duplicata.

Os testes de secagem das sementes de maracujá foram realizados utilizando-se um secador protótipo de camada fina capaz de fornecer o ar de secagem em condições controladas de temperatura e vazão. Este secador possui um ventilador centrífugo, um conjunto de resistências elétricas para aquecimento do ar, um controlador de temperatura, uma bandeja retangular (de lados internos iguais a 0,48 m por 0,49 m com fundo perfurado em malha de aço inoxidável). O esquema do módulo de secagem é apresentado na Figura 3.4.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

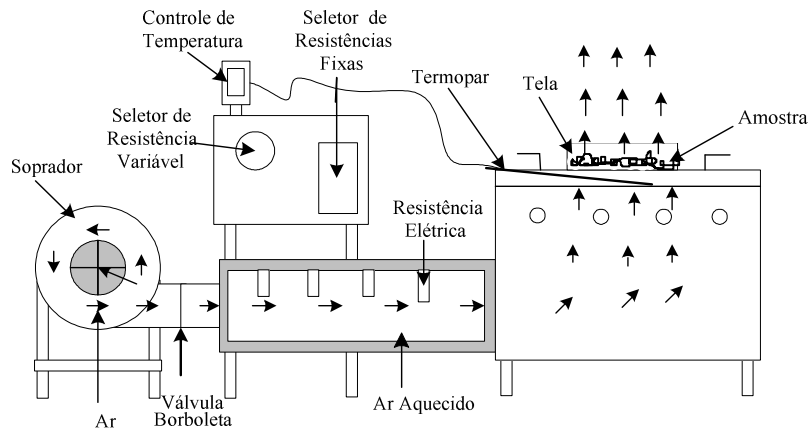


Figura 3.4 - Esquema do módulo experimental

Amostras contendo 500g de sementes em equilíbrio térmico com o ar ambiente foram colocadas sobre a bandeja, cuja massa fora previamente determinada, sendo as sementes distribuídas uniformemente ao longo da bandeja de fundo perfurado, de modo a formar camada fina de espessura aproximada de 3,5 mm.

Em todos os testes, a redução do teor de água das sementes foi monitorada por gravimetria, pesando-se o conjunto bandeja-amostra, em intervalos regulares de três minutos até atingir “peso constante”. Nesse procedimento foi utilizada uma balança digital (Bel Engineering) com grau de precisão de 0,01g.

A velocidade do ar de secagem foi medida utilizando um anemômetro digital (LUTRON - AM 4201), o qual foi posicionado perpendicularmente ao fluxo de ar e paralelo ao leito de secagem, na saída da câmara de secagem. As leituras de temperatura e velocidade do ar foram registradas anteriormente à retirada da bandeja em cada procedimento de pesagem. O experimento foi cessado no instante em que não havia mais variação de massa do conjunto bandeja semente, ou seja, até que a umidade de equilíbrio fosse alcançada.

De posse das informações coletadas realizou-se o planejamento de experimentos para os ensaios de secagem. Estes foram realizados segundo um planejamento fatorial simples com dois fatores – temperatura e velocidade do ar de secagem – no qual cada fator foi testado em dois níveis e cada experimento conduzido em duplicata.

Os dois níveis de temperatura do ar de secagem foram de 40°C e 60°C, enquanto que os dois níveis de velocidade do ar de secagem foram de 0,6 e 0,9 m s<sup>-1</sup>, o que corresponde a fluxos de ar de 3,03 e 4,54 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente.

O delineamento experimental da secagem é apresentado na Tabela 3.2 e a matriz do planejamento de experimento e a codificação das variáveis independentes são apresentadas na Tabela 3.3.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.2 - Delineamento experimental para os testes de secagem, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Temperatura do ar	02
Velocidade do ar de secagem	02
Total parcial de ensaios	04
Total de testes em duplicata	08

Tabela 3.3 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes

N.ºdo experimento	Variáveis independentes	
	Velocidade (m s <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
1	0,6 (-1)	40 (-1)
2	0,6 (-1)	60 (+1)
3	0,9 (+1)	40 (-1)
4	0,9 (+1)	60 (+1)

Assim como descrito em 3.3.1, o experimento de secagem foi cessado no instante em que não havia mais variação de massa do conjunto bandeja semente, ou seja, até que a umidade de equilíbrio fosse alcançada. O tempo necessário para se atingir a umidade de equilíbrio foi considerado o tempo de secagem neste trabalho, sendo este tempo usado para as análises estatísticas.

### 3.3.2 Adequação dos modelos de secagem da literatura aos dados experimentais

Os dados de secagem (RU e tempo) foram avaliados, por meio da inferência Bayesiana, quanto sua adequação aos modelos empíricos e semiempíricos, apresentados na Tabela 3.1. Para se alcançar o objetivo de verificar a adequação desses dados de secagem aos modelos já citados, foi assumido que as respostas de razão de umidade (RU) têm características de uma distribuição Normal truncada no intervalo [0,1], isto é:

$$y \sim N(\mu, \sigma^2)_{[0,1]}$$

Para todos os parâmetros dos modelos foram consideradas *a priori* distribuições Gama não informativas também truncadas do intervalo (0,1), isto é,

$$\text{Parâmetros} \sim \text{Gama}(10^3; 10^3)I_{(0,1)}.$$

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

A obtenção das distribuições marginais *a posteriori* para os parâmetros foram obtidas por meio do pacote BRugs, do programa R (R Development Core Team, 2007).

Foram gerados 2.000.000 de valores em um processo MCMC (*Monte Carlo Markov Chain*), considerando um período de descarte amostral de 10% valores iniciais. A amostra final foi tomada com saltos de 100 contendo, dessa forma, 18.000 valores gerados. A convergência das cadeias foi verificada por meio do programa CODA (Best *et al.*, 1995), usando os critérios de Geweke (1992) e de Heidelberger & Welch (1983).

O DIC (*Deviance Information Criterion*) foi utilizado tanto para a comparação, quanto para seleção de (co)variáveis em modelos. Spiegelhalter *et al.* (2002) afirmam que o DIC é uma medida de complexidade do modelo. Modelos com menores valores de DIC podem ser considerados mais adequados, pois apresentam ajuste ponderado pelo grau de complexidade. Os mesmos autores sugerem utilizar o seguinte critério para o módulo da diferença entre os valores de DIC de dois modelos, A e B analisados. Esse critério é apresentado pela equação 3.8.

$$D = |\text{DIC}_A - \text{DIC}_B| \quad \text{Eq. (3.8)}$$

Desta forma:

- se  $D < 5$ , conclui-se que a diferença é não-significativa;
- se  $5 \leq D \leq 10$ , conclui-se que a diferença é significativa;
- se  $D > 10$ , conclui-se que a diferença é altamente significativa.

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 Resultados dos ensaios preliminares

Na Tabela 3.4 está apresentada a caracterização físico-química das sementes empregadas no trabalho.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.4 – Caracterização físico-química das sementes de maracujá

Análises físico-químicas	
Substâncias voláteis (% m/m)	0,02 ± 0,0001
Resíduo mineral (% m/m)	10,9 ± 0,0001
Fibra bruta (%m/m)	46,5 ± 0,09
Proteína (%m/m)	13,2 ± 0,01
Total de lipídios (%m/m)	24,8 ± 0,07

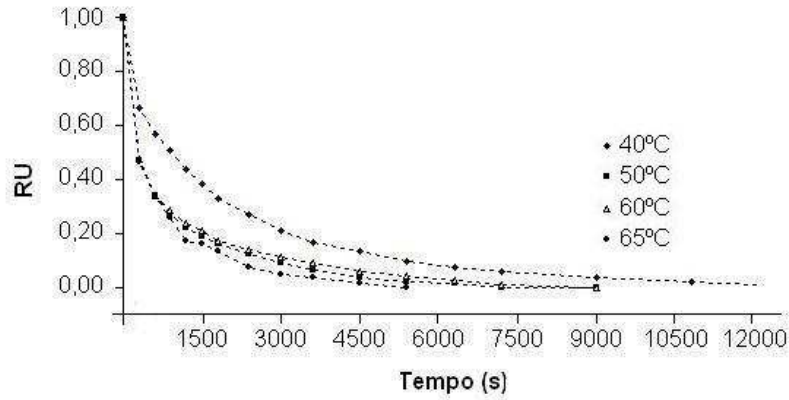
Na Tabela 3.5 estão expostos os valores médios do teor de água inicial e final, em base seca, para as doze condições experimentais avaliadas sem planejamento de experimento.

Tabela 3.5 - Média do teor de água inicial e final para semente de maracujá amarelo nas diferentes condições experimentais

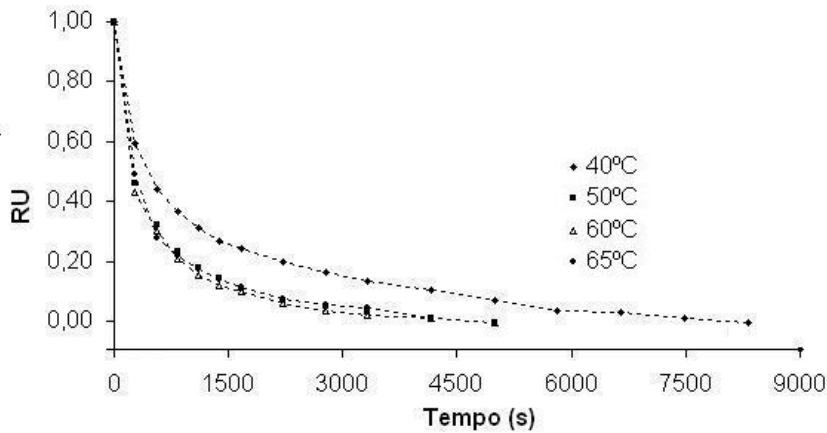
Velocidade (m.s <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Umidade Inicial (%) *	Umidade Final (%) *
0.6	40	11,1	8,51
	50	12,9	11,0
	60	14,0	12,6
	65	14,0	8,46
0.9	40	16,4	6,34
	50	12,3	7,39
	60	10,1	6,95
	65	10,1	7,11
1.2	40	8,20	5,11
	50	8,20	5,73
	60	8,00	5,13
	65	8,00	5,41

\* em base seca.

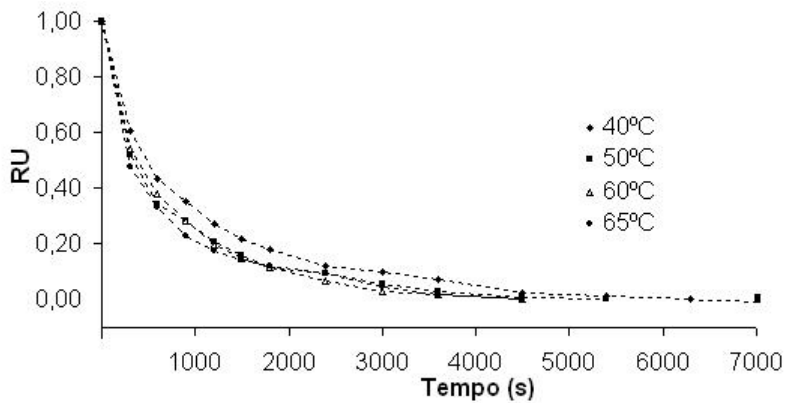
Na Figura 3.5 são apresentadas as curvas de secagem das sementes de maracujá amarelo nas diferentes temperaturas e velocidade do ar de secagem.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 - Variação no teor de água (RU) em função do tempo de secagem em diferentes temperaturas para velocidade de: (a)  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ ; (b)  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ ; (c)  $1,2 \text{ m s}^{-1}$

Verifica-se na Figura 3.5 (a), (b) e (c) que a cinética de secagem das curvas não apresenta um período de secagem constante, ou seja, todo o tempo gasto durante a secagem foi apenas para a retirada de umidade interna. A ausência de período, a taxa constante também

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

foi observada por diversos autores (GOUVEIA *et al.*, 2003; Doymaz 2005; DOYMAZ, 2004a; DOYMAZ, 2004b). Quando há a ausência de período constante, a difusão é o mecanismo físico que governa o processo de secagem. Mandamba, Driscoll & Buckle (1996); Gouveia *et al.* (2003); Doymaz (2004a); Doymaz (2004b); Ertekin & Yaldiz (2004); Simal *et al.* (2005); Doymaz (2005); Carlesso *et al.* (2005); Cladera-Oliveira (2008) relatam o mesmo para diversos vegetais e frutas.

Para a velocidade do ar de secagem igual a  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ , o tempo requerido para se alcançar patamar de massa constante no sistema foi aproximadamente 64% maior para as temperaturas de  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$  quando estas são comparadas com a temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . Para a velocidade de  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ , o tempo necessário para o sistema bandeja/semente alcançar o patamar de massa constante, foi aproximadamente 73% maior para a temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  quando esta é comparada com as temperaturas de  $50^{\circ}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  e  $65^{\circ}\text{C}$ . Já na velocidade de  $1,2 \text{ m s}^{-1}$  o tempo demandado para se alcançar o patamar de massa constante do sistema diminuiu em 44%, quando se compara a temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  com a temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ .

Em geral, o aumento da velocidade do ar resulta no aumento da taxa de secagem, a qual é representada pela declividade da reta tangente à curva de secagem. Mantendo-se a temperatura constante e variando a velocidade do ar de secagem de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$  para  $1,2 \text{ m s}^{-1}$  observa-se redução de 39% no tempo de secagem. Comportamento similar é observado para as temperaturas de  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  e  $65^{\circ}\text{C}$ , em que as reduções foram aproximadamente iguais a 64%, 50% e 22%, respectivamente.

Esses resultados são válidos apenas para secagem em camada fina, não podendo ser extrapolados para secagem em camadas espessas, nas quais outras variáveis podem influenciar no tempo de secagem da semente.

Carlesso (2005), estudando a secagem de semente de maracujá amarelo, operando a módulo de secagem a  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$  e usando semente de maracujá amarelo com umidade em base úmida igual a  $23,4 \pm 0,3 \%$ , relata redução de 60% no tempo de secagem com aumento de  $7^{\circ}\text{C}$  na temperatura (ou seja, a temperatura é elevada de  $30^{\circ}\text{C}$  para  $37^{\circ}\text{C}$ ) e redução no tempo de secagem de 45% com acréscimo de  $3^{\circ}\text{C}$  na temperatura (ou seja, temperatura variou de  $37^{\circ}\text{C}$  para  $40^{\circ}\text{C}$ ).

Nas Tabelas 3.6 a 3.9 estão sumarizados os valores das estimativas Bayesianas (médias, desvio-padrão, erro-padrão, percentis, mediana e DIC) para os parâmetros propostos dos primeiros modelos, citados na Tabela 3.1, para as temperaturas de  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$  e  $65^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, para velocidade de ar de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ .



### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.6 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 40°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,000641	5,09x10 <sup>-5</sup>	5,65x10 <sup>-7</sup>	5,47x10 <sup>-4</sup>	6,39x10 <sup>-4</sup>	7,46x10 <sup>-4</sup>	-57,67
M2	a	0,862800	4,62x10 <sup>-2</sup>	3,79x10 <sup>-3</sup>	7,81x10 <sup>-1</sup>	8,62x10 <sup>-1</sup>	9,56x10 <sup>-1</sup>	-54,96
	k <sub>2</sub>	0,000517	5,47x10 <sup>-5</sup>	3,65x10 <sup>-6</sup>	4,21x10 <sup>-4</sup>	5,13x10 <sup>-4</sup>	6,31x10 <sup>-4</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,859300	3,43x10 <sup>-2</sup>	2,99x10 <sup>-3</sup>	7,97x10 <sup>-1</sup>	8,55x10 <sup>-1</sup>	9,31x10 <sup>-1</sup>	-56,62
	b	0,018130	1,91x10 <sup>-2</sup>	1,92x10 <sup>-3</sup>	3,01x10 <sup>-5</sup>	1,13x10 <sup>-2</sup>	6,30x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,000565	6,31x10 <sup>-5</sup>	5,56x10 <sup>-6</sup>	4,55x10 <sup>-4</sup>	5,52x10 <sup>-4</sup>	7,16x10 <sup>-4</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritimo.

Tabela 3.7 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 50°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,001525	2,04x10 <sup>-4</sup>	2,56x10 <sup>-6</sup>	1,183x10 <sup>-3</sup>	1,51x10 <sup>-3</sup>	1,98x10 <sup>-3</sup>	-33,2
M2	a	0,896200	7,79x10 <sup>-2</sup>	3,83x10 <sup>-3</sup>	7,41x10 <sup>-1</sup>	8,97x10 <sup>-1</sup>	1,05x10 <sup>0</sup>	-33,04
	k <sub>2</sub>	0,001319	2,31x10 <sup>-4</sup>	7,80x10 <sup>-6</sup>	9,364x10 <sup>-4</sup>	1,30x10 <sup>-3</sup>	1,82x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,882700	6,59x10 <sup>-2</sup>	1,75x10 <sup>-3</sup>	7,55x10 <sup>-1</sup>	8,84x10 <sup>-1</sup>	1,01x10 <sup>0</sup>	-35,11
	b	0,031710	2,83x10 <sup>-2</sup>	9,02x10 <sup>-4</sup>	7,98x10 <sup>-6</sup>	2,91x10 <sup>-2</sup>	8,99x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,001545	3,64x10 <sup>-4</sup>	8,77x10 <sup>-6</sup>	1,00x10 <sup>-3</sup>	1,51x10 <sup>-3</sup>	2,28x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritimo.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.8 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 60°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,00144	2,87x10 <sup>-4</sup>	3,86x10 <sup>-6</sup>	1,08x10 <sup>-3</sup>	1,42x10 <sup>-3</sup>	1,91x10 <sup>-3</sup>	-29,40
M2	a	0,871400	8,73x10 <sup>-2</sup>	4,31x10 <sup>-3</sup>	6,80x10 <sup>-1</sup>	8,72x10 <sup>-1</sup>	1,04x10 <sup>0</sup>	-29,44
	k <sub>2</sub>	0,001194	2,48x10 <sup>-4</sup>	8,78x10 <sup>-6</sup>	7,94x10 <sup>-4</sup>	1,18x10 <sup>-3</sup>	1,72x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,862200	6,90x10 <sup>-2</sup>	1,82x10 <sup>-3</sup>	7,26x10 <sup>-1</sup>	8,66x10 <sup>-1</sup>	1,00x10 <sup>0</sup>	-32,67
	b	0,045670	3,54x10 <sup>-2</sup>	1,46x10 <sup>-3</sup>	1,75x10 <sup>-6</sup>	4,81x10 <sup>-2</sup>	1,12x10 <sup>-1</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,001528	3,94x10 <sup>-4</sup>	1,33x10 <sup>-5</sup>	9,01x10 <sup>-4</sup>	1,50x10 <sup>-3</sup>	2,42x10 <sup>-3</sup>	

MI: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

Tabela 3.9 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a de 65°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,001476	1,31x10 <sup>-3</sup>	2,07x10 <sup>-5</sup>	1,05x10 <sup>-3</sup>	1,42x10 <sup>-3</sup>	2,02x10 <sup>-3</sup>	-23,52
M2	a	0,86980	9,82x10 <sup>-2</sup>	2,31x10 <sup>-3</sup>	6,71x10 <sup>-1</sup>	8,71x10 <sup>-1</sup>	1,06x10 <sup>0</sup>	-23,70
	k <sub>2</sub>	0,00120	2,90x10 <sup>-4</sup>	5,124e-06	7,33x10 <sup>-4</sup>	1,17x10 <sup>-3</sup>	1,85x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,847100	6,95x10 <sup>-2</sup>	1,19x10 <sup>-3</sup>	7,14x10 <sup>-1</sup>	8,45x10 <sup>-1</sup>	9,95x10 <sup>-1</sup>	-27,57
	b	0,095110	4,27x10 <sup>-2</sup>	1,57x10 <sup>-3</sup>	8,52x10 <sup>-6</sup>	1,03x10 <sup>-1</sup>	1,62x10 <sup>-1</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,0019880	7,87x10 <sup>-4</sup>	1,57x10 <sup>-5</sup>	9,85x10 <sup>-4</sup>	1,96x10 <sup>-1</sup>	3,14x10 <sup>-1</sup>	

MI: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Apresentam-se na Tabela 3.10 a 3.13 os valores das estimativas Bayesianas para os parâmetros propostos dos modelos citados, na Tabela 3.1 para as temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C e 65°C, respectivamente para velocidade de ar de 0,9 m.s<sup>-1</sup>.

Tabela 3.10 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos de 40°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,0009819	1,18x10 <sup>-4</sup>	1,72x10 <sup>-6</sup>	7,82x10 <sup>-4</sup>	9,73x10 <sup>-4</sup>	1,25x10 <sup>-3</sup>	-32,5
M2	a	0,8523000	6,49x10 <sup>-2</sup>	3,84x10 <sup>-3</sup>	7,25x10 <sup>-1</sup>	8,55x10 <sup>-1</sup>	9,80x10 <sup>-1</sup>	-34,81
	k <sub>2</sub>	0,0007791	1,24x10 <sup>-4</sup>	5,20x10 <sup>-6</sup>	5,66x10 <sup>-4</sup>	7,75x10 <sup>-4</sup>	1,04x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,847000	6,27x10 <sup>-2</sup>	6,44x10 <sup>-4</sup>	7,22x10 <sup>-1</sup>	8,49x10 <sup>-1</sup>	9,70x10 <sup>-1</sup>	-37,2
	b	0,0394300	3,45x10 <sup>-2</sup>	4,37x10 <sup>-4</sup>	8,96x10 <sup>-8</sup>	3,87x10 <sup>-1</sup>	1,07x10 <sup>-1</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,0009542	2,13x10 <sup>-4</sup>	2,37x10 <sup>-6</sup>	6,15x10 <sup>-4</sup>	9,36x10 <sup>-4</sup>	1,42x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritimo.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.11 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 50°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,001771	2,08x10 <sup>-4</sup>	2,64x10 <sup>-6</sup>	1,43x10 <sup>-3</sup>	1,75x10 <sup>-3</sup>	2,22x10 <sup>-3</sup>	-30,68
M2	a	0,926700	6,20x10 <sup>-2</sup>	2,93x10 <sup>-3</sup>	8,02x10 <sup>-1</sup>	9,28x10 <sup>-1</sup>	1,04x10 <sup>0</sup>	-29,91
	k <sub>2</sub>	0,001611	2,17x10 <sup>-4</sup>	7,00x10 <sup>-6</sup>	1,23x10 <sup>-3</sup>	1,54x10 <sup>-1</sup>	2,08x10 <sup>-2</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,925000	6,22x10 <sup>-2</sup>	8,27x10 <sup>-4</sup>	8,01x10 <sup>-1</sup>	9,25x10 <sup>-1</sup>	1,05x10 <sup>0</sup>	-30,68
	b	0,021290	2,62x10 <sup>-2</sup>	3,12x10 <sup>-4</sup>	2,86x10 <sup>-8</sup>	6,61x10 <sup>-1</sup>	8,19x10 <sup>-1</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,001799	3,23x10 <sup>-4</sup>	3,22x10 <sup>-6</sup>	1,29x10 <sup>-3</sup>	1,77x10 <sup>-3</sup>	2,51x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

Tabela 3.12 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos 60°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,00199	2,33x10 <sup>-4</sup>	3,145 x10 <sup>-6</sup>	1,60 x10 <sup>-3</sup>	1,97 x10 <sup>-3</sup>	2,50 x10 <sup>-3</sup>	-31,96
M2	a	0,941400	6,66x10 <sup>-2</sup>	2,65 x10 <sup>-3</sup>	8,10 x10 <sup>-1</sup>	9,42 x10 <sup>-1</sup>	1,08 x10 <sup>0</sup>	-30,26
	k <sub>2</sub>	0,001857	2,75 x10 <sup>-4</sup>	7,62 x10 <sup>-6</sup>	1,40 x10 <sup>-3</sup>	1,83 x10 <sup>-3</sup>	2,47 x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,929000	6,07 x10 <sup>-2</sup>	7,00 x10 <sup>-4</sup>	8,13 x10 <sup>-1</sup>	9,3 x10 <sup>-1</sup>	1,05 x10 <sup>0</sup>	-31,63
	b	0,021880	2,46 x10 <sup>-2</sup>	2,60 x10 <sup>-4</sup>	4,27 x10 <sup>-8</sup>	1,19 x10 <sup>-2</sup>	7,67 x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,002049	4,37 x10 <sup>-4</sup>	4,47 x10 <sup>-6</sup>	1,39 x10 <sup>-3</sup>	2,01 x10 <sup>-3</sup>	2,90 x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.13 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos a 65°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,00184	2,15 x10 <sup>-4</sup>	3,29 x10 <sup>-6</sup>	1,48 x10 <sup>-3</sup>	1,82 x10 <sup>-3</sup>	2,30 x10 <sup>-3</sup>	-31,35
M2	a	0,935900	6,49 x10 <sup>-2</sup>	2,82 x10 <sup>-3</sup>	8,03 x10 <sup>-1</sup>	9,37 x10 <sup>-1</sup>	1,07 x10 <sup>0</sup>	-29,72
	k <sub>2</sub>	0,001705	2,52 x10 <sup>-4</sup>	7,27 x10 <sup>-6</sup>	1,28 x10 <sup>-3</sup>	1,68 x10 <sup>-3</sup>	2,25 x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,928300	5,69 x10 <sup>-2</sup>	6,62 x10 <sup>-4</sup>	8,18 x10 <sup>-1</sup>	9,27 x10 <sup>-1</sup>	1,05 x10 <sup>0</sup>	-33,36
	b	0,036680	2,90 x10 <sup>-2</sup>	3,83 x10 <sup>-4</sup>	7,88 x10 <sup>-8</sup>	3,97 x10 <sup>-2</sup>	8,98 x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,002028	3,52 x10 <sup>-4</sup>	3,74 x10 <sup>-6</sup>	1,42 x10 <sup>-3</sup>	2,02 x10 <sup>-3</sup>	2,74 x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritimo.

Apresentam-se na Tabela 3.14 a 3.17 os valores das estimativas Bayesianas para os parâmetros propostos dos modelos citados na Tabela 1 para as temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C e 65°C, respectivamente para velocidade de ar de 1,2 m.s<sup>-1</sup>.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.14 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos 40°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,001155	9,29 x10 <sup>-5</sup>	1, 10 x10 <sup>-6</sup>	9,90x10 <sup>-4</sup>	1,15 x10 <sup>-3</sup>	1,36 x10 <sup>-2</sup>	-36,51
M2	a	0,920600	4,84 x10 <sup>-2</sup>	2,93 x10 <sup>-3</sup>	8,32 x10 <sup>-1</sup>	9,19 x10 <sup>-1</sup>	1,02 x10 <sup>0</sup>	-37,16
	k <sub>2</sub>	0,001039	1,05 x10 <sup>-4</sup>	4,89 x10 <sup>-6</sup>	8,51 x10 <sup>-4</sup>	1,04 x10 <sup>-3</sup>	1,26 x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,92080	4,70 x10 <sup>-2</sup>	1,21 x10 <sup>-3</sup>	8,26 x10 <sup>-1</sup>	9,21 x10 <sup>-1</sup>	1,01 x10 <sup>0</sup>	-37,19
	b	0,01330	2,08 x10 <sup>-2</sup>	4,48 x10 <sup>-4</sup>	1,31 x10 <sup>-8</sup>	4,61 x10 <sup>-4</sup>	6,80 x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,00110	1,43 x10 <sup>-4</sup>	3,21 x10 <sup>-6</sup>	8,92 x10 <sup>-4</sup>	1,08 x10 <sup>-3</sup>	1,43 x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

Tabela 3.15 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 50°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,001553	1,49 x10 <sup>-4</sup>	2,29 x10 <sup>-6</sup>	1,30 x10 <sup>-3</sup>	1,54 x10 <sup>-3</sup>	1,87 x10 <sup>-3</sup>	-33,02
M2	a	0,930800	5,82 x10 <sup>-4</sup>	2,43 x10 <sup>-3</sup>	8,17 x10 <sup>-1</sup>	9,28 x10 <sup>-1</sup>	1,05 x10 <sup>0</sup>	
	k <sub>2</sub>	0,001430	1,78 x10 <sup>-4</sup>	5,57 x10 <sup>-6</sup>	1,13 x10 <sup>-3</sup>	1,42 x10 <sup>-2</sup>	1,81 x10 <sup>-3</sup>	-32,13
M3	a <sub>1</sub>	0,925700	5,03 x10 <sup>-2</sup>	9,89 x10 <sup>-4</sup>	8,20 x10 <sup>-1</sup>	9,24 x10 <sup>-1</sup>	1,03 x10 <sup>0</sup>	
	b	0,015160	2,27 x10 <sup>-2</sup>	4,93 x10 <sup>-4</sup>	9,25 x10 <sup>-9</sup>	4,53 x10 <sup>-4</sup>	7,30 x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,001523	2,30 x10 <sup>-4</sup>	5,39 x10 <sup>-6</sup>	1,20 x10 <sup>-3</sup>	1,50 x10 <sup>-3</sup>	2,04 x10 <sup>-2</sup>	-32,76

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.16 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 65°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0.001498	1,11 x10 <sup>-4</sup>	1.57 x10 <sup>-6</sup>	1,29 x10 <sup>-3</sup>	1,49 x10 <sup>-3</sup>	1,73 x10 <sup>-3</sup>	-34,88
M2	a	0.943000	5,03 x10 <sup>-2</sup>	3.15 x10 <sup>-3</sup>	8,46 x10 <sup>-1</sup>	9,42 x10 <sup>-3</sup>	1.04 x10 <sup>0</sup>	-33,83
	k <sub>2</sub>	0.001405	1,32 x10 <sup>-4</sup>	6.12 x10 <sup>-6</sup>	1,17 x10 <sup>-3</sup>	1,40 x10 <sup>-3</sup>	1,68 x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0.933700	4,75 x10 <sup>-2</sup>	1.88 x10 <sup>-3</sup>	8.55 x10 <sup>-1</sup>	9,38 x10 <sup>-1</sup>	1.02 x10 <sup>0</sup>	-34,35
	b	0.009098	1,66 x10 <sup>-2</sup>	3.79 x10 <sup>-4</sup>	1.56 x10 <sup>-8</sup>	1,25 x10 <sup>-4</sup>	5,66 x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0.001453	1,617 x10 <sup>-4</sup>	4.57 x10 <sup>-6</sup>	1.18 x10 <sup>-3</sup>	1,43 x10 <sup>-3</sup>	1,83 x10 <sup>-3</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

Tabela 3.17 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos a 65°C

Modelo	Parâmetro	Estimativas Bayesianas						DIC
		Médias	Desvio-padrão	Erro-padrão	P <sub>2,5%</sub>	Medianas	P <sub>97,5%</sub>	
M1	k	0,001747	2,11 x10 <sup>-4</sup>	2,80 x10 <sup>-6</sup>	1,40 x10 <sup>-3</sup>	1,73 x10 <sup>-3</sup>	2,24 x10 <sup>-3</sup>	-27,22
M2	a	0,932400	6,57 x10 <sup>-2</sup>	3,25 x10 <sup>-3</sup>	8,06 x10 <sup>-1</sup>	9,32 x10 <sup>-1</sup>	1,06 x10 <sup>0</sup>	-26,10
	k <sub>2</sub>	0,001616	2,43 x10 <sup>-4</sup>	7,25 x10 <sup>-6</sup>	1,21 x10 <sup>-3</sup>	1,60 x10 <sup>-3</sup>	2,15 x10 <sup>-3</sup>	
M3	a <sub>1</sub>	0,925300	5,66 x10 <sup>-2</sup>	1,60 x10 <sup>-3</sup>	8,04 x10 <sup>-1</sup>	9,42 x10 <sup>-1</sup>	1,03 x10 <sup>0</sup>	-27,26
	b	0,020580	2,92 x10 <sup>-2</sup>	1,02 x10 <sup>-3</sup>	1,39 x10 <sup>-6</sup>	6,62 x10 <sup>-4</sup>	9,15 x10 <sup>-2</sup>	
	k <sub>3</sub>	0,001749	4,06 x10 <sup>-4</sup>	1,14 x10 <sup>-5</sup>	1,31 x10 <sup>-3</sup>	1,64 x10 <sup>-3</sup>	2,54 x10 <sup>-2</sup>	

M1: Modelo de Lewis; M2: Henderson e Pabis; M3: Logaritmo.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Comparando os DICs obtidos, listados nas Tabelas de 3.6 a 3.17, nas diversas condições experimentais, por meio da equação 3.8, observa-se que não há diferença significativa entre os modelos avaliados. Como o modelo de Lewis apresenta apenas um parâmetro a ser ajustado, deve-se optar por ele para descrever a cinética de secagem da semente de maracujá em camada delgada.

Observa-se, nas Tabelas de 3.6 a 3.17, que a média obtida está próxima à mediana para todos os parâmetros dos modelos estudados, isso indica se tratar de uma distribuição simétrica. Verifica-se ainda que o zero não pertence aos intervalos de credibilidade dos parâmetros dos modelos estudados, em todas as condições. Isso aponta que os fatores estudados são significativos para o modelo.

### 3.4.2 Ensaios de secagem com planejamento de experimentos

Apresentam-se, na Tabela 3.18, as condições inicial e final das sementes utilizadas nos ensaios de secagem nas temperaturas de 40°C e 60°C e para as velocidades de 0,6 m s<sup>-1</sup> e 0,9 m s<sup>-1</sup>.

Tabela 3.18 - Condições inicial e final das sementes utilizadas nos ensaios de secagem

Temperatura (°C)	Velocidade do ar de secagem (m s <sup>-1</sup> )	Umidade inicial em base seca (%)	Umidade final em base seca (%)
40	0,6	42,0	34,2
40	0,9	48,1	34,2
60	0,6	48,0	37,8
60	0,9	42,0	35,1

Mostram-se, respectivamente, na Figura 3.6, Figura 3.7 e Figura 3.8, a variação do teor de água, a variação da razão de umidade (RU) e a taxa de variação de massa em função do tempo de secagem, para os dois níveis de temperatura (40 e 60°C) e para os dois níveis velocidades do ar de secagem (0,6 m s<sup>-1</sup> e 0,9 m s<sup>-1</sup>), até que fosse alcançada a umidade de equilíbrio.



### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

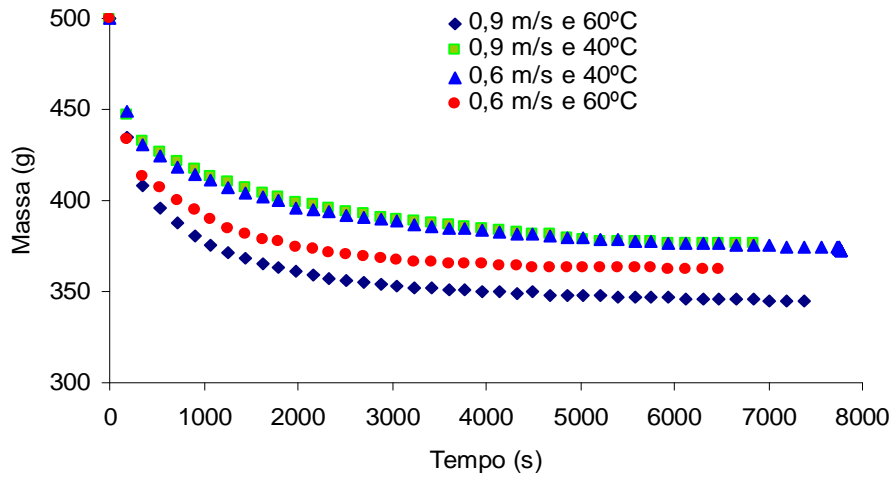


Figura 3.6 - Variação do teor de água em função do tempo de secagem

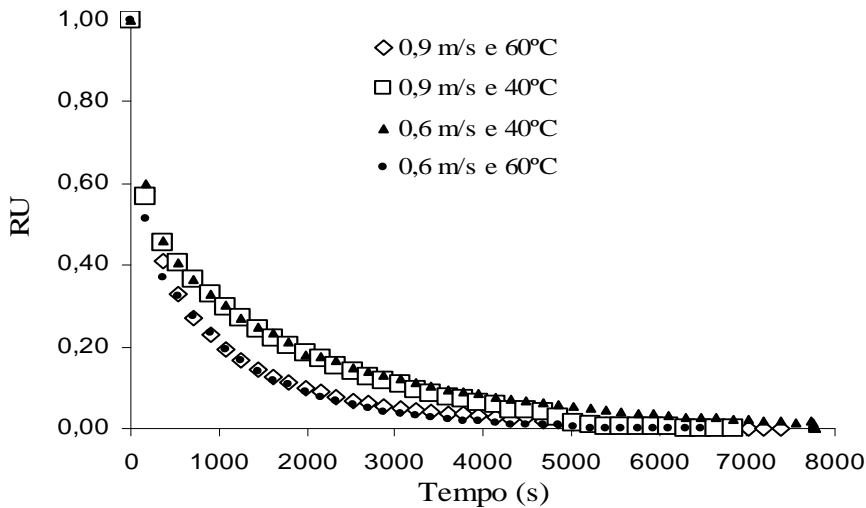


Figura 3.7 - Razão de umidade em função do tempo

Nota-se nas Figuras 3.6 a 3.8 a ausência do período de taxa constante na secagem da semente de maracujá. Isso evidencia que a velocidade de secagem não é controlada pela velocidade de transferência de calor para a superfície evaporante e sim a difusão que é o mecanismo que governa o processo. Relatam comportamento similar Almeida *et al.* (2002), na secagem de vagens de algaroba; Gouveia *et al.* (2003), na secagem de frutos de cajá; Simal *et al.* (2005), no estudo da secagem de kiwi; Carlesso (2005), na secagem da semente de maracujá e Cladera-Oliveira *et al.* (2008), na secagem do pinhão. Outros autores afirmam o mesmo: Ertekin e Yaldiz (2004); Simal *et al.* (1996); Doymaz (2005); Panchariya *et al.* (2002); Doymaz (2004a), Doymaz (2004b) e Azzouz *et al.* (2002).

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

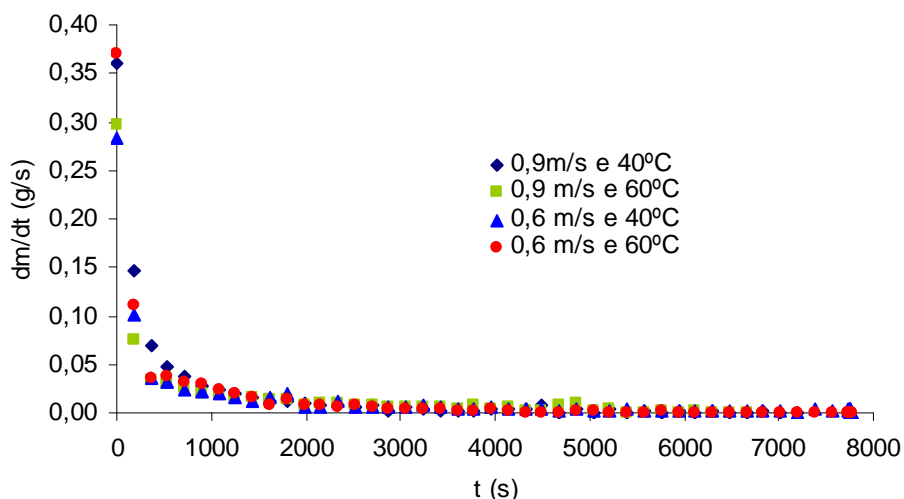


Figura 3.8 - Taxa de secagem da semente de maracujá em diferentes condições

Na Tabela 3.19 estão sumarizadas as respostas obtidas do tempo de secagem para as combinações dos fatores velocidades e temperatura.

Tabela 3.19 - Tempo de secagem para as combinações de temperatura e velocidade do ar de secagem

Fatores		Tempo de secagem (h)		Média
Velocidade (m s <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	(1)	(2)	
0,6	40	2,70	2,60	2,65
0,9	40	2,0	1,78	1,89
0,6	60	1,85	1,60	1,73
0,9	60	2,05	1,62	1,83

Como esperado, o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição no tempo de secagem, sendo essa diminuição mais significativa na maior velocidade de secagem estudada (0,9 m s<sup>-1</sup>). Segundo a literatura, o aumento na temperatura acarreta num aumento na taxa de secagem, o que diminuiu o tempo de secagem.

Para a velocidade de 0,6 m s<sup>-1</sup> a diminuição do tempo foi de, aproximadamente, 54% em relação à temperatura de 60°C. Já para a velocidade de 0,9 m s<sup>-1</sup>, essa diminuição foi de, aproximadamente, 3,2%, para a temperatura de 60°C. Isso mostra que o efeito do aumento da temperatura é mais acentuado na condição de menor velocidade do ar de secagem.

Já o aumento da velocidade do ar de secagem, na condição de temperatura constante, é observado dois comportamentos antagônicos. Na condição de temperatura constante em 40°C,

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

é observada uma redução no tempo de secagem e essa redução foi de 40%, em relação à velocidade de  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ . Já na condição de temperatura constante em  $60^\circ\text{C}$ , verifica-se que houve um aumento no tempo de secagem, ao se aumentar da velocidade do ar de secagem, e este aumento foi de 6,3%, em relação à velocidade de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ . Verifica-se, portanto, que o efeito do aumento da velocidade do ar de secagem sobre o tempo de secagem é menos intenso que aquele provocado pelo aumento da temperatura.

Panchariya *et al.* (2002), estudando secagem de folhas de chá-preto em camada delgada (com temperatura variando de  $80$  a  $120^\circ\text{C}$ , de  $10^\circ\text{C}$  em  $10^\circ\text{C}$ , e velocidade do ar de secagem variando de  $0,25$  a  $0,65 \text{ m s}^{-1}$ , de  $0,20 \text{ m s}^{-1}$  em  $0,20 \text{ m s}^{-1}$ ), observaram que o aumento da temperatura ocasiona aumento na taxa de secagem e que, em condições de temperatura constante, o aumento da velocidade do ar de secagem também acarreta aumento na taxa de secagem.

Doymaz (2004a) no estudo sobre secagem de cenoura, em camada delgada (usando cenouras cortadas em cubos de aresta igual a  $1$  e  $2 \text{ cm}$ , temperatura de  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  e velocidade do ar de secagem igual a  $1,0 \text{ m s}^{-1}$ ), relata que o aumento da temperatura causou um aumento na taxa de secagem e, conseqüentemente, diminuiu o tempo de secagem.

Doymaz (2004b), no estudo da cinética secagem da amora branca, a  $50^\circ\text{C}$  e  $1,0 \text{ m s}^{-1}$ , relata que a razão de umidade decresce continuamente em função do tempo de secagem, em que não é observado período de taxa constante e sim período de taxa decrescente. O mesmo autor destaca que comportamento idêntico é observado por Mandamba *et al.* (1996), na secagem de camada delgada de fatias de alho, e por Maskan e Gogus (1998.), na secagem de amora.

Doymaz (2005), no estudo sobre a secagem do quiabo (nas condições de velocidade de ar de secagem igual a  $1,0 \text{ m s}^{-1}$  e nas temperaturas de  $50$ ,  $60$  e  $70^\circ\text{C}$ ), relata a não existência de período de taxa constante nos testes de secagem. O autor afirma que a secagem do quiabo, nas condições mencionadas, ocorre exclusivamente com período de taxa decrescente e que a difusão é o mecanismo físico dominante. Neste mesmo trabalho, o autor relata que o aumento da temperatura de secagem causa um importante aumento na taxa de secagem, o que diminui o tempo de secagem. Para a temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , o tempo de secagem é quase o dobro do tempo de secagem na condição de  $70^\circ\text{C}$ , ao passo que para a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , o tempo de secagem é 31% maior, quando comparado com a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  que foi de 480 minutos.

Cladera-Oliveira *et al.* (2008), no estudo da cinética de secagem do pinhão, obtiveram curvas de taxa de secagem em função do tempo, nas quais se pode observar que o aumento da temperatura ocasiona aumento na taxa de secagem.

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

A Tabela 3.20 apresenta os resultados da análise de variância para o tempo de secagem das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de secagem em camada delgada.

Tabela 3.20 - Resultados do teste de análise de variância para o tempo de secagem como variável de resposta para a secagem da semente de maracujá em camada delgada

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Velocidade	0,21125	1	0,21125	5,50	0,0789
Temperatura	0,48344	1	0,48344	12,59	0,0238
Velocidade*Temperatura	0,37558	1	0,37558	9,78	0,0353
Erro	0,15360	4	0,03840	-	-
Total	1,2239	7	-	-	-

Na Tabela 3.20, baseando-se no teste F e no p-valor, num nível de significância de 5%, pode-se verificar que há evidências de que a velocidade não exerce efeito significativo no tempo de secagem (p-valor > 5%). Assim, para este caso, o efeito desta variável independente pode ser avaliado de modo independente. Comportamentos contrários são observados para a temperatura do ar de secagem e para combinação dos efeitos (temperatura e velocidade do ar de secagem), os quais há evidências, de que apresentam efeitos significativos sobre o fenômeno de secagem (p-valor < 5%).

Como foi observada existência de diferenças entre os fatores temperatura e velocidade do ar de secagem, por meio do teste F, agora será avaliada a magnitude dessas diferenças utilizando um teste de comparações múltiplas.

Aplicando o teste de Tukey, num nível de 5% (p<5%), por meio do software SAS, obtiveram-se os resultados que estão apresentados nas Tabelas 3.21 e 3.22. As Figuras 3.9 e 3.10 mostram, respectivamente, o gráfico normal de probabilidade de resíduos e o gráfico normal dos resíduos.

Tabela 3.21 - Médias dos valores do tempo, considerando o efeito da velocidade do ar de secagem

Velocidade (m s <sup>-1</sup> )	Média
0,6	2,19 <sup>a</sup>
0,9	1,86 <sup>a</sup>

Médias seguidas de mesma letra minúscula, dentro de cada coluna, não diferem entre si a p < 0,05.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.22 - Médias dos valores do tempo, considerando o efeito da temperatura do ar de secagem

Temperatura (°C)	Média
40	2,27 <sup>a</sup>
60	1,78 <sup>b</sup>

Médias seguidas de mesma letra minúscula, dentro de cada coluna, não diferem entre si a  $p < 0,05$ .

Assim, pelo teste Tukey, num nível de significância de 5%, constata-se que não há diferença expressiva entre os níveis de tratamentos para a velocidade. Por outro lado, verifica-se que há diferença significativa entre as temperaturas de secagem empregadas neste estudo. A melhor condição experimental (menor tempo de secagem, logo as menores médias) não pode ser escolhida por meio das menores médias dos efeitos temperatura e velocidade do ar de secagem, pois há o efeito da interação e este efeito determina a melhor condição experimental.

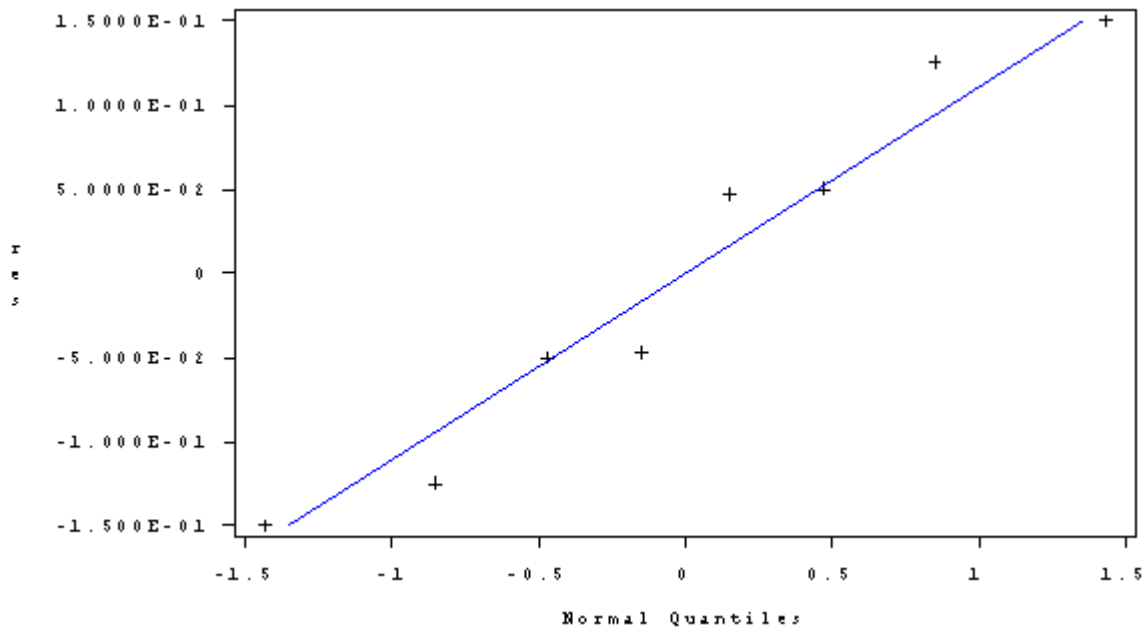


Figura 3.9 - Gráfico normal de probabilidade de resíduos

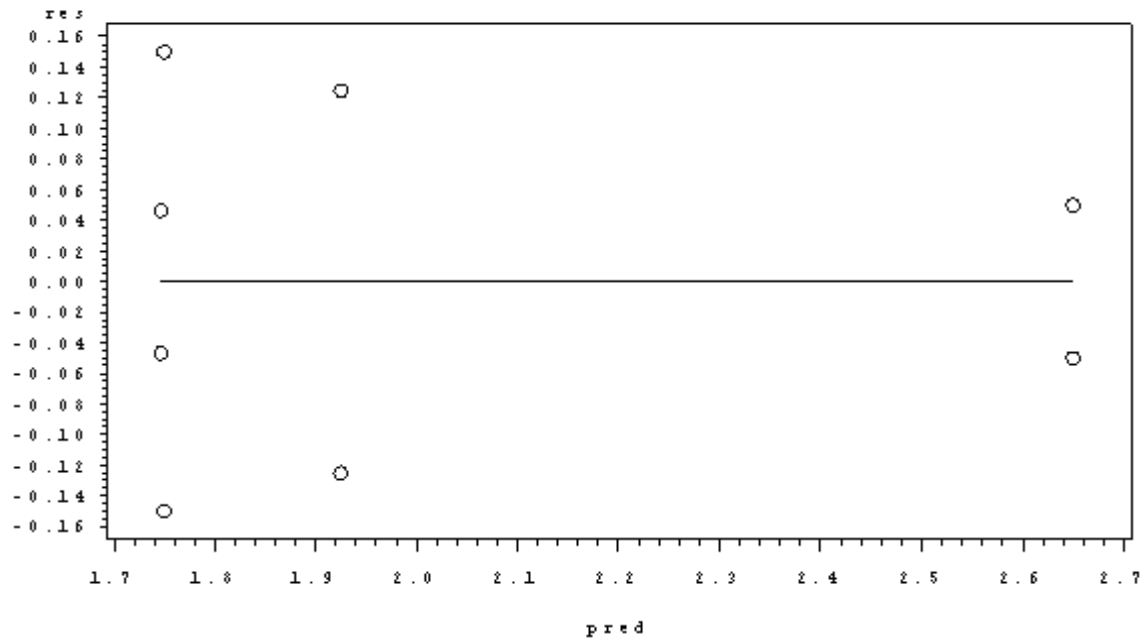


Figura 3.10 - Gráfico dos resíduos

Como verificado na Tabela 3.19, houve o efeito da interação velocidade do ar de secagem com a temperatura. Assim, faz-se necessário o estudo das médias referentes a essa interação. A Tabela 3.23 e a Figura 3.11 apresentam os resultados das médias das interações e o efeito da interação velocidade do ar e temperatura de secagem.

Tabela 3.23 - Médias dos efeitos da interação velocidade do ar e temperatura de secagem

Temperatura (°C)	Velocidade (m s <sup>-1</sup> )	Tempo médio (h)
40	0,6	2,65
40	0,9	1,89
60	0,6	1,73
60	0,9	1,83

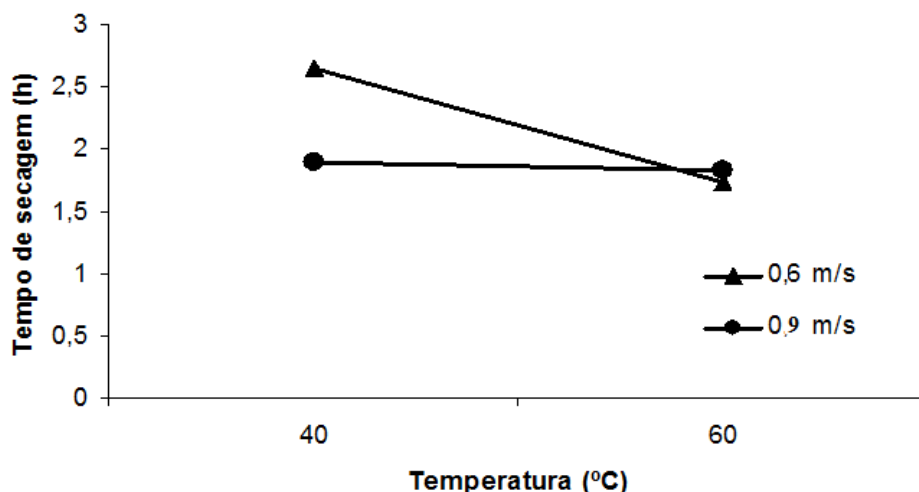


Figura 3.11 - Efeitos da interação temperatura e velocidade do ar de secagem

A Figura 3.11 mostra claramente que existe interação entre a velocidade do ar e a temperatura de secagem. A análise dessa figura permite afirmar, quando mantida a condição de velocidade de ar de secagem constante e variar a temperatura de 40°C para 60°C, que na velocidade de 0,4 m s<sup>-1</sup> houve decréscimo do tempo de secagem mais pronunciado, quando se compara com a velocidade de 0,6 m s<sup>-1</sup> (observem-se as inclinações das retas).

Prosseguindo com a análise da Figura 3.10, agora mantendo a temperatura do ar de secagem constante e variando a velocidade do ar de secagem, observou-se que houve para temperatura de 40°C maior diferença entre os tempos de secagem.

Nesse sentido, a melhor condição operacional obtida para a secagem da semente de maracujá em camada delgada é a de 0,4 m s<sup>-1</sup>, para a velocidade do ar de secagem na temperatura de 60°C, por apresentar a menor média de tempo de secagem.

### 3.4.3 Adequação dos modelos de secagem aos dados experimentais de secagem

Nas Tabelas 3.24 a 3.27 são apresentados os valores dos parâmetros dos modelos listados na Tabela 3.1, avaliados como descrito no item 3.3.2.

De acordo com a Eq. 3.7, observa-se que entre os modelos de Page, Page modificado, Overhults e Overhults modificados não há diferença entre os mesmos. Nas condições de secagem estudadas neste trabalho o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados fornecendo os menores valores de DIC. Na condição de temperatura de secagem igual a 40°C e velocidade do ar de secagem igual a 0,6 m s<sup>-1</sup> observa-se diferença significativa entre os modelos de Lewis e de Henderson e Pabis. Por outro lado, comparando-se os demais

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

modelos (Lewis, Henderson e Pabis, Logaritmo, Wang e Singh e Thompson) observam-se que existem diferenças altamente significativas entre eles para todas as condições experimentais.

O parâmetro  $n$  do modelo de Page não variou significativamente a ponto de apresentar dependência com a temperatura, podendo ser considerado constante em 5,5 para a velocidade de ar de secagem de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$  e 5,7 para velocidade de ar de secagem igual a  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ . Simal *et al.* (2005), Senadeera *et al.* (2003) também observaram comportamento semelhante a esse em seus estudos com secagem do fruto de kiwi e secagem de feijão, batata e ervilha, respectivamente. Azzouz *et al.* (2002) afirmam que  $n$  é função da velocidade do ar de secagem e das condições iniciais de umidade. Karathanos e Belessiotis (1999) propuseram valores do parâmetro  $n$  entre 1,02 e 1,79 dependendo do tipo de produto. E, de acordo com os mesmo autores, os valores de  $n$  podem aumentar dependendo da existência de uma “pele grossa” sobre o material que e está secando, que é o caso da semente de maracujá.

Já o parâmetro  $k$  do modelo de Page aumentou com o aumento da temperatura do ar de secagem. Azzouz *et al.* (2002) e Simal *et al.* (2005) relatam mesmo comportamento nos estudos de secagem com uva e feijão, batata e ervilha, respectivamente.



### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.24 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 40°C e 0,6 m s<sup>-1</sup>

Modelo	Equação	Média	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	DIC
Lewis	$y = RU = e^{-kt}$	k= 1,921x10 <sup>-3</sup>	1,625x10 <sup>-1</sup>	1,634x10 <sup>-3</sup>	2,273x10 <sup>-3</sup>	-91,49
Henderson e Pabis	$y = RU = ae^{-kt}$	a=8,428x10 <sup>-1</sup>	4,720x10 <sup>-2</sup>	7, 511x10 <sup>-1</sup>	9,420x10 <sup>-1</sup>	-99,35
Logaritmo	$y = RU = ae^{-kt} + c$	k=1,532x10 <sup>-3</sup>	1,599x10 <sup>-4</sup>	1,247x10 <sup>-3</sup>	1,876x10 <sup>-3</sup>	-103,1
		a=8,412x10 <sup>-1</sup>	4,617x10 <sup>-2</sup>	7,532x10 <sup>-1</sup>	9,294x10 <sup>-1</sup>	
		k=1,758x10 <sup>-3</sup>	2,200x10 <sup>-4</sup>	1,338x10 <sup>-3</sup>	2,224x10 <sup>-3</sup>	
Page	$y = RU = e^{-kt^m}$	c=2,281x10 <sup>-2</sup>	1,282x10 <sup>-2</sup>	3,852x10 <sup>-5</sup>	4,719x10 <sup>-2</sup>	-188,6
		k=2,951x10 <sup>-2</sup>	3,403x10 <sup>-3</sup>	2,571x10 <sup>-2</sup>	3,917x10 <sup>-2</sup>	
		n=5,731x10 <sup>-1</sup>	1,526x10 <sup>-2</sup>	5,428x10 <sup>-1</sup>	6,031x10 <sup>-1</sup>	
Page modificado	$y = RU = ae^{-kt^m}$	a=9,933x10 <sup>-1</sup>	1,536x10 <sup>-2</sup>	9,633x10 <sup>-1</sup>	1,0230	-186,8
		k=3,102x10 <sup>-2</sup>	3,812x10 <sup>-3</sup>	2,413x10 <sup>-2</sup>	3,898x10 <sup>-2</sup>	
		n=5,763x10 <sup>-1</sup>	1,691x10 <sup>-2</sup>	5,438x10 <sup>-1</sup>	6,101x10 <sup>-1</sup>	
Overhults	$y = RU = e^{-(kt)^m}$	k=2,421x10 <sup>-3</sup>	8,386x10 <sup>-5</sup>	2,250x10 <sup>-3</sup>	2,589x10 <sup>-3</sup>	-188,3
		n=5,725x10 <sup>-1</sup>	1,544x10 <sup>-2</sup>	5,434x10 <sup>-1</sup>	6,028x10 <sup>-1</sup>	
Overhults modificado	$y = RU = ae^{-(kt)^m}$	a=9,907 x10 <sup>-1</sup>	1,645x10 <sup>-2</sup>	9,582x10 <sup>-1</sup>	1,021x10 <sup>0</sup>	-185,5
		k=2,374 x10 <sup>-3</sup>	1,157x10 <sup>-4</sup>	2,152 x10 <sup>-3</sup>	2,610 x10 <sup>-3</sup>	
		n=5,784x10 <sup>-1</sup>	1,898 x10 <sup>-2</sup>	5,432 x10 <sup>-1</sup>	6,151x10 <sup>-1</sup>	
Wang e Singh	$y = RU = 1 + at + bt^2$	a= -5,98 x10 <sup>-4</sup>	4,050x10 <sup>-5</sup>	-6,79 x10 <sup>-4</sup>	-5,19x10 <sup>-4</sup>	-13,52
		b=8,00 x10 <sup>-8</sup>	8,933x10 <sup>-9</sup>	6,25 x10 <sup>-8</sup>	9,83x10 <sup>-8</sup>	
Thompson	$t = a \ln(RU) + b[\ln(RU)]^2$	a= -603,3	2,580x10 <sup>1</sup>	-652,3	-552,8	726,6
		b= 48,4	4,851	39,2	57,98	

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.25 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 60°C e 0,6 m s<sup>-1</sup>

Modelo	Equação	Média	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	DIC
Lewis	$y = RU = e^{-kt}$	k=1,082 x10 <sup>-3</sup>	8,756x10 <sup>-5</sup>	9,242 x10 <sup>-4</sup>	1,076x10 <sup>-3</sup>	-125,4
Henderson e Pabis	$y = RU = ae^{-kt}$	a= 7,375x10 <sup>-1</sup>	3,575x10 <sup>-2</sup>	6,681 x10 <sup>-1</sup>	8,085x10 <sup>-1</sup>	-156,5
		k=7,090x10 <sup>-4</sup>	5,909x10 <sup>-5</sup>	5,993x10 <sup>-4</sup>	8,354x10 <sup>-4</sup>	
Logaritmo	$y = RU = ae^{-kt} + c$	a= 7,475x10 <sup>-1</sup>	3,768x10 <sup>-2</sup>	6,721x10 <sup>-1</sup>	8,190x10 <sup>-1</sup>	-166,2
		k= 9,016x10 <sup>-4</sup>	9,653x10 <sup>-5</sup>	7,259x10 <sup>-4</sup>	1,114x10 <sup>-3</sup>	
		c=3,380x10 <sup>-2</sup>	9,085x10 <sup>-3</sup>	1,401 x10 <sup>-2</sup>	5,116x10 <sup>-2</sup>	
Page	$y = RU = e^{-kt^m}$	k= 3,11x10 <sup>-2</sup>	2,521x10 <sup>-3</sup>	2,485x10 <sup>-2</sup>	3,479x10 <sup>-2</sup>	-289,4
		n= 5,733x10 <sup>-1</sup>	1,122x10 <sup>-2</sup>	5,548x10 <sup>-1</sup>	5,953x10 <sup>-1</sup>	
Page modificado	$y = RU = ae^{-kt^m}$	a= 9,859x10 <sup>-1</sup>	1,621x10 <sup>-2</sup>	9,544x10 <sup>-1</sup>	1,018	-288,2
		k= 2,777x10 <sup>-2</sup>	2,994 x10 <sup>-3</sup>	2,237x10 <sup>2</sup>	3,404x10 <sup>-2</sup>	
		n= 5,443x10 <sup>-1</sup>	1,331x10 <sup>-2</sup>	5,189x10 <sup>-1</sup>	5,705x10 <sup>-1</sup>	
Overhults	$y = RU = e^{-(kt)^m}$	k= 1,41x10 <sup>-3</sup>	3,814x10 <sup>-5</sup>	1,340x10 <sup>-3</sup>	1,483x10 <sup>-3</sup>	-289,3
		n= 5,370x10 <sup>-1</sup>	1,041x10 <sup>-2</sup>	5,173x10 <sup>-1</sup>	5,575x10 <sup>-1</sup>	
Overhults modificado	$y = RU = ae^{-(kt)^m}$	a= 9,877x10 <sup>-1</sup>	1,589x10 <sup>-2</sup>	9,579x10 <sup>-1</sup>	1,02	-288,4
		k= 1,373x10 <sup>-3</sup>	5,997x10 <sup>-5</sup>	1,265x10 <sup>-3</sup>	1,494x10 <sup>-3</sup>	
		n= 5,439x1 <sup>-1</sup>	1,317x10 <sup>-2</sup>	5,160x10 <sup>-1</sup>	5,722x10 <sup>-1</sup>	
Wang e Singh	$y = RU = 1 + at + bt^2$	a=-4,038x10 <sup>-4</sup>	2,433x10 <sup>-5</sup>	4,518x10 <sup>4</sup>	3,569 x10 <sup>-4</sup>	-18,92
		b= 3,716x10 <sup>-8</sup>	3,673x10 <sup>-9</sup>	3,012x10 <sup>-8</sup>	4,453x10 <sup>-8</sup>	
Thompson	$t = a \ln(RU) + b[\ln(RU)]^2$	a=-5,023x10 <sup>2</sup>	3,077x10 <sup>1</sup>	-5,626x10 <sup>2</sup>	-4,422x10 <sup>2</sup>	1414
		b= 2,339x10 <sup>2</sup>	7,511 x10 <sup>0</sup>	2,190x10 <sup>2</sup>	2,341x10 <sup>2</sup>	

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.26 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 40°C e 0,9 m s<sup>-1</sup>

Modelo	Equação	Média	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	DIC
Lewis	$y = RU = e^{-kt}$	k= 1,132x10 <sup>-3</sup>	1.256x10 <sup>-1</sup>	9,606x10 <sup>-4</sup>	1,367x10 <sup>-3</sup>	-78,02
Henderson e Pabis	$y = RU = ae^{-kt}$	a= 7,564x10 <sup>-1</sup>	4.530x10 <sup>-2</sup>	6,753x10 <sup>-1</sup>	8,392x10 <sup>-1</sup>	-99,48
		k= 7,886x10 <sup>-4</sup>	1,632x10 <sup>-5</sup>	6,6x10 <sup>-4</sup>	9,416x10 <sup>-4</sup>	
Logaritmo	$y = RU = ae^{-kt} + c$	a= 8,474x10 <sup>-1</sup>	9.430x10 <sup>-1</sup>	1.003x10 <sup>-2</sup>	8.230x10 <sup>-1</sup>	-127,3
		k= 1,511x10 <sup>-3</sup>	2.751x10 <sup>-3</sup>	3.160x10 <sup>-4</sup>	2,010x10 <sup>-3</sup>	
		c= 2,742x10 <sup>-2</sup>	3,094x10 <sup>-2</sup>	5.235x10 <sup>-3</sup>	2.903x10 <sup>-2</sup>	
Page	$y = RU = e^{-kt^m}$	k= 2,671x10 <sup>-2</sup>	4,077x10 <sup>-3</sup>	1,964x10 <sup>-2</sup>	3,581x10 <sup>-2</sup>	-161,8
		n= 5,559x10 <sup>-1</sup>	2,017x10 <sup>-2</sup>	5,17x10 <sup>-1</sup>	5,965x10 <sup>-1</sup>	
Page modificado	$y = RU = ae^{-kt^m}$	a= 9,782x10 <sup>-1</sup>	2,753x10 <sup>-2</sup>	9,208x10 <sup>-1</sup>	1,03x10 <sup>0</sup>	-161,1
		k= 2,434x10 <sup>-2</sup>	4,935x10 <sup>-3</sup>	1,553x10 <sup>-2</sup>	3,508x10 <sup>-2</sup>	
		n= 5,665x10 <sup>-1</sup>	2,595x10 <sup>-2</sup>	5,198x10 <sup>-1</sup>	6,235x10 <sup>-1</sup>	
Overhults	$y = RU = e^{-(kt)^m}$	k= 1,482x10 <sup>-3</sup>	6,715x10 <sup>-5</sup>	1,363x10 <sup>-3</sup>	1,628x10 <sup>-3</sup>	-161,5
		n= 5,543x10 <sup>-1</sup>	1,985x10 <sup>-2</sup>	5,146x10 <sup>-1</sup>	5,947x10 <sup>-1</sup>	
Overhults modificado	$y = RU = ae^{-(kt)^m}$	a= 9,824x10 <sup>-1</sup>	2,548x10 <sup>-2</sup>	9,227x10 <sup>-1</sup>	1,029x10 <sup>0</sup>	-160,2
		k= 1,431x10 <sup>-3</sup>	9,768x10 <sup>-5</sup>	1,236x10 <sup>-3</sup>	1,632x10 <sup>-3</sup>	
		n= 5,6x10 <sup>-1</sup>	2,420x10 <sup>-2</sup>	5,18x10 <sup>-1</sup>	6,105x10 <sup>-1</sup>	
Wang e Singh	$y = RU = 1 + at + bt^2$	a= -4,952x10 <sup>-4</sup>	3,071x10 <sup>-5</sup>	-5,565x10 <sup>-4</sup>	-4,348x10 <sup>-4</sup>	-25,03
		b= 5,772x10 <sup>-8</sup>	6,190x10 <sup>-9</sup>	4,548x10 <sup>-8</sup>	7,007x10 <sup>-8</sup>	
Thompson	$t = a \ln(RU) + b[\ln(RU)]^2$	a= -5,478x10 <sup>2</sup>	5,22x10 <sup>-1</sup>	-6,124x10 <sup>2</sup>	-4,83x10 <sup>2</sup>	1057
		b= 1,008x10 <sup>2</sup>	1,11x10 <sup>-1</sup>	8,743x10 <sup>1</sup>	1,144x10 <sup>2</sup>	

### Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.27 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos na secagem da semente de maracujá a 60°C e 0,9 m s<sup>-1</sup>

Modelo	Equação	Média	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	DIC
Lewis	$y = RU = e^{-kt}$	k= 1,776x10 <sup>-3</sup>	1,228x10 <sup>-4</sup>	1,561x10 <sup>-3</sup>	2,045x10 <sup>-3</sup>	-124,3
Henderson e Pabis	$y = RU = ae^{-kt}$	a=8,66x10 <sup>-1</sup> k=1,47x10 <sup>-3</sup>	4,191x10 <sup>-2</sup> 1,296x10 <sup>-4</sup>	7,838x10 <sup>-1</sup> 1,233x10 <sup>-3</sup>	9,439x10 <sup>-1</sup> 1,74x10 <sup>-3</sup>	-132,5
Logaritmo	$y = RU = ae^{-kt} + c$	a= 8,721x10 <sup>-1</sup> k= 1,751x10 <sup>-3</sup> c= 2,942x10 <sup>-2</sup>	3,456x10 <sup>-2</sup> 1,509x10 <sup>-4</sup> 8,199x10 <sup>-3</sup>	8,092x10 <sup>-1</sup> 1,484x10 <sup>-3</sup> 1,133x10 <sup>-2</sup>	9,426x10 <sup>-1</sup> 2,069x10 <sup>-3</sup> 4,477x10 <sup>-2</sup>	-146,1
Page	$y = RU = e^{-kt^m}$	k= 2,716x10 <sup>-2</sup> n= 5,57x10 <sup>-1</sup>	1,645x10 <sup>-3</sup> 8,686x10 <sup>-3</sup>	2,393x10 <sup>-2</sup> 5,409x10 <sup>-1</sup>	3,045x10 <sup>-2</sup> 5,951x10 <sup>-1</sup>	-288,7
Page modificado	$y = RU = ae^{-kt^m}$	a=8,287x10 <sup>-1</sup> k=1,990x10 <sup>-2</sup> n=5,00x10 <sup>-2</sup>	2,375x10 <sup>-2</sup> 4,357x10 <sup>-3</sup> 2,383x10 <sup>-2</sup>	8,00x10 <sup>-1</sup> 1,853x10 <sup>-2</sup> 4,732x10 <sup>-1</sup>	8,536x10 <sup>0</sup> 2,870x10 <sup>-2</sup> 6,973x10 <sup>-1</sup>	-288,5
Overhults	$y = RU = e^{-(kt)^m}$	k= 2,147x10 <sup>-3</sup> n= 5,875x10 <sup>-1</sup>	4,021x10 <sup>-5</sup> 9,614x10 <sup>-3</sup>	2,073x10 <sup>-3</sup> 5,707x10 <sup>-1</sup>	2,229x10 <sup>-3</sup> 6,078x10 <sup>-1</sup>	-288
Overhults modificado	$y = RU = ae^{-(kt)^m}$	a= 1,002x10 <sup>-0</sup> k= 2,151x10 <sup>-3</sup> n= 5,874x10 <sup>-1</sup>	9,864x10 <sup>-3</sup> 5,654x10 <sup>-5</sup> 1,007x10 <sup>-2</sup>	9,825x10 <sup>-1</sup> 2,045x10 <sup>-3</sup> 5,654x10 <sup>-1</sup>	1,02x10 <sup>-0</sup> 2,268x10 <sup>-3</sup> 6,055x10 <sup>-1</sup>	-285,3
Wang e Singh	$y = RU = 1 + at + bt^2$	a= -5,008x10 <sup>-4</sup> b= 5,562x10 <sup>-8</sup>	3,160x10 <sup>-5</sup> 5,734x10 <sup>-9</sup>	-5,638x10 <sup>-4</sup> 4,455x10 <sup>-8</sup>	-4,398x10 <sup>-4</sup> 6,712x10 <sup>-8</sup>	-13,31
Thompson	$t = a \ln(RU) + b[\ln(RU)]^2$	a= -4,721x10 <sup>2</sup> b= 1,53x10 <sup>2</sup>	2,310x10 <sup>1</sup> 5,293x10 <sup>0</sup>	-5,166x10 <sup>2</sup> 1,43x10 <sup>2</sup>	-4,271x10 <sup>2</sup> 1,635x10 <sup>2</sup>	763,4

### 3.4.4 Cálculo da difusividade efetiva e da energia de ativação

Como pode ser observado no item 3.4.2, o período de taxa constante não foi observado em algum experimento deste trabalho, sendo, portanto, o processo de difusão o controlador do processo. De acordo com Crank (1975), a solução da segunda lei de Fick em coordenadas esféricas pode ser usada para ajustar os dados de secagem para o cálculo da difusividade efetiva. A equação da segunda lei de Fick (Eq. 3.8) e sua solução em coordenadas esféricas (Eq. 3.9) está listada abaixo.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 M \quad \text{Eq. (3.8)}$$

$$MR = \frac{M - M_e}{M_o - M_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right) \quad \text{Eq. (3.9)}$$

De acordo com vários autores (NUH & BRINKWORTH, 1997; PALA, MAHMUTOGLU & SAYI, 1996; RIVA & PERI, 1986; DOYMAZ, 2005) assume-se, na equação (2.9), que a difusividade efetiva ( $D_{eff}$ ) é constante e a redução do tamanho da amostra é negligenciada. Para períodos de secagem longos, estabelece-se  $n=1$ , e com manipulação algébrica mostra-se que a equação (3.9) reduz-se a uma equação linear, descrita em (3.10) como segue:

$$\ln(MR) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2 D_{eff}}{r^2} t\right) \quad \text{Eq. (3.10)}$$

A difusividade efetiva foi calculada pela equação (3.10), usando a inclinação da reta obtida da regressão linear de  $\ln(RU)$  versus tempo, usando o Microsoft Excel. A Figura 3.12 mostra o gráfico do logaritmo da razão de umidade nas diferentes condições experimentais. As difusividades efetivas ( $D_{eff}$ ) obtidas durante a etapa de secagem da semente de maracujá são listadas na Tabela 3.28. Para o cálculo da difusividade efetiva foi admitido que o raio de uma semente de maracujá é de 1,5 mm. Na Tabela 3.29 são apresentadas valores de difusividade efetiva de outros trabalhos encontrados na literatura.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

Tabela 3.28 – Difusividade efetiva nas diversas condições experimentais para a semente de maracujá

Velocidade (m s <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Difusividade efetiva (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
0,6	40	1,14 x 10 <sup>-10</sup>
0,6	60	1,55 x 10 <sup>-10</sup>
0,9	40	1,19 x 10 <sup>-10</sup>
0,9	60	1,65 x 10 <sup>-10</sup>

Tabela 3.29 – Valores de difusividade efetiva citados na literatura

Material	Condições experimentais	Difusividade efetiva (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Referência
Chá preto		1,68 x 10 <sup>-7</sup>	Panchariya <i>et al.</i> (2002)
Amora branca	1,0 m s <sup>-1</sup> ; 50°C	2,23 x 10 <sup>-10</sup>	Doymaz (2004b)
Cenoura	Diâmetro = 0,5cm; 50°C; 0,5 m s <sup>-1</sup>	7,76 x 10 <sup>-10</sup>	Doymaz (2004a)
Kiwi	3 kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ; 30°C	3,00 x 10 <sup>-10</sup>	Simal <i>et al.</i> (2005)
Quiabo	50°C; 1 m s <sup>-1</sup>	4,27 x 10 <sup>-10</sup>	Doymaz (2005)

Segundo Madamba *et al.* (1996), os valores para difusividade efetiva de alimentos, estariam na faixa de 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Pode-se observar que o aumento da temperatura ocasionou um aumento nos valores da difusividade efetiva ( $D_{eff}$ ), considerando a velocidade do ar constante. Assim, percebe-se que existe redução nas resistências internas de secagem ocasionadas com o aumento da temperatura. Comportamentos similares são relatados por Panchariya *et al.* (2002) para o chá preto, Doymaz (2004a) para cenoura, Doymaz (2004b) para amora branca e Doymaz (2005) para quiabo.

A difusividade efetiva também aumentou com o aumento da velocidade do ar de secagem. De acordo com Park *et al.* (2001), esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da resistência externa com o aumento do coeficiente convectivo em função do aumento da velocidade e da temperatura do ar de secagem. Esse aumento do coeficiente convectivo causa aumento na temperatura do material, diminuindo a resistência interna em função do aumento da temperatura.

Rizvi (1986) afirmou que a difusividade efetiva depende da temperatura do ar de secagem além da variedade e composição do material. O calor de sorção é outro fator que

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

afeta a difusividade, segundo Madamba *et al.* (1996). O efeito da temperatura sobre a difusividade efetiva é descrito pela equação de Arrhenius como descrito por Mandamba *et al.* (1996), Ozdemir & Devres (1999); Crisp & Woods (1994) e Henderson (1974).

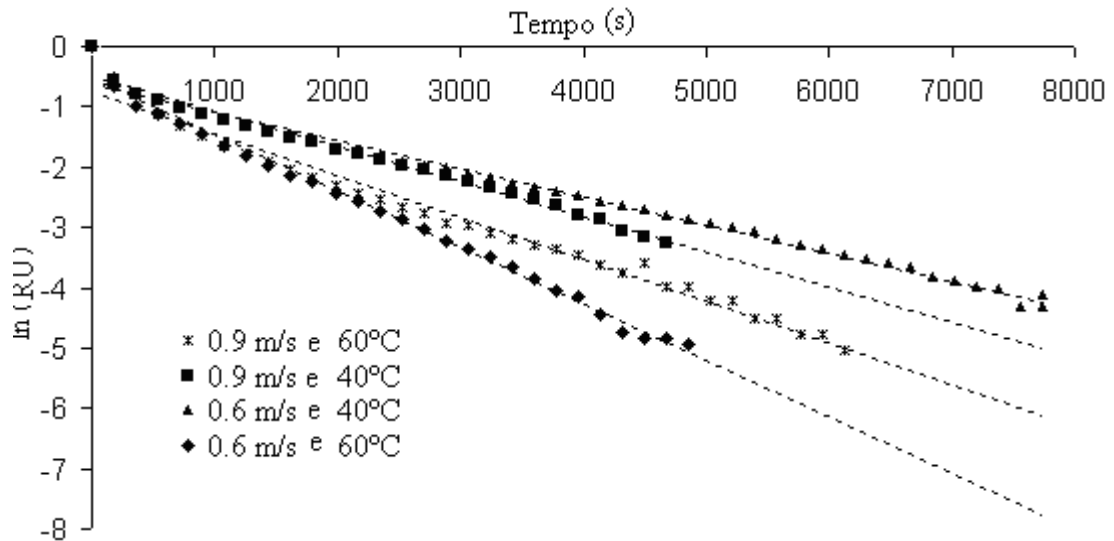


Figura 3.12 - Logaritmo da razão de umidade (RU) nas diferentes condições de secagem

Com intuito de se avaliar a influência da temperatura sobre a difusividade, foi testado a dependência do tipo Arrhenius (Eq. 3.10), em que:  $E_a$  é a energia de ativação, em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $D_0$  é o fator pré-exponencial, em  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  e  $R$  é a constante universal dos gases, em  $\text{kJ mol K}^{-1}$ . Os valores de  $\ln(D_{eff})$  foram plotados com o recíproco da temperatura absoluta, como mostra a Figura 3.13. Usando a inclinação da reta encontrada por regressão linear, no Microsoft Excel, foi calculado os valores da energia de ativação.

$$D_{eff} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq.(3.10)}$$

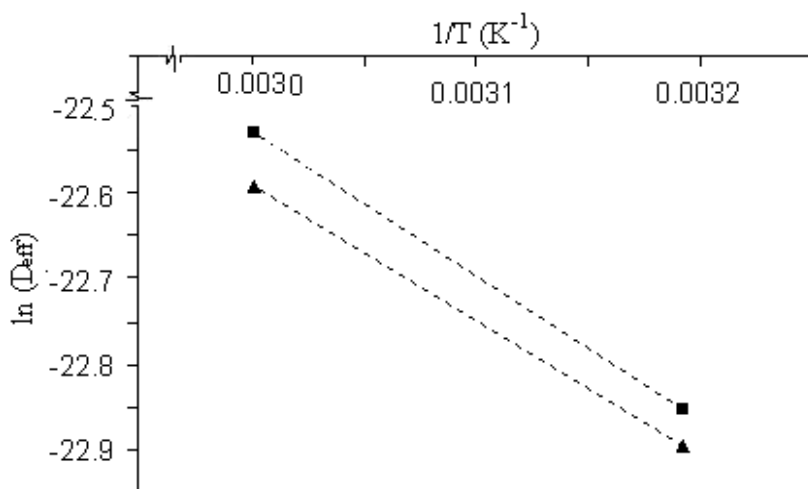


Figura 3.13- Efeito da temperatura sobre a difusividade da semente do maracujá amarelo

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

A energia de ativação foi calculada a partir do coeficiente angular da reta mostrada pela Figura 3.13. Os valores encontrados foram iguais a  $13,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $14,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  para as velocidades de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$  e  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente. O aumento dos valores de energia de ativação, com o aumento da velocidade do ar, reforça a relação das resistências interna *versus* externa, discutido na influência da velocidade do ar de secagem sobre o coeficiente de difusão. Uma comparação desses valores da literatura para frutas e vegetais é mostrada na Tabela 3.30.

Tabela 3.30 - Energia de ativação para semente de maracujá amarelo e outros produtos

Produto	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Referencias
Cenoura	28,36	Doymaz (2004a)
Ervilha	28,40	Simal et al. (1996)
Feijão verde	39,47	Senadeera et al. (2004)
Semente de maracujá	13,3 14,2	Este trabalho

Os fatores pré-exponenciais encontrados foram iguais a  $1,90 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $2,75 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para as velocidades de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$  e  $0,9 \text{ m s}^{-1}$ , respectivamente. PANCHARIYA *et al.* (2002) relatam um valor pré-exponencial de secagem para o chá preto igual a  $1,68 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.5 CONCLUSÕES

No presente trabalho investigou-se os aspectos relacionados à influência dos parâmetros operacionais (temperatura e velocidade do ar de secagem) nos ensaios de secagem de pré-operação para a semente de maracujá. Diante dos resultados observados pode-se concluir que:

- em um nível de significância de 5%, a temperatura do ar de secagem e interação temperatura e velocidade do ar de secagem, são os fatores que foram mais significativos nesses ensaios de secagem;
- ausência do período de taxa constante na secagem da semente de maracujá. Isso evidencia que a velocidade de secagem não é controlada pela velocidade de



## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

transferência de calor para a superfície evaporante. Assim, o processo de difusão é o controlador do processo de secagem;

- o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição no tempo de secagem;
- o aumento da velocidade do ar de secagem, na condição de temperatura constante, é observado comportamentos antagônicos;
- entre os modelos de Page, Page modificado, Overhults e Overhults modificados não há diferença entre os mesmos, segundo o critério proposto por Spiegelhalter *et al.* (2002);
- o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados, fornecendo os menores valores de DIC.
- o aumento da temperatura ocasionou um aumento nos valores da difusividade efetiva ( $D_{eff}$ ), considerando a velocidade do ar constante;
- o efeito da temperatura sobre a difusividade efetiva foi descrito pela equação de Arrhenius;
- a difusividade efetiva também aumentou com o aumento da velocidade do ar de secagem;
- houve aumento nos valores da energia de ativação com aumento da velocidade do ar de secagem.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.A.C.; GOUVEIA, J.P.G.; VILLAMIL, J.M.P.; SILVA, M.M.. Secagem natural e artificial de vagens de algaroba. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.27, n.1, 2002, p.48-57.

AZZOUZ, S.; GUIZANI, A.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grape. **Journal of Food Engineering**, n. 55, 2002, p.323-330.

BABILIS, S.J.; BELESSIOTIS, V.G. Influence of the drying conditions on drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, n. 65, 2004, p.449-458.

BABILIS, S.J.; PAPANICOLAOU, E.; KYRIAKIS, N.; BELESSIOTIS, V.G. Evaluation of thin-layer drying models for describing drying kinetics of figs (*Ficus carica*). **Journal of Food Engineering**, n. 75, 2006, p.205-214.

BEST, N.G. ; COWLES, M.L.; VINES, S.K. CODA. **Convergence diagnostics and output analysis software for Gibbs sampler output**. Cambridge, 1995.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes 1992**. Brasília, DF, 365p, ano???

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

CARLESSO, V.O. **Secagem e qualidade fisiológica de sementes de maracujá-amarelo** (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener). 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro: Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2005.

CARLESSO, V.O.; BERBERT, P.A.; SILVA, R.F., VIANNA, A.P.; DETMANN, E.; DIONELLO, R.G. Secagem de sementes de maracujá em camada delgada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, n. 3 (27), 2005, p.444-448.

CLADERA-OLIVEIRA, F; NOREÑA, C.P.Z.; WADA, K.; MARCZAK, L.D.F. Drying kinetics of *pinhão*. In: **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Recife, 14-17 de setembro 2008.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2<sup>nd</sup> Ed. London: Clarendon Press, 1975.

CRISP, J.; WOODS, J.L. The drying properties of rapeseed. **Journal of Agriculture Engineering Research**, n. 57,1994, p. 89-97.

CÔRREA, P.C.; ARAÚJO, E.F.; AFONSO JÚNIOR, P.C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.) **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.2, n.2, 2003, p.110-119.

DOYMAZ, I; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, n. 76, 2003, p.125-130.

DOYMAZ, I. (a). Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Engineering**, n. 61, 2004, p.359-364.

DOYMAZ, I. (b). Drying kinetics of white mulberry 2004. **Journal of Food Engineering**, n. 61, ANO????, p. 341-346.

DOYMAZ, I. Drying characteristics and kinetics of okra. **Journal of Food Engineering**, n. 69, 2005, p.275-279.

DURIGAN, J.F.; YAMANAKA, L.H. Aproveitamento de subprodutos da fabricação do suco de maracujá. In: RUGGIERO, C. *Cultura do maracujeiro*, Ribeirão Preto: **Legis Summa**, 1987, p.202-209.

ERTEKIN, C.; YALDIZ, O. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Engineering**, n. 63, 2004, p.349-359.

ERENTURK, S.; GULABOGLU, M.S.; GULTEKIN, S. The thin-layer drying characteristics of roseship. **Biosystems Engineering**, Oxford, 89 (2), 2004, p.159-166.

GEWEKE, J. Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculation of

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

posterior moments (with discussion). *In*: BERNARDO, J.M. et al. (Ed.). **Bayesian statistics**. 4. p.169-193. Oxford: Oxford University Press, 1992.

GOUVEIA, J.P.G.; ALMEIDA, F.A.C.; FARIAS, E.S.; SILVA, M.M; CHAVES, M.C.V., REIS, L.S. Determinação das curvas de secagem em frutos de cajá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Especial , 1, 2003, p. 65-68.

HEIDELBERGER, P.; WELCH, P. Simulation run length control in the presence of an initial transient. **Op. Res.**, Maryland, v. 31, 1983, p. 1109-1144.

HENDENSON, S.M. **Progress in developing the thin layer drying equation**. Transactions of ASAE ,n.17, 1974, p.1167-1172.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <[www.ibge.org.br](http://www.ibge.org.br)>. Acesso em: 15 de Abril de 2010.

LEWIS, L.W. The rate of drying of solid materials. **Industrial Engineering Chemistry**, n.13 (1),1921, p. 427.

MANDAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin layer drying characteristic of garlic slices 1996. **Journal of Food Engineering** , n. 29, 1996, p.75-97.

MC CABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5ed, New York: McGraw-Hill, 1993.

NUH, D.N.; BRINKWORTH, B.J. A novel thin-layer model for crop drying. **Transactions of the ASAE**, n. 40(3), 1997, p.659-669.

OZDEMIR, M.; DEVRES, Y.O. The thin-layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, n.42,1999, p. 225-233.

PAGE, C. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. (1949) MS Thesis – West Lafayette, Purdue University.

PALA, M.; MAHMUTOGLU, T.; SAYGI, B. Effect of Pretreatments on the Quality of open air and solar dried Apricots. *Nahrung*, 40(3),1996, p. 137-141.

PANCHARIYA, P.C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A.L. Thin-layer modelling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, n. 52, 2002, p.349-357.

PARK, K.J.; YADO, M.K.M.; BROD, F.P.R. Estudo da secagem da pêra bartlett (*Pyrus* sp.) em fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 21(3) 2001, p. 288-292.

PENA, R.S.; MENDONÇA, N.B. Secagem em camada delgada do resíduo da industrialização do suco de maracujá. *In*: **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Recife, Brasil, 14-17 de setembro 2008.

PERRY, R.H. CHILTON, C.H. **Chemical Engineers' Handbook** - Mc Graw-Hill Book Company, 5ª edição, cap.8, 1984.

## Capítulo 3 - Secagem das sementes de maracujá

---

RATTI, C.; MUJUMDAR, A.S.. Solar drying of foods. Modeling and Numerical simulation, **Solar Energy**, 30(3)-1997, p. 151-157.

R Development Core Team (2007). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0.

RIVA, M.; PERI, C. Kinetics of sun drying of different varieties of seedless grape. **Journal of Food Technology**, n. 21, 1986, p.199-208.

RIZVI, S.S.H. **Thermodynamic properties of food in dehydration**. Engineering Properties of Foods, eds. M.A. Rao & Rizvi, S.S.H.; Marcel Dekker Inc., New York, 1986.

ROCHA, I.C., MAIA, A.Á.B; SOUZA, C.A.G; Curvas de secagem do feijão-caupi (*Vigna unguiculata (L) Walp*) utilizando um secador de convecção forçada. *In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Recife, Brasil, 14-17 de setembro, 2008.

SENADEERA, W.; BHANDARI, B.R.; YOUNG, G; WIJSINGHE, B. Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying 2003. **Journal of Food Engineering**, 58(3), 2003, p.277-283.

SIMAL, S.; MULET, A.; TARRAZÒ, J.; ROSSELLÒ, C. Drying model for green peas. **Food Chemistry**, 55(2), 1996, p.121-128.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; GARAU, M.C.; ROSSELLÒ, C. Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. **Journal of Food Engineering**, 66,2005, p. 323-328.

SPIGELHALTER, D. J.; BEST, N. G.; CARLIN, B. P; VAN DER LINDE, A. BUGS – A Bayesian measures of model complexity and fit. **Journal of the Royal Statistical Society**, Series B, v.64, 2002, p.583-639.

WATSON, E.L.; BHARGAVA, V.K. Thin layer drying studies on wheat. **Canadian Journal of Agricultural Engineering**, 16(1), 1974, p.18-22.

### 4.1 INTRODUÇÃO

A tendência mundial ao consumo de produtos naturais, como sucos de frutas, tem contribuído para estimular o aumento da produção de frutas no Brasil. Diversos frutos são utilizados para fabricação de sucos naturais e concentrados: laranja, limão, goiaba, caju, maracujá, dentre outros. Em geral, a industrialização de frutos produz grandes quantidades de resíduos como cascas e sementes, como é o caso da industrialização do maracujá. A porção descartada ao ambiente representa um problema ambiental crescente.

Grande parte do resíduo sólido das sementes de maracujá é uma fonte quase que inexplorada de óleo. Este óleo pode ser aproveitado pela indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.

Em geral, as técnicas de extração de óleo de sementes empregam a prensagem ou extração por solvente. Hexano é o solvente preferido na operação unitária de extração devido aos custos e alta solubilidade deste aos materiais graxos. No entanto, devido às implicações ambientais e de saúde pública outros solventes têm sido empregados nas extrações – em geral, acetona, etanol e isopropanol.

Além do emprego de outros solventes na operação de extração, diversas outras técnicas de extração têm sido empregadas e desenvolvidas para a finalidade de extrair óleo de matrizes sólidas. Destacam-se: extração em *shaker*, com fluido pressurizado, com fluido supercrítico, com ondas ultrassônicas, dentre outras.

O presente capítulo dedica-se em apresentar os resultados de extração do óleo das sementes de maracujá. Além das técnicas convencionais de extração – prensagem e extração com soxhlet com hexano – foram empregadas as técnicas de extração com *shaker*, ondas ultrassônicas e CO<sub>2</sub>-supercrítico. Além do hexano, foram empregados solventes menos agressivos ao ambiente e ao homem, como acetona, etanol e isopropanol.

O comportamento reológico, propriedades físico-químicas e análises quantitativas do óleo extraído da semente de maracujá foram estudados e analisados para as melhores condições de extração.

Nesse sentido os objetivos dos estudos apresentados no presente capítulo foram:

- proceder a extração do óleo das sementes de maracujá usando solventes não convencionais como a acetona, etanol e isopropanol;
- comparar os resultados das extrações dos solventes não convencionais com os resultados das extrações realizadas com o solvente convencional;

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

- estudar as técnicas de extração: shaker, soxhlet, prensa, fluido supercrítico e ultrassom, bem como comparar as técnicas estudadas;
- estudar o comportamento reológico do óleo extraído da semente de maracujá com CO<sub>2</sub>-supercrítico;
- avaliar o ajuste de um modelo cinético de extração para os testes de extração com CO<sub>2</sub>-supercrítico;
- analisar a qualidade do óleo da semente de maracujá extraído pelos diversas técnicas estudadas;
- quantificar os ácidos graxos do óleo da semente de maracujá.

### 4.2 REVISÃO DA LITERATURA

Desde eras remotas, a humanidade sabe como remover os óleos e as gorduras das respectivas fontes naturais e torná-los apropriados ao consumo. A obtenção de óleos de fontes vegetais é de origem antiga, pois há muito os nativos das regiões tropicais do globo removem os óleos das diversas sementes depois de secá-las ao sol (SHREVE & BRINK JR, 1997).

Diversas técnicas de extração têm sido empregadas pelo homem na obtenção de óleos vegetais, dentre elas: extração com solvente, extração por prensagem, extração com fluido supercrítico, extração com ultrassom, extração com líquido pressurizado, dentre outras. As duas primeiras técnicas correspondem a processos clássicos de extração, sendo que em trabalhos analíticos envolvendo extração de óleos, nos últimos anos, têm se dedicado aos estudos de novas metodologias de extração e a comparação das técnicas clássicas com as técnicas convencionais.

Em ensaios de extração estão envolvidas as seguintes etapas: 1º preparação do sólido fresco; 2º escolha do solvente adequado; 3º contato do solvente com o sólido e 4º separação sólido / solução formada.

#### 4.2.1 Características gerais sobre óleos e gorduras vegetais

A partir de 1970 houve um aumento significativo na produção mundial de sementes para óleos, acarretando uma demanda de produtos e subprodutos obtidos dessas sementes. Uma das principais utilizações desses óleos está na indústria alimentícia, onde podem ser ingeridos crus ou cozidos, servindo como meio de transferência de calor em frituras, fonte de calorias e vitaminas lipossolúveis.

As gorduras (sólidos) e óleos (líquidos) são ésteres formados a partir de ácidos graxos superiores ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ) ligados ao glicerol. Estes ésteres são frequentemente chamados de glicerídeos que contêm ácidos graxos ao acaso em torno de moléculas de glicerol. Dentre os ácidos graxos saturados mais importantes obtidos pela hidrólise de gorduras e óleos encontra-se o láurico, palmítico e esteárico. Dentre os insaturados, os mais importantes são os ácidos oléico, linoléico e linolênico (ALLINGER *et al.* 1976).

De acordo com Rohr (1978) e Freitas (2007) no Brasil as principais fontes de óleos e gorduras vegetais são soja, amendoim, algodão, babaçu, dendê e oliva, sendo produzidos em quantidades suficientes para suprir as necessidades de consumo interno, com exceção do óleo de oliva.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), considerando a necessidade de maior controle sanitário sobre alimentos, fixou as características mínimas para assegurar a quantidade dos óleos e gorduras vegetais (Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999), baseada no teor dos principais constituintes dos óleos, que são os ácidos graxos. Essa resolução não faz menção às características mínimas do óleo extraído da semente de maracujá. A Tabela 4.1 apresenta os principais ácidos graxos presentes nos óleos comercializados no Brasil.

Tabela 4.1 - Principais ácidos graxos dos óleos vegetais

		g/100g de óleo				
Carbono	Ácidos	Soja	Girassol	Arroz	Oliva	Semente de uva
C12:0	láurico	-	-	-	-	<0,5
C14:0	mirístico	<0,1	<0,5	0,4-1,0	0,05	<0,3
C16:0	palmítico	7-14	3-10	12-18	7,5-20	5,5-11
C16:1	palmitoléico	<0,5	<1	0,2-0,4	0,3-3,5	<1,2
C18:0	esteárico	1,4-5,5	1-10	1-3	0,5-5	3-6
C18:1	oléico	19-30	14-35	40-50	55-83	12-28
C18:2	linoléico	44-62	44-75	29-42	3,5-21	58-78
C18:3	linolênico	4-11	<0,3	<1	0,9	<1
C20:0	araquídico	<1	<1,5	<1	0,6	<1
C24:0	lignocérico	-	<0,5	-	0,2	<0,1

Fonte: Freitas (2007).

### 4.2.2 Os solventes de extração

#### 4.2.2.1 Considerações gerais sobre os solventes de extração

A extração com solventes é uma operação unitária de extração do tipo sólido-líquido, na qual um ou mais constituintes solúveis presentes em uma mistura de sólidos são extraídos mediante uso de um solvente líquido.

O princípio de extração com solventes é simples: matéria sólida é colocada no extrator com o solvente numa dada temperatura. O solvente penetra no sólido e dissolve algumas



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

graxas, compostos albuminosos e pigmentos. A solução é enviada a um evaporador e concentrada a baixa temperatura, sendo o solvente, dessa forma, recuperado.

Os fatores mais importantes para o sucesso da extração são eficiência e seletividade, aliadas ainda à qualidade do solvente empregado.

O método de extração com solventes orgânicos depende da distribuição e proporção do constituinte solúvel no sólido, da natureza dos sólidos e do tamanho das partículas. À medida que a extração prossegue, a velocidade de extração diminui porque o gradiente de concentração do soluto no solvente diminui, enquanto aumenta a viscosidade do solvente devido a grande quantidade do soluto.

Alguns fatores influenciam na velocidade de extração como tamanho das partículas sólidas; seletividade do solvente e baixa viscosidade. As temperaturas mais altas, frequentemente, aumentam a solubilidade do soluto no solvente e a agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente.

Denomina-se solvente aquela substância que permite a dispersão de outra substância em seu meio. Normalmente o solvente estabelece o estado físico da dissolução. Por isso, diz-se que o dissolvente é o componente de uma dissolução que está no mesmo estado físico que a dissolução.

O solvente ideal deve possuir várias propriedades:

- (i) ser seletivo, ou seja, dissolver completa e rapidamente todos os princípios ativos com o mínimo de outros materiais inertes como graxas, pigmentos e compostos albuminosos;
- (ii) possuir baixo ponto de ebulição;
- (iii) não solubilizar a água, para evitar acúmulo no solvente;
- (iv) ser quimicamente inerte;
- (v) ter um ponto de ebulição uniforme, isto é, evaporar completamente sem deixar resíduo nem cheiro, como por exemplo, o éter de petróleo;
- (vi) deverá ser barato, e se possível, não inflamável.

Embora tenham sido experimentados inúmeros solventes, o éter de petróleo, altamente purificado, continua a apresentar melhores resultados, seguido pelo benzeno. O primeiro, é preparado especificamente por meio de repetidas retificações, é composto de parafinas saturadas, especialmente pentano e hexano, com ponto de ebulição não superior a 75°C. O benzeno é purificado por destilação fracionada. Porém, é um solvente deletério e cancerígeno (POVH, 2000).

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

O hexano é preferido por vantagens de balanço energético, com implicações diretas sobre custos industriais. Por outro lado, em temperaturas superiores ao ponto de fulgor o líquido libera vapores que podem formar com o ar uma mistura inflamável, impondo risco à segurança humana e ao meio ambiente. Além disto, o hexano é classificado como um produto tóxico e nocivo. A frequente exposição humana aos vapores do hexano pode causar irritação do trato respiratório, sonolência ou vertigens. O hexano tem também efeito sobre o sistema nervoso central por alterar a mielina. O efeito tóxico do hexano está relacionado principalmente com seu metabólito 2,5-hexanodiona, produzido pela oxidação do hexano pelas enzimas hepáticas (LUQUE DE CASTRO e GARCIA-AYUSO, 1998).

Há uma abordagem relevante sobre o emprego do hexano no que diz respeito às normas de saúde no ambiente do trabalho. Destaca-se a NR-9 (Norma Reguladora) que trata de Programas de “Prevenção de Riscos Ambientais” que é um processo que envolve empregadores e empregados. O Programa de Prevenção de Riscos Ambientais intenta preservar a saúde e a integridade dos trabalhadores através da antecipação, reconhecimento, avaliação e conseqüente controle da ocorrência de riscos ambientais existentes, ou que possam vir a existir no ambiente de trabalho. Considera também a proteção do meio ambiente e dos recursos naturais. O programa integra um conjunto amplo de iniciativas para preservação da saúde e integridade dos trabalhadores, articulando-se com as demais NRs, em especial com o Programa de “Controle Médico de Saúde Ocupacional”.

Além dos agravantes, já citados sobre a utilização do hexano como solvente, e da Norma Reguladora 9, sobre a prevenções de riscos ambientais, nos últimos anos tem se enfatizado ligação entre a gestão da tecnologia e a do meio ambiente nas empresas. Ou seja, pequenas ações que podem ser tomadas e resultar em mudanças significativas no perfil de qualidade ambiental das empresas, notadamente no setor industrial. Nesse contexto, cabe observar o crescimento da filosofia da química verde, como descrevem Yadav & Jadhav (2003).

Lenardão *et al.* (2003) enfatizam que a ideia da química verde é ética e politicamente poderosa. A partir disso enfatiza-se que processos químicos que geram problemas ambientais podem ser substituídos por alternativas menos poluentes ou mesmo não poluentes.

De acordo com Matos *et al.* (2008) a química verde (*green chemistry*) pode ser definida como o desenho, desenvolvimento, e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Tal conceito tem estrita ligação com o de tecnologia limpa, associa o desenvolvimento da química às exigências de sustentabilidade. Há doze princípios que

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

precisam ser perseguidos quando se pretende implementar a química verde, como mostrado na Tabela 4.2.

As considerações até aqui citadas sugerem a desejável substituição do hexano por outro solvente, menos danoso ao ser humano e menos impactante ao ambiente. De acordo com Guenther (1972), citados em Pinheiro-Povh (2000), mais recentemente, novos solventes foram testados: etanol, acetona, ácido acético e outros. No entanto, na indústria alimentícia só é permitida a utilização do etanol, isopropanol e, em alguns casos, a acetona, como solventes, por apresentarem níveis residuais mais baixos que os demais solventes. Mas, o etanol não pode ser usado na extração de algumas matrizes, porque solubiliza a água contida nas mesmas, contudo pode ser usado na extração de matrizes previamente secas. Com algumas matrizes frescas (tuberosas, por exemplo) o etanol desenvolve um odor desagradável; no jasmim, fornece um extrato escuro e uma massa sólida que possui um odor semelhante ao melão de cana-de-açúcar. Por outro lado, pode ser usado, sem restrições, na obtenção de pigmentos resinosos, como por exemplo, cúrcuma, baunilha, aipo, gengibre, etc.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.2 - Princípios da química verde (*green chemistry*)

Princípio	Comentário
Prevenção	Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.
Economia de átomos	Buscar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
Síntese de produtos menos perigosos	Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
Desenho de produtos seguros	Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
Solventes e auxiliares mais seguros	O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
Busca pela eficiência de energia	A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
Uso de fontes renováveis de matéria-prima	Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis
Evitar a formação de derivados	A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas exigem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
Catálise	Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
Desenho para a degradação	Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
Análise em tempo real para a prevenção da poluição	Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes	As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Fonte: Lenardão et al. (2003).

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Etanol, isopropanol e acetona são os solventes que têm sido empregado industrialmente em substituição ao hexano. A Tabela 4.3 apresenta algumas características físico-químicas dos solventes usados neste trabalho e do hexano.

Tabela 4.3 - Características físico-químicas do etanol, isopropanol, hexano e acetona

Solvente	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg) *	Ponto de fusão (°C)	Limite de explosão (%)	Temperatura de ignição (°C)	Calor de vaporização (kJ/kg)
Acetona	56,6	200	-95,5	2,6-12,8	465	510
Hexano	69	132	-21,7	1,2-7,7	225	375
Etanol	78	59	14	3,3-24,5	425	838
Isopropanol	82	33	12	2-12	425	664

\* 20°C.

### 4.2.2.2 Polaridade das moléculas de solvente

Segundo Russel (1994) o conceito de polaridade de uma ligação está relacionado com o compartilhamento desigual dos elétrons entre dois átomos, que leva a uma separação parcial da carga positiva e negativa. O conceito de polaridade é útil para descrever moléculas inteiras que exibem uma separação parcial de cargas. Uma molécula não polar é aquela em que a posição média de todas as cargas positivas na molécula, chamada de centro das cargas positivas, coincide com a posição média de todas as cargas negativas, o centro das cargas negativas. Numa molécula polar, existe uma separação de cargas, ou seja, os dois centros não coincidem. Assim, moléculas polares são conhecidas como dipolos.

Em substâncias não polares, as únicas atrações intermoleculares são as forças fracas de London. Assim, quando soluções destes componentes são formadas interações soluto-soluto e solvente-solvente são facilmente substituídas pelas interações soluto-solvente. Quando moléculas do soluto não polar são introduzidas entre moléculas de solvente polar, há uma mudança do meio muito pequeno para ambas e, então, a solução é formada facilmente. Por outro lado, os solventes não polares não são bons solventes para compostos iônicos e polares (Russel, 1994).

### 4.2.3 Métodos empregados na extração de óleos

As técnicas empregadas na extração de óleo podem ser divididas em técnicas clássicas (extração com soxhlet e prensa) e as técnicas não convencionais (extração por ultrassom, extração com shaker, extração com fluido supercrítico, extração com líquido pressurizado, etc).

#### 4.2.3.1 Extração com prensa

A extração por prensa é um dos métodos tradicionais para a extração de óleos. Nessa técnica as sementes são esmagadas removendo parcialmente o óleo. O método mais antigo de extração de óleo consiste na aplicação da pressão ou na prensagem mecânica. Essa é uma prática utilizada desde as antigas prensas com alavancas para obtenção do azeite de oliva, passando pelas prensas tipo parafuso que começaram a ser utilizadas após a Primeira Guerra Mundial, até as prensas modernas contínuas e hidráulicas (Oetterer *et al.*, 2006).

As prensas de parafuso contínuas foram usadas até o advento da extração por solvente. As vantagens do processo são: baixo custo inicial de operação; pode ser usado em operações de até 3.000 ton./dia de capacidade e não utiliza solvente, o que reduz o custo do processamento do óleo obtido (OETTERER *et al.*, 2006).

As prensas são recomendadas para a operação com grãos ricos em óleo. Grãos de algodão, canola e girassol e coco seco podem ser pré-prensados, como uma etapa que antecede a extração por solvente (WOERFEL, 2006). Da prensagem resulta a torta que é triturada e penetra no extrator por solvente. Nos processos mistos, o óleo bruto obtido da prensagem é adicionado ao óleo que sai da destilação da miscela (extração por solvente).

A teoria da prensagem considera o fluxo de um fluido newtoniano dentro de um extrusor, sofrendo ação contínua de uma pressão ao longo de todo o comprimento da prensa.

Para analisar o comportamento das pressões, a prensa pode ser dividida em três trechos principais: alimentação, processamento e descarga, onde existe uma redução de diâmetro, chamado de dispositivo de choque.

A extração por prensa funciona pela diferença entre a pressão aplicada na massa de grãos e a aplicada na saída da torta. Dessa forma, pode-se dizer que a taxa de compressão é o critério que mais influencia no desempenho da prensa, sendo definida como a razão do volume de material que entra na prensa na sessão de alimentação pelo volume eliminado na sessão de choque, para cada giro do eixo (SINGH e BARGALLI, 2000).

O óleo está presente nas células da oleaginosa na forma de glóbulos, juntamente com outros constituintes, circundados por uma membrana chamada de parede celular. A massa de

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

grãos é alimentada continuamente na prensa, onde serão comprimidos a uma alta pressão (4 a 35 MPa), que provoca uma ruptura das paredes celulares permitindo que os glóbulos de óleo escapem. Enquanto o óleo é eliminado, a massa de sólidos comprimida segue pelo eixo da prensa sendo descartado ao final do trecho (SINGH, 2000). A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processo de extração de óleos, utilizando mini prensa.

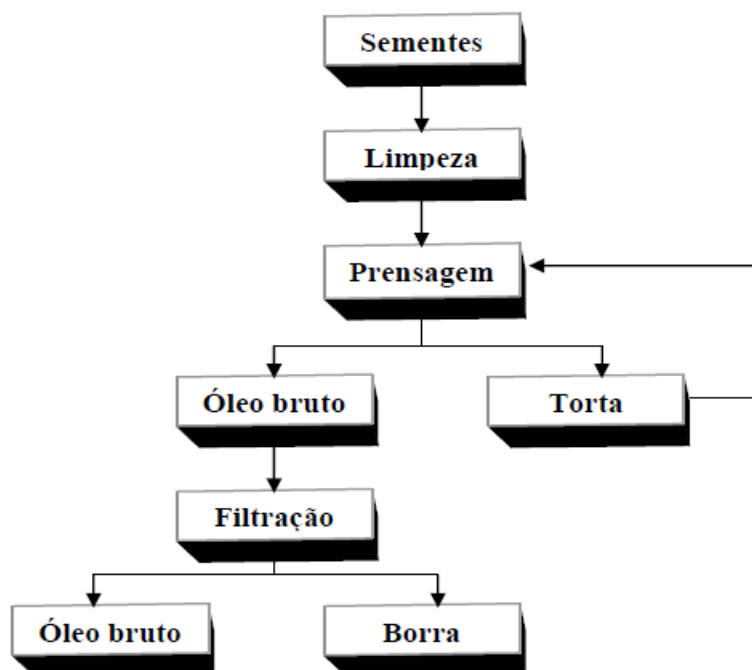


Figura 4.1 - Fluxograma da extração de óleos vegetais utilizando miniprensa (OLIVEIRA e VIEIRA, 2004).

### 4.2.3.2 Extração com Soxhlet

O extrator Soxhlet é uma peça de material de vidro de laboratório inventada em 1879 por Franz Von Soxhlet. Foi criado especialmente para a extração de lipídios a partir de um material sólido e quaisquer outros compostos difíceis de extrair a partir de material sólido. Essa técnica inicia-se colocando a amostra em um papel de filtro (forma cilíndrica) dentro do Soxhlet. O solvente é aquecido em um balão de fundo redondo, originando vapor. O vapor proveniente do solvente aquecido passa para o condensador onde é refrigerado passando ao estado líquido e enchendo o extrator até ao nível do tubo lateral. Ao longo do tempo, o solvente vai arrastando compostos solúveis presentes na amostra e após vários ciclos obtém-se o extrato final. A Figura 4.2 mostra um equipamento de extração do tipo soxhlet.

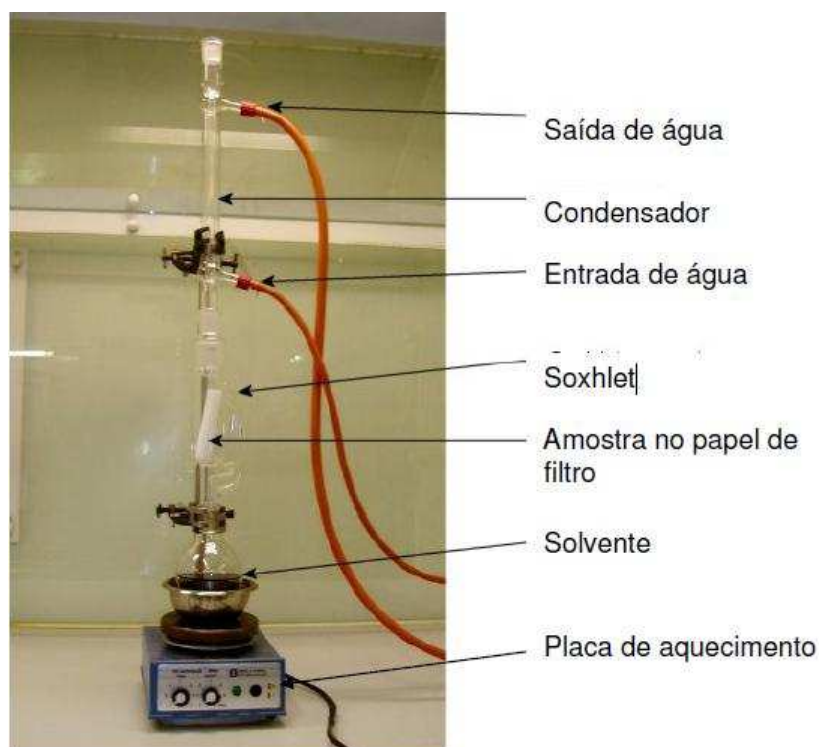


Figura 4.2 - Extrator Soxhlet

### 4.2.3.3 Extração com ultrassom

A extração por ultrassom é um método relativamente novo e vem sendo empregado numa ampla variedade de produtos. O ultrassom é o som numa frequência superior àquela que o ouvido humano pode perceber - aproximadamente 20 kHz. A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezoelétrico 3.

Thornycroft e Barnaby, em 1894, observaram que na propulsão de mísseis lançados pelo destróier, uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas e cavidades na água. Essa vibração ficou conhecida como cavitação.

De acordo com Adams (2002) o estudo das ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos é denominado *sonoquímica* e aplicação dessas ondas *Sonicação*. A ciência do ultrassom pode ser dividida em duas áreas: alta potência e baixa potência. As de alta potência (1 a milhares de  $W/cm^2$ ) causam permanente mudança física e química porque conduzem cavitação.

A cavitação acústica é o processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transientes em líquidos expostos a ondas ultrassônicas (FRANCANY e PÉTRIER, 1996; KORN *et al.* 2005).



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

A origem da cavitação se deve ao fato de que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade. Durante a etapa de compressão, esses gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando em um aumento efetivo da cavidade. A cavidade, ao atingir determinado tamanho crítico, implode-se, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados no líquido (UNIQUE, 2009). Essa energia liberada durante a cavitação acústica fornece excelentes perspectivas para o preparo e/ou tratamento de amostras (FRANCANY e PÉTRIER, 1996; KORN *et al.* 2005; MORAES *et al.* 2009).

O ultrassom não é comumente usado para extração de óleos vegetais, entretanto já existem relatos na literatura sobre sua utilização. De início, o ultrassom, foi usado para limpeza de materiais, mas devido às suas propriedades, começou a ser aplicada a homogeneização de soluções, limpeza, degaseificação e esterilização (FREITAS, 2007).

Segundo Luque-Garcia e Castro (2003) a técnica de ultrassom é a aplicação de ondas sonoras de alta intensidade com baixa frequência (18 -100 kHz) ou de ondas sonoras de baixa intensidade com alta frequência (> 100 kHz) para interagir com o material. Segundo os mesmo autores, isso melhora a transferência de massa e facilita o acesso do solvente na região de presença de óleo no sólido.

Maricela *et al.* (2001) afirmam que a cavitação produzida durante os ensaios com ultrassom produz altos níveis de energia ao redor das moléculas de solvente e causa interrupção de resistência nas celas de concentração de óleo, facilitando a percolação do solvente na cela de concentração de óleo. Os autores afirmam ainda que o colapso assimétrico das microbolhas, próximas à superfície do material, rompe as paredes biológicas das celas, onde está o óleo e liberam os componentes a serem extraídos no solvente.

Adeyuyi (2001) afirma que as ondas ultrassônicas de alta potência produzidas no banho de ultrassom causam mudanças físicas e químicas devido à variação de pressão, produzindo cavitação e microfluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás.

De acordo com Toma *et al.* (2001), Vinatoru (2001), Adeyuyi (2001), Thoe *et al.* (2003) e Freitas (2007) as vantagens da extração com ultrassom estão na simplicidade do equipamento, na economia do custo inicial, na possibilidade de usar diferentes solventes para extração, bem como diminuir o tempo necessário para realizá-las, além de apresentar uma boa reprodutibilidade. No entanto, como é dito na literatura, a extração com ultrassom depende da

intensidade da cavitação, tempo de extração e temperatura, sendo necessário aperfeiçoar estes parâmetros para utilização dessa técnica.

### 4.2.3.4 Extração com *shaker*

*Shakers* são equipamentos para operação de misturas, em que são realizados desde movimentos lentos até agitações vigorosas. Nessa metodologia de extração, a matriz sólida é colocada em contato com o solvente e este percola a matriz sólida realizando a extração. A vantagem desse tipo de equipamento é o controle de temperatura e a turbulência que o mesmo propicia, facilitando o processo de transferência de massa. A Figura 4.3 ilustra um *shaker* laboratorial.



Figura 4.3: *Shaker* de laboratório

### 4.2.3.5 Extração com fluido supercrítico

O maior problema relativo à extração com solventes orgânicos caracteriza-se pela dificuldade de remoção total dos resíduos de solventes presentes nos extratos. Na maioria das situações, tanto para fins sensoriais quanto farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e aroma do extrato obtido (MAUL, 1996). Aliado a esse fato, está ainda a crescente preocupação dos consumidores com o uso de substâncias sintéticas na indústria de alimentos. Com isso, pesquisas e o controle de poluição adotado pelos governos e ambientalistas internacionais têm contribuído para o desenvolvimento de tecnologias limpas. Uma tecnologia limpa muito difundida é a extração com fluido supercrítico, que é uma aplicação potencial na área de produtos naturais intensamente investigadas durante as duas últimas décadas (ARAÚJO *et al.*, 2000).

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

A extração de produtos naturais utilizando gases densos como solventes vem sendo estudada há alguns anos pela comunidade científica. Esse processo apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de compostos de alto valor agregado com elevado grau de pureza, sem a necessidade de uma etapa adicional para a remoção de solventes, como é comum nos processos convencionais (RIZVI *et al.*, 1986).

Uma vantagem da extração com fluido supercrítico é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado. Isso elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação entre produto extraído e solvente orgânico (MICHIELIN, 2002).

Quando uma substância está sujeita a temperatura e pressões acima do seu ponto crítico, um gás altamente comprimido, conhecido como fluido supercrítico se forma. As extrações com fluidos supercríticos são muito rápidas, pois apresentam boa transferência de massa em função da baixa viscosidade e alta difusividade. Outra característica importante é que o poder solvatante pode ser controlado em função da pressão e temperatura. Com pequenas modificações desses parâmetros, podem ocorrer grandes mudanças no poder solvente, conduzindo a extrações mais seletivas (TAYLOR, 1996).

A pressão crítica de um gás é definida como a pressão acima da qual o gás não pode ser mais liquefeito, não importando a quanto se diminua sua temperatura. Por outro lado, a temperatura crítica de um gás é a temperatura acima da qual ele não pode mais ser liquefeito, não importando a quanto se eleve a pressão aplicada (FREITAS, 2007).

O fluido supercrítico trata-se de um estado intermediário da substância, isto é, entre o líquido e o gasoso, como pode ser observado na Figura 4.4. Nessas condições ela é mais densa se comparada a um gás convencional e suas forças de solubilização são mais intensas.

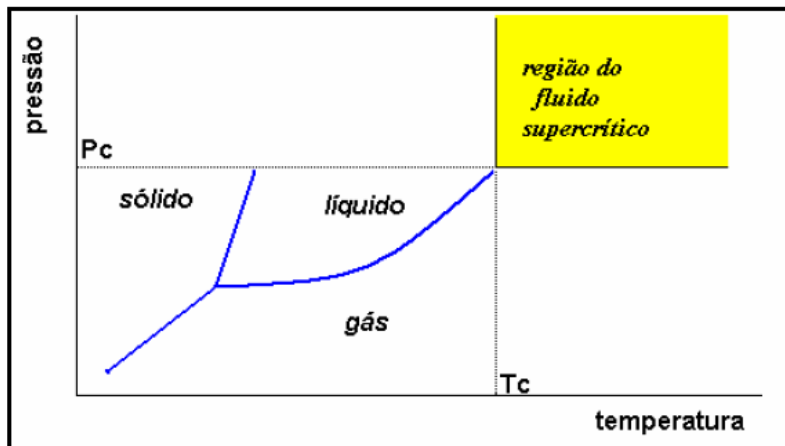


Figura 4.4 - Diagrama de fases de uma substância qualquer

Os fluidos supercríticos trazem consigo algumas propriedades dos líquidos e dos gases:

- compressibilidade semelhante a de um gás, preenchendo completa e uniformemente o recipiente;
- dissolução de solutos (como um líquido) quando suficientemente comprimidos;
- baixa viscosidade como num gás, produzindo pequenas quedas de pressão em colunas de mercúrio.

Segundo Lanças et al. (2000) embora o fluido supercrítico seja usualmente definido a partir de diagrama de fases, no qual ele é conceituado como uma função física encontrada acima do ponto crítico da substância, esse conceito tem pouca importância prática, uma vez que a passagem do estado gasoso ou líquido para o supercrítico ocorre de uma forma contínua e não de modo descontínuo, como sugerido por esses diagramas.

O princípio da extração com fluido supercrítico aproveita as propriedades físicas dos fluidos no estado supercrítico. Como a densidade de um fluido supercrítico é de 100 a 1000 vezes maior que a densidade de um gás, comparável à de um líquido, as interações moleculares nele podem ser fortes, permitindo diminuir suas distâncias intermoleculares (KNOWLES *et al.*, 1988) oferecendo, desta forma, maior capacidade de solvatação para várias substâncias químicas. Por conta da semelhança entre a viscosidade dos fluidos supercríticos e a dos gases, e por seu coeficiente de difusão ser maior que o dos líquidos, a extração das substâncias, mediante este processo, é muito facilitada (FREITAS, 2007).

Uma ampla variedade de compostos que podem ser usados como fluidos supercríticos. Na Tabela 4.4 estão apresentados alguns fluidos que podem ser utilizados na extração com fluidos supercríticos bem como os parâmetros críticos (HIERRO, 1994).

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.4 - Solventes empregados na extração supercrítica

Fluido	T <sub>C</sub> (°C)	P <sub>C</sub> (atm)	ρ <sub>C</sub> (g cm <sup>-3</sup> )
CO <sub>2</sub>	31	72,85	0,469
NH <sub>3</sub>	133	111,54	0,236
H <sub>2</sub> O	374	217,17	0,323
N <sub>2</sub> O	36	71,50	0,452
CH <sub>4</sub>	-82	45,41	0,169
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32	48,17	0,203
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	97	41,85	0,217
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	197	33,26	0,237
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9	49,65	0,218
Tolueno	319	40,57	0,292
Metanol	240	79,86	0,272
Etanol	241	60,61	0,276
Acetona	235	46,39	0,279
Éter etílico	194	35,93	0,265

T<sub>C</sub> = temperatura crítica, P<sub>C</sub> = pressão crítica, ρ<sub>C</sub> = densidade crítica. Fonte: HIERRO (1994).

Sargenti & Lança (1994), citado em Freitas (2007), afirmam que o CO<sub>2</sub> supercrítico tem densidade próxima a de um líquido, baixa viscosidade, e se difunde como um gás, o que lhe confere excelentes qualidades de extração. É o solvente indicado à extração de uma grande faixa de substratos naturais. Sua seletividade de extração pode ser ajustada para cada substrato, mudando-se a temperatura e a pressão dentro da região supercrítica. O CO<sub>2</sub>, apolar, em condições normais de temperatura, apresenta em elevadas pressões, constante dielétrica equivalente a de substâncias que são polares em condições normais de temperatura e pressão.

Outras características, que o CO<sub>2</sub> apresenta, são desejadas quando se escolhe o fluido para ser empregado na extração, como:

- possibilidade de fracionamento de substâncias que apresentem diferenças na volatilidade, na massa molecular ou na pressão de vapor;
- versatilidade, os parâmetros de extração do CO<sub>2</sub> supercrítico podem ser modificados facilmente pela adição de pequenas quantidades de outros produtos, chamados de solventes modificadores, polares ou apolares, como o hexano, a água e o etanol, e também, e também pela seleção das condições de temperatura de pressão específicas,

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

opções essas que adicionam flexibilidade ao processo e permitem a adequação das condições de extração às necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

As indicações gerais de extração, com CO<sub>2</sub> supercrítico são:

- compostos lipofílicos, como hidrocarbonetos, ésteres, éteres, cetonas e aldeídos;
- substâncias polares como açúcares, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, fosfatídios, glicosídeos e sais orgânicos, não são solúveis, apresentando algumas limitações à extração.

Parte do diagrama de fases do CO<sub>2</sub> é apresentada na Figura 4.5, onde as regiões de gás, sólido, líquido e fluido supercrítico são apresentadas para o CO<sub>2</sub> puro.

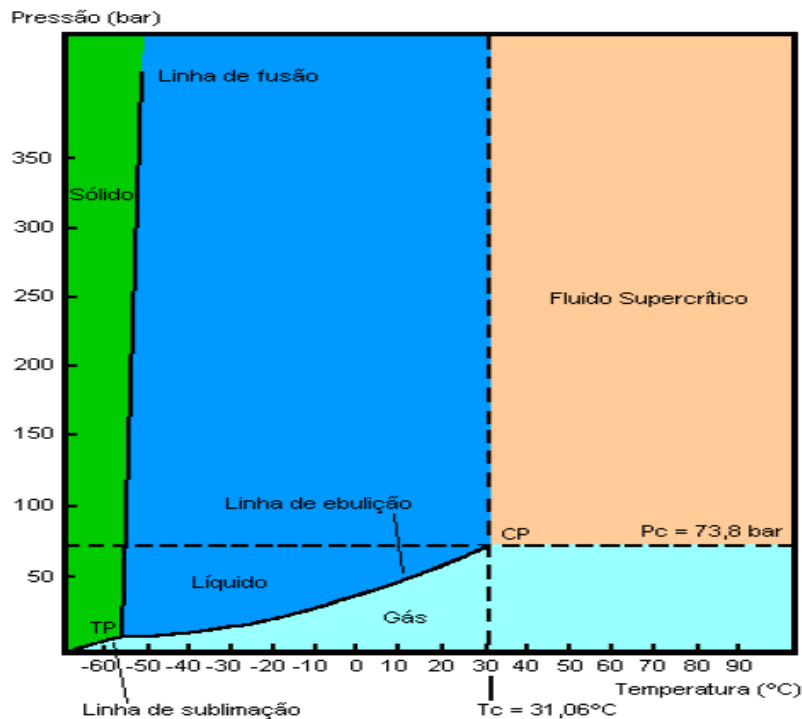


Figura 4.5 - Diagrama de fase para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993)

A densidade de um fluido supercrítico pode ser mudada pela variação da pressão aplicada sobre o fluido. Assim, um fluido supercrítico pode ter a densidade que oscila entre aquelas exibidas pelos gases até valores típicos dos líquidos, quando o fluido é comprimido a altas temperaturas. As propriedades físicas de um fluido supercrítico são intermediárias entre um gás e um líquido típicos. Por exemplo, a de dissolver uma variedade de materiais, exatamente como fazem os líquidos convencionais, mas com o poder de penetração dos gases.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

Como consequência, a extração com fluido supercrítico é um processo rápido e eficiente (MAUL, 1999).

Os fluidos supercríticos apresentam baixa viscosidade como a de um gás, alta densidade como os líquidos e difusão intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua densidade. São prontamente adaptáveis a muitas separações difíceis, não somente por permitir a separação de materiais instáveis termicamente, a baixas temperaturas, mas também devido a alta compressibilidade e solubilidade exponencial, e ainda efetuar separações com pequenas variações de pressão (SILVA *et al.*, 1997).

Essas características fazem com que os fluidos supercríticos tenham maiores taxas de transferência de massa, no processo de extração de um soluto, do que as operações convencionais, que empregam solvente orgânico (MAUL, 1999).

Outros gases que também apresentam, em seu estado supercrítico, interessantes propriedades solventes são utilizados para a extração em plantas e outros materiais. No entanto, por razões de custos, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, poucos deles são usados comercialmente (MAUL *et al.* 1998).

Do ponto de vista econômico, trabalhar com baixas pressões e baixas temperaturas, é de grande interesse para reduzir o custo na extração. Ao obter um maior rendimento em menor tempo e, conseqüentemente, com menos consumo de solvente, consegue-se uma ótima condição de extração (IIIÉS *et al.* 2000; IIIÉS *et al.* 1997).

### 4.2.4 Estudo Granulométrico

Os modelos de distribuição Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Gates-Gaudin-Schumann (GGS) e log-normal (MASSARANI, 1986), apresentados na Tabela 4.5, são empregados com frequências em sistemas particulados com intuito de se caracterizar um determinado sistema.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.5 - Modelos de distribuição granulométrica

Modelo	Equação
Gates-Gaudin-Shumann (GGS)	$X = \left(\frac{D}{k}\right)^m$
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	$X = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D'}\right)^n}$
	$X = \frac{(1 + \operatorname{erf}(z))}{2}$
Log-normal	$z = \frac{\ln\left(\frac{D}{D_{50}}\right)}{\sqrt{2 \ln \sigma}}$
	$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} .dz$

Na Tabela 4.4, tem-se que X é a fração em massa das partículas com diâmetro menor do que D e K, m, n e D' são os parâmetros dos modelos.

Massarani (1986) propõe que as equações dos modelos GGS e RRB sejam utilizadas em uma forma linear, que permita saber se o modelo se ajusta ou não aos dados da distribuição granulométrica apenas pela verificação do coeficiente de correlação da reta obtida. A linearização dos modelos GGS e RRB fornece as equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$\ln(X) = -m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(D) \quad \text{Eq. (4.1)}$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = -n \cdot \ln(D') + n \cdot \ln(D) \quad \text{Eq. (4.2)}$$

O diâmetro médio de Sauter da partícula sólida pode ser determinado pelos modelos e comparado ao diâmetro médio dado pela equação do Diâmetro Médio de Sauter:



$$d\bar{p} = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\Delta X_i}{dp_i}} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

em que:  $i=1,2,3, \dots, k$ ;  $dp_i$ = diâmetro médio das partículas retidas entre as peneiras e  $\Delta X_i$ = fração em massa retida na peneira "i".

### 4.2.5 Estudo reológico do óleo da semente de maracujá

A viscosidade do fluido é uma propriedade importante no estudo do escoamento de fluidos (STREETER *et al.*, 1998). Ela é a propriedade que determina o grau da resistência à força cisalhante, ou seja, é uma propriedade devida preliminarmente à interação entre as moléculas do fluido (GILES, 1976).

Segundo MACHADO (2002), os fluídos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Assim, uma única determinação experimental é suficiente para definir o parâmetro reológico do fluido newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante. Esse mesmo autor afirma que os principais fatores que afetam a medida da viscosidade (ou dos parâmetros viscosos) são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema; temperatura; pressão; taxa de cisalhamento; tempo e campo elétrico. A equação da viscosidade ( $\mu$ ) pode ser representada, em função dos seguintes parâmetros independentes:

$$\mu=f(C, T, P, \gamma, t, v) \quad \text{Eq. (4.4)}$$

em que: C é a composição do sistema; T é a temperatura; P é a pressão;  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento; t é o tempo e v é a voltagem.

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura. A experiência tem mostrado que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças da temperatura. A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura absoluta apresentando um comportamento exponencial conforme a equação (2.3), semelhante à equação de Arrhenius:

$$\mu = A.e^{\frac{B}{T}} \quad \text{Eq. (4.5)}$$

em que:  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do líquido, em Poise; A e B são constantes que dependem da natureza de cada líquido e T é a temperatura absoluta, em kelvin (K) (MACHADO, 2002).

Linearizando a equação (4.5), tem-se a equação (4.6) a partir da qual se pode obter os valores das constantes A e B.

$$\ln \mu = \ln A + \frac{B}{T} \quad \text{Eq. (4.6)}$$

A lei da Potência, Eq. (4.8), e a lei de Newton da viscosidade, Eq.(4.7), são apresentadas, cujas equações são apresentadas abaixo:

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad \text{Eq. (4.7)}$$

$$\tau = K \cdot (\gamma)^n \quad \text{Eq. (4.8)}$$

### 4.2.6 Aplicação das diversas técnicas de extração

Nas duas últimas décadas, numerosos artigos técnicos e científicos relatando aplicações da extração para extração de óleos e materiais aromáticos de muitas matrizes vegetais foram desenvolvidos.

KOBORI E JORGE (2003) caracterizaram o óleo de sementes de laranja, maracujá, tomate e goiaba. Os autores empregaram como solvente éter de petróleo, temperatura de 40 a 60°C e as sementes empregadas foram secas em estufa com recirculação de ar na temperatura de 45°C até atingir a umidade de aproximadamente 10%. Os autores relatam que o óleo extraído possui características físico-químicas semelhantes a alguns óleos comestíveis, podendo ser uma nova fonte de óleos para o consumo humano.

Reda *et al.* (2005) estudaram a caracterização dos óleos das sementes de limão rosa e limão siciliano. A extração do óleo foi realizada em extrator do tipo soxhlet durante 8 horas, usando o hexano como solvente. As sementes empregadas foram secas na faixa de temperatura 50-55°C durante 72 horas te peso constante.

Silva *et al.* (2005) extraíram óleo essencial da pimenta rosa usando o extrator soxhlet e a hidrodestilação. Os solventes empregados foram: etanol, água e hexano. O tempo de extração foi de 6 horas. Os autores afirmam que o hexano foi solvente com melhor rendimento (33,1%) seguido pelo etanol (29,3%).

VIEIRA (2006) estudou a extração do óleo da semente de maracujá com hexano num extrator soxhlet. Os tempos de extração foram de 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 horas. As razões soluto/solvente foram de  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{130}$  e  $\frac{1}{160}$ . O autor relata que o tempo ótimo para extração é o de 3 horas, na razão soluto/solvente de  $\frac{1}{160}$ .

FRAGA *et al.* (2006) extraíram do óleo das sementes de mamona para produção de biodiesel. Os autores empregaram a extração em soxhlet. Nos ensaios de extração foram

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

usados três tipos de solventes, etanol, metanol e hexano e seis misturas de etanol/metanol, etanol/hexano e metanol/hexano nas proporções de 1:1 e de 3:1. O conjunto de extração de Soxhlet foi aquecido inicialmente durante 2, 4, 6, 8 e 10 horas para determinação do tempo ótimo de extração. Os autores concluíram que o tempo ideal para extração de óleo de mamona em aparelho Soxhlet é de 6 horas usando metanol e que a adição de 25 % de metanol ao etanol aumenta a eficiência de extração de óleo de mamona.

Matos *et al.* (2008) realizaram a extração do líquido da casca de caju. Os autores fizeram um estudo experimental e comparativo do desempenho do hexano com outros solventes ambientalmente corretos (isopropanol, etanol anidro e etanol 96%). A razão de mistura foi de 1:3. Os autores concluíram que o isopropanol e o etanol (anidro e hidratado) são alternativas técnicas viáveis de solventes e apontam o etanol como um solvente de maior compatibilidade ambiental, comparado ao hexano.

Aryee e Simpson (2009) realizaram a extração de óleo da pele de salmão. Os autores empregaram hexano e éter de petróleo como solvente e os testes foram conduzidos em temperatura ambiente (25°C) em um equipamento soxhlet, em tempos de extração que variaram de 1 até 12 horas. As razões de mistura empregadas foram de 1:20 para cada solvente. Os autores relatam que o hexano, no tempo de 3 horas, foi o solvente que proporcionou melhor quantidade de óleo extraído.

Ametaj *et al.* (2003) avaliaram os efeitos do equipamento para a extração de lipídeos de fígado bovino. Os autores relatam que a extração com ultrassom não interfere no rendimento dos lipídeos extraídos quando aplicados tempos diferentes.

Freitas (2007) avaliou o efeito do tempo de extração com ultrassom no rendimento da extração de óleo de semente de uva, na razão de mistura (massa/volume) de 3:100 e usando hexano como solvente. O autor relata que o tempo de extração não influencia significativamente nos ensaios de extração.

Chua *et al.* (2009) aperfeiçoaram as condições de extração com ultrassom de fosfolipídios de fibra de palmeira prensada. Os autores utilizaram nesse trabalho, fibra prensada e seca de palmeira e utilizaram um equipamento de ultrassom de frequência igual a 24 kHz. Os testes foram conduzidos isotermicamente em 25°C, nas razões soluto/solvente de  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{1}{5}$ . O solvente empregado foi a mistura de solventes clorofórmio: metanol na proporção de 2:1. Os tempos de extração empregados foram de 10, 17,5 e 25 minutos. Os autores concluíram que condição ótima de extração foi no tempo de 30 minutos na razão soluto/solvente de  $\frac{1}{4}$ .

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

Salgin *et al.* (2006) estudaram a extração do óleo de girassol com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores empregaram pressões de 20, 30, 40, 50 e 60 MPa, com temperatura de 313; 333 e 353 K, com fluxo de CO<sub>2</sub> igual a 1,0; 4,0 e 6,0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e com diâmetros de partículas iguais a 0,23; 0,55; 1,09 e 2,18 mm. Os autores observaram que o aumento da pressão causou aumento de óleo extraído e que o aumento da temperatura apresentou comportamento dependente da pressão. O aumento do fluxo de CO<sub>2</sub> causou uma diminuição no tempo necessário para obter o regime estacionário e que com partículas com diâmetros menores o fluxo foi maior.

Rout *et al.* (2007) comparou a extração com fluido supercrítico com técnicas convencionais de extração na extração de compostos voláteis de *Zanthoxylum rhesta*. Os autores empregaram os fluidos: CO<sub>2</sub> e metanol-CO<sub>2</sub> supercrítico como solventes de extração. Esse trabalho foi conduzido em temperatura ambiente (20-22°C), com pressão de 65 e 70 bar e os testes duraram cerca de 3 horas. Os autores concluíram que os ensaios de extração com fluido supercrítico são superiores a hidro destilação e que o uso do CO<sub>2</sub> supercrítico é superior ao uso do metanol-CO<sub>2</sub> supercrítico.

Hegel *et al.* (2007) estudaram a extração de óleo de sementes de girassol e soja com a mistura propano-CO<sub>2</sub>. Os ensaios experimentais foram conduzidos em 10 e 60 bar em temperatura ambiente com sementes trituradas com 16 mesh. Os autores concluíram que a extração com a mistura de solventes citada é mais vantajosa devido ao poder solvente, seletividade e segurança.

Fiori (2007) estudou a extração de óleo de sementes de uva com CO<sub>2</sub> supercrítico. O autor empregou pressões iguais a 280, 350, 400, 450, 500 e 550 bar em partículas com diâmetro de Sauter igual entre 0,39 e 0,97 mm. O autor constatou que em altas pressões a quantidade de óleo extraída é maior quando comparada com a de baixas pressões.

Gomes *et al.* (2007) estudaram a extração de óleo de rosas gerânio (*Pelargonium graveolens*) com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores avaliaram a influência do tempo de extração, temperatura, pressão e pré-tratamento. Os autores ainda compararam a extração supercrítica com a extração com hexano e a hidro destilação. Afirmam que a dependência da extração pelo aumento da pressão é significativa, na qual o aumento de 80 para 160 bar eleva cerca de 10 vezes na quantidade extraída. Por outro lado, é observado que o aumento da temperatura de 40 para 100°C, a quantidade extraída é diminuída em 3 vezes. Na comparação entre as técnicas empregadas os autores constataram que a hidro destilação apresentou os piores resultados ao passo que a extração com hexano apresentou o melhor resultado.

Yamini *et al.* (2008) compararam a extração supercrítica com a hidro destilação para a extração de óleo essencial de *Salvia mirzayanii* (flor típica do Irã). Os autores constataram

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

que a extração supercrítica nas seguintes condições: 35,5 MPa, 35°C, 6% de metanol, extração dinâmica de 50 minutos e extração estática de 30 minutos são mais seletivas ao acetato de linalil. Os autores ainda mencionam que em todos os testes de extração supercríticos conduzidos o rendimento esteve entre 1,50 e 9,67%.

Martinz *et al.* (2008) realizaram a extração do óleo de nozes com CO<sub>2</sub> supercrítico. Foram empregadas, neste trabalho, pressões de 200 e 400 bar, temperaturas de 50 e 70°C e fluxo de CO<sub>2</sub> igual a 10,5 kg h<sup>-1</sup>. Os autores observaram que o aumento de pressão de 200 para 400 bar, com aumento da temperatura, diminuiu a solubilidade do óleo.

Azevedo *et al.* (2008) estudaram a extração do óleo de café verde usando CO<sub>2</sub> supercrítico. Nesse trabalho foi empregado pressões de 15,2; 24,8; 28,3; 31,7 e 35,2 MPa e temperaturas de 50, 60 e 70°C. Os autores relatam que o aumento de pressão ocasionou aumento no rendimento de extração para todas as temperaturas. O aumento da temperatura ocasionou diminuição na quantidade de óleo extraída, principalmente na menor pressão.

Han *et al.* (2009) extraíram óleo da semente de açafroa (*Carthamus tinctorius L.*) com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores empregaram pressão de 22, 25 e 28 MPa, temperatura de 308, 313, 323 e 333 K. O aumento da pressão aumentou o rendimento. A menor temperatura apresentou ligeiro aumento no rendimento.

Rui *et al.* (2009) extraíram e caracterizou o óleo das sementes da *pitaya* branca (gênero *Hylocereus*) usando o soxhlet, extração aquosa enzimática em micro-ondas e fluido supercrítico. Os autores relatam que a extração aquosa enzimática em micro-ondas foi a superior.

### 4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A semente de maracujá seca na melhor condição de secagem apresentada no Capítulo 3 foi utilizada nesta etapa do presente trabalho. A semente seca foi armazenada em embalagens plásticas de quinhentos gramas cada.

No início de cada teste de extração, independente da metodologia de extração empregada, uma amostra de semente foi colocada em estufa, da marca Odontobrás, na temperatura de 105°C por 24 horas. Ao retirar a semente da estufa, esta foi triturada como descrito em 3.3.2. Em seguida, foi realizado estudo granulométrico das sementes trituradas utilizando peneiras da série Tyler, como descrito no item 4.3.1.

O teor de óleo extraído é definido neste trabalho como mostra a equação 4.9.

$$\text{Teor de óleo} = 100 \cdot \frac{\text{massa de óleo extraída}}{\text{massa de semente}} \quad \text{Eq. (4.9)}$$

### 4.3.1 Análise granulométrica da semente triturada

A análise granulométrica da amostra de partículas sólidas foi obtida classicamente por meio da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas (PERRY & CHILTON, 1984).

Ao efetuar análise granulométrica, as peneiras são empilhadas, de modo que sobre uma peneira esteja outra de furos maiores. Sob a peneira do fundo é inserido um coletor e a amostra é colocada na peneira do topo.

Neste trabalho foram utilizadas peneiras padronizadas da série Tyler, com uma diferença na abertura dos furos de  $\sqrt{2}$ , ou seja, empregaram-se as peneiras de 8, 10, 14, 20 mesh e o coletor, sequencialmente.

Cinquenta gramas de semente de maracujá foram moídas num moedor Marconi Tecnal (modelo T345), por 15 segundos. Em seguida, colocada na primeira peneira (de cima para baixo) que após foi tampada e parafusada no vibrador, com movimento rotatório horizontal uniforme de 20 minutos.

As peneiras foram “pesadas” em intervalos de 20 minutos até massa em cada uma permanecesse constante. Nas condições utilizadas no experimento, o fato foi observado na 9ª “pesagem”. Após pesar o material retido em cada peneira, calculou-se a fração em massa retida, a fração em massa acumulada, a fração em massa acumulada com diâmetro  $< D_i$  e o diâmetro médio das partículas.

Este teste foi realizado em duplicata, com mesma massa, sendo a média usada para os cálculos posteriores. Nos ensaios de extração esta etapa não foi realizada para evitar a oxidação do óleo da semente de maracujá.

### 4.3.2 Extração com prensa

Para a extração do óleo com prensa foi utilizada uma prensa com capacidade de 15 toneladas e aproximadamente 100 gramas de semente de maracujá, previamente limpas e secas. Nos testes de prensagem a pressão usada foi de 12 toneladas.

A célula extratora foi confeccionada na oficina mecânica do Departamento de Engenharia Química da UEM, feita em aço inoxidável e totalmente desmontável para melhor manuseio e para facilitar a limpeza.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

A célula extratora foi limpa antes e depois de cada extração e acondicionada fora da prensa quando não estivesse em uso. As amostras foram extraídas em duplicata.

A Figura 4.6 apresenta a célula extratora e a prensa a ser utilizada no processo de extração do óleo de semente de maracujá por prensagem.



Figura 4.6 – Prensa extratora

### 4.3.3 Extração com soxhlet

Nas extrações com Soxhlet foram utilizados os solventes: acetona, isopropanol e etanol. Os tempos de extração foram de 4, 8, 16 e 24 horas. Para a extração do óleo da semente de maracujá foram empregados 5 gramas de sementes trituradas, como descrito no item 3.3.1.

A metodologia empregada foi a descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2005), substituindo-se o éter de petróleo por acetona, etanol e isopropanol e acrescentando os tempos de 4 e 24 horas.

O extrator soxhlet da marca Tecnal (São Paulo – Brasil), de potência nominal de 1500W, foi empregado. A temperatura do aparelho soxhlet foi mantida constante em todos os ensaios. Essa temperatura foi mantida isotermicamente superior à temperatura de ebulição de cada solvente (temperatura da chapa de aquecimento esteve próximo de 90°C).

O balão extrator esteve acoplado à coluna de condensação, e este acoplado num banho térmico da marca Marconi (São Paulo – Brasil) operando a temperatura próxima de 10°C, no intuito de garantir total condensação do solvente em ebulição.

Os balões extratores com capacidade de 500 mL foram utilizados e o volume de solvente empregado foi o equivalente a 2 *loopings* (próximo de 210 mL).

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Após o término de cada ensaio de extração, a miscela foi concentrada a vácuo em rota-  
evaporador da marca Fisaton (São Paulo – Brasil) de potência nominal igual a 70W, rotação  
constante de 60 rpm e temperatura de 50°C. O vácuo foi obtido por meio de uma bomba de  
hidro vácuo, da marca Marconi (São Paulo – Brasil), com potência nominal de 200W e  
fornecendo um vácuo entre os valores de 600 e 700 mmHg, sendo o solvente recuperado.

O delineamento experimental da extração com solvente e soxhlet é apresentado na  
Tabela 4.6 e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis  
independentes é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente em soxhlet,  
usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Tipos de solvente	03
Tempo de extração	04
Total parcial de testes	12
Total de testes em triplicata	36

Tabela 4.7 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes  
para os ensaios de extração com diferentes solvente em soxhlet

Nº. do experimento	Solvente	Tempo (hrs)
01	Acetona	4
02	Acetona	8
03	Acetona	16
04	Acetona	24
05	Etanol	4
06	Etanol	8
07	Etanol	16
08	Etanol	24
09	Isopropanol	4
10	Isopropanol	8
11	Isopropanol	16
12	Isopropanol	24



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Com intuito de comparar os rendimentos obtidos dos testes realizados segundo o planejamento descrito pela Tabela 4.7 procedeu-se a extração do óleo da semente de maracujá em soxhlet usando hexano como solvente. As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam o delineamento experimental e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis independentes, respectivamente.

Tabela 4.8 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente em soxhlet, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Tipos de solvente	01
Tempo de extração	04
Total parcial de testes	04
Total de testes em triplicata	12

Tabela 4.9 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com hexano em soxhlet

Nº. do experimento	Solvente	Tempo (hrs)
01	Hexano	4
02	Hexano	8
03	Hexano	16
04	Hexano	24

A miscela obtida foi evaporada. Antes da etapa de evaporação a miscela foi centrifugada durante 5 minutos, em uma centrífuga. A centrifugação foi realizada com intuito de retirar algumas partículas que ficaram em suspensão. A evaporação do solvente foi realizada em uma rota evaporador da marca Tecnal (São Paulo – Brasil), a temperatura da água no banho térmico foi de aproximadamente 50°C, a velocidade de rotação próximo de 45 rpm. O vácuo foi provido por uma bomba de hidro vácuo da marca Tecnal (São Paulo – Brasil), a qual operou com água em temperatura ambiente e o vácuo mantido em 500 mmHg. Finalizada a etapa de evaporação, o balão contendo óleo extraído foi posto em estudo a 65°C, durante 30 minutos, para evaporar a água e solvente remanescente na fronteira do balão. A Figura 4.7 ilustra o rotaevaporador e o banho termostático empregados. O solvente recuperado foi armazenado em vidro âmbar e não foi reutilizado neste trabalho.

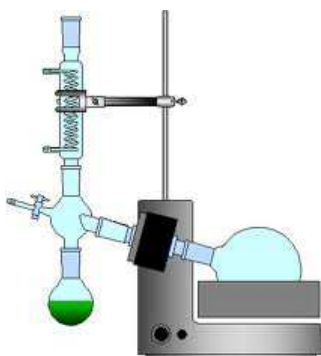


Figura 4.7 – Ilustração do rotaevaporador empregado nos ensaios de evaporação do solvente

### 4.3.4 Extração com *shaker*

Neste método foram utilizados erlenmeyers de 250 mL com boca esmerilhada, com tampas de borracha, contendo no seu interior semente de maracujá moída e um dos solventes orgânicos. Cinco gramas de semente de maracujá moída, como descrito no item 3.3.1, foram colocadas nos erlenmeyers e nestes foram adicionados os solventes (etanol, isopropanol e acetona) nas razões semente/solvente (massa/volume) de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$  e  $\frac{1}{8}$ . O conjunto (erlenmeyer + semente + solvente) foi acondicionado no interior de um shaker (TECNAL, Banho Dubnoff, Brasil) com temperatura e agitação controladas. A Figura 4.8 ilustra o *shaker* utilizado.

Os tempos de extração foram de oito, dezesseis e vinte e quatro horas. A temperatura de extração foi mantida isotermicamente em 40°C. A velocidade de movimentação o *shaker* usado foi de 40 rpm.

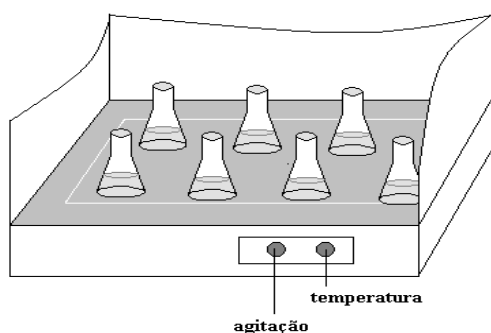


Figura 4.8 – Aparelho experimental de extração com solventes orgânicos: *shaker* com sistema de controle de temperatura e agitação

O delineamento experimental da extração com solvente e *shaker* é apresentado na Tabela 4.10 e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis independentes é apresentada na Tabela 4.11.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

Tabela 4.10 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e *shaker*, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Temperatura	01
Velocidade do <i>shaker</i>	01
Razão semente/solvente	03
Tipos de solvente	03
Tempo de extração	03
Total parcial de testes	27
Total de testes em duplicata	54

De posse dos resultados iniciais obtidos repetiu-se os experimentos descritos nas Tabelas 4.10 e 4.11 realizando pré-tratamento nas sementes. O pré-tratamento consistiu em cozimento das sementes por 60 minutos em água em ebulição. Esse pré-tratamento foi sugerido levando em conta que na extração de óleo da semente de soja, procedimento similar é realizado com intuito de maximizar a quantidade de óleo extraído.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.11 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solventes e *shaker*

Nº. do experimento	Variáveis independentes		
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (hr)
01	Acetona	$\frac{1}{4}$	4
02	Acetona	$\frac{1}{4}$	8
03	Acetona	$\frac{1}{4}$	16
04	Acetona	$\frac{1}{6}$	4
05	Acetona	$\frac{1}{6}$	8
06	Acetona	$\frac{1}{6}$	16
07	Acetona	$\frac{1}{8}$	4
08	Acetona	$\frac{1}{8}$	8
09	Acetona	$\frac{1}{8}$	16
10	Etanol	$\frac{1}{4}$	4
11	Etanol	$\frac{1}{4}$	8
12	Etanol	$\frac{1}{4}$	16
13	Etanol	$\frac{1}{6}$	4
14	Etanol	$\frac{1}{6}$	8
15	Etanol	$\frac{1}{6}$	16
16	Etanol	$\frac{1}{8}$	4
17	Etanol	$\frac{1}{8}$	8
18	Etanol	$\frac{1}{8}$	16
19	Isopropanol	$\frac{1}{4}$	4
20	Isopropanol	$\frac{1}{4}$	8
21	Isopropanol	$\frac{1}{4}$	16
22	Isopropanol	$\frac{1}{6}$	4
23	Isopropanol	$\frac{1}{6}$	8
24	Isopropanol	$\frac{1}{6}$	16
25	Isopropanol	$\frac{1}{8}$	4
26	Isopropanol	$\frac{1}{8}$	8
27	Isopropanol	$\frac{1}{8}$	16

Com intuito, ainda, de comparar os rendimentos obtidos dos testes realizados segundo o planejamento descrito pelas Tabelas 4.10 e 4.11 procedeu-se a extração do óleo da semente de maracujá no *shaker* usando hexano como solvente. As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam o delineamento experimental e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis independentes, respectivamente.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.12 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e *shaker*, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Temperatura	01
Velocidade do <i>shaker</i>	01
Razão semente/solvente	03
Tipos de solvente	01
Tempo de extração	03
Total parcial de testes	09
Total de testes em duplicata	18

Tabela 4.13 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solventes e *shaker*

Nº. do experimento	Variáveis independentes		
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (hr)
01	Hexano	$\frac{1}{4}$	4
02	Hexano	$\frac{1}{4}$	8
03	Hexano	$\frac{1}{4}$	16
04	Hexano	$\frac{1}{6}$	4
05	Hexano	$\frac{1}{6}$	8
06	Hexano	$\frac{1}{6}$	16
07	Hexano	$\frac{1}{8}$	4
08	Hexano	$\frac{1}{8}$	8
09	Hexano	$\frac{1}{8}$	16

A evaporação do solvente foi realizada de forma parecida ao descrito nas extrações com soxhlet, descrito no item 4.3.4.

### 4.3.5 Extração com ultrassom

Cinco gramas de semente de maracujá moída, como descrito no item 3.3.1, foram colocadas num erlenmeyer (250 mL), e neste foi adicionados o solvente (etanol, isopropanol e acetona) nas razões semente/solvente (massa/volume) de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$  e  $\frac{1}{8}$ . O tempo de

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

extração foi de quinze, trinta e sessenta minutos. Os tempos de extração empregados foram baseados nos resultados obtidos por Freitas (2007) para extração do óleo da semente de uva, onde o rendimento do processo não aumentou significativamente com aumento de tempo.

A frequência do banho ultrassônico (Ultra cleaner – Unique) empregado nesta etapa foi de 44 kHz. Nessa etapa foi utilizado erlenmeyer, com tampa de borracha, contendo um termômetro de mercúrio acoplado a tampa. A Figura 4.9 ilustra o esquema utilizado nos ensaios de extração com ultrassom.



Figura 4.9 - Esquema experimental empregado nos ensaios de extração com ultrassom

O delineamento experimental da extração com solvente e ultrassom é apresentado na Tabela 4.14 e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis independentes é apresentada na Tabela 4.15.

Tabela 4.14 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e ultrassom, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Temperatura	01
Frequencia	01
Razão semente/solvente	03
Tipos de solvente	03
Tempo de extração	03
Total parcial de testes	27
Total de testes em duplicata	54

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

De posse dos resultados iniciais obtidos, repetiu-se os experimentos descritos na Tabela 4.15 realizando pré-tratamento nas sementes. O pré-tratamento foi análogo ao realizado na extração com *shaker*, o qual consistiu em cozimento das sementes por 60 minutos em água em ebulição.

Com intuito de comparar os rendimentos obtidos dos testes realizados segundo o planejamento descrito pelas Tabelas 4.14 e 4.15 procedeu-se a extração do óleo da semente de maracujá no ultrassom usando hexano como solvente. As Tabelas 4.16 e 4.17 apresentam o delineamento experimental e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis independentes, respectivamente.

Tabela 4.15 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solvente e ultrassom

Nº. do experimento	Variáveis independentes		
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (min)
01	Acetona	$\frac{1}{4}$	15
02	Acetona	$\frac{1}{4}$	30
03	Acetona	$\frac{1}{4}$	60
04	Acetona	$\frac{1}{6}$	15
05	Acetona	$\frac{1}{6}$	30
06	Acetona	$\frac{1}{6}$	60
07	Acetona	$\frac{1}{8}$	15
08	Acetona	$\frac{1}{8}$	30
09	Acetona	$\frac{1}{8}$	60
10	Etanol	$\frac{1}{4}$	15
11	Etanol	$\frac{1}{4}$	30
12	Etanol	$\frac{1}{4}$	60
13	Etanol	$\frac{1}{6}$	15
14	Etanol	$\frac{1}{6}$	30
15	Etanol	$\frac{1}{6}$	60
16	Etanol	$\frac{1}{8}$	15
17	Etanol	$\frac{1}{8}$	30
18	Etanol	$\frac{1}{8}$	60
19	Isopropanol	$\frac{1}{4}$	15
20	Isopropanol	$\frac{1}{4}$	30
21	Isopropanol	$\frac{1}{4}$	60
22	Isopropanol	$\frac{1}{6}$	15
23	Isopropanol	$\frac{1}{6}$	30
24	Isopropanol	$\frac{1}{6}$	60
25	Isopropanol	$\frac{1}{8}$	15
26	Isopropanol	$\frac{1}{8}$	30
27	Isopropanol	$\frac{1}{8}$	60

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.16 - Delineamento experimental para os testes de extração com solvente e *shaker*, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Temperatura	01
Razão semente/solvente	03
Tipos de solvente	01
Tempo de extração	03
Total parcial de testes	09
Total de testes em duplicata	18

Tabela 4.17 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com solventes e *shaker*

Nº. do experimento	Variáveis independentes		
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (hr)
01	Hexano	$\frac{1}{4}$	4
02	Hexano	$\frac{1}{4}$	8
03	Hexano	$\frac{1}{4}$	16
04	Hexano	$\frac{1}{6}$	4
05	Hexano	$\frac{1}{6}$	8
06	Hexano	$\frac{1}{6}$	16
07	Hexano	$\frac{1}{8}$	4
08	Hexano	$\frac{1}{8}$	8
09	Hexano	$\frac{1}{8}$	16

Para separar a miscela da semente moída e quantificar o óleo extraído empregou-se a mesma metodologia descrita no item 4.3.3.

### 4.3.6 Extração com fluido supercrítico

Quinze gramas de semente de maracujá moída, como descrito no item 4.3.1, foram colocadas no cilindro extrator do módulo de extração com fluido supercrítico, cuja representação está na Figura 4.10.





Figura 4.10 - Módulo experimental empregado nos ensaios de extração com fluido supercrítico. (A) Cilindro de gás; (B) Bomba de alta pressão; (C) Extrator; (D) e (E) Banhos termostáticos; (F) Válvula micrométrica; (G) válvula de expansão; (H) Frasco coletor; (I) Saída do óleo; (J) controlador de temperatura.

O delineamento experimental da extração com fluido supercrítico é apresentado na Tabela 4.18 e a matriz do planejamento de experimento bem como a codificação das variáveis independentes é apresentada na Tabela 4.19.

Tabela 4.18 - Delineamento experimental para os testes de extração com fluido supercrítico, usando fatorial simples

Fatores	Níveis
Temperatura	02
Pressão (bar)	03
Vazão (mL/min.)	02
Tempo de extração	01
Total parcial de testes	12
Total de testes em duplicata	24

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.19 - Matriz do planejamento experimental e codificação das variáveis independentes para os ensaios de extração com fluido supercrítico

Nº. do experimento	Variáveis independentes		
	Vazão (mL/min)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
01	1,5	150	40
02	1,5	200	50
03	1,5	250	40
04	1,5	150	50
05	1,5	200	40
06	1,5	250	50
07	3,0	150	40
08	3,0	200	50
09	3,0	250	40
10	3,0	150	50
11	3,0	200	40
12	3,0	250	50

### 4.3.7 Estudo reológico do óleo da semente de maracujá

As medidas reológicas foram feitas em um reômetro equipado com cilindro coaxial (Brookfield Programmable Rheometer - Model DV-III, *Massachusetts* - EUA) onde o *spindle* empregado foi o da série SC4-21 de comprimento igual a 31,72 mm e diâmetro igual 17,48 mm e o diâmetro do container igual a 22 mm. Um banho termostaticado de água foi usado para o controle das temperaturas de ensaio em 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C. A taxa de cisalhamento variou de 1,02 a 70 s<sup>-1</sup> para o óleo da semente de maracujá extraída da melhor condição experimental conduzidas com fluido supercrítico. Essas faixas de taxa de deformação utilizadas foram fixadas mediante um estudo prévio da sensibilidade do equipamento. Os experimentos foram feitos em duplicata, utilizando-se para cada repetição, uma nova amostra. A média aritmética dos valores obtidos em cada condição experimental foi usada para fazer o ajuste dos dados aos modelos listados pelas equações (4.7) e (4.8). Os pontos de deformação foram coletados metade em escala ascendente e, a outra metade, em escala descendente para verificar se existia o fenômeno da histerese.

As estimativas dos parâmetros das curvas analisadas foram obtidas por meio de um procedimento Bayesiano. Alternativamente às técnicas frequentistas, tal metodologia

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

apresenta vantagens - como menor intervalo de credibilidade, não restrição computacional, resultados semelhantes ao da inferência frequentista quando não há informações *a priori*, dentre outras - principalmente nas obtenções de estimativas de parâmetros do modelo que será ajustado a pequenas amostras de dados.

Foi assumido que as respostas dos parâmetros estudados têm características de uma distribuição Normal, isto é:

$$y \sim N(f(\mu, x), \sigma^2)$$

em que:  $y = f(T)$ .

Para todos os parâmetros dos modelos foram consideradas *a priori* distribuições Gama não informativas isto é

$$\text{parâmetros} \sim \text{Gama}(10^3; 10^3)$$

A obtenção das distribuições marginais *a posteriori* para os parâmetros, foi por meio do pacote BRugs do programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2007).

Aproximações iniciais frequentistas foram considerados para os parâmetros avaliados, por meio dos modelos lineares. Para os modelos das Equações 4.7 e 4.8, respectivamente, foram gerados 10.000 e 300.000 valores em um processo MCMC (*Monte Carlo Markov Chain*), considerando um período de descarte amostral de 1.000 e 10.000 valores iniciais, com saltos de 1 e 50, assim as amostras finais contiveram 10.000 e 6.000 valores gerados. A convergência das cadeias foi verificada por meio do programa CODA (Best *et al.*, 1995), pelos critérios de Geweke (1992) e de Heidelberger & Welch (1983).

Baseado na amostra final foi obtido às estatísticas de interesse *a posteriori*: média, desvio-padrão e intervalo de credibilidade em nível de 95% para a média. Foi utilizado o Critério de Informação da Deviance (DIC) para a escolha do modelo, assim como descrito no Capítulo 3.

### 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.4.1 Moagem e peneiramento

A Tabela 4.20 contém os dados referentes aos ensaios de peneiramento. A Tabela 4.21 apresenta os resultados obtidos ao ajuste dos modelos da Tabela 4.5 aos dados da Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Resultados dos ensaios de peneiramento

Tyler	Diâmetro (mm)	Diâmetro médio (mm)	Massa retida (g)	Fração (%)	Fração menor	Fração maior
8	2,362	2,845	9,42	18,84	0,8116	0,1884
10	1,651	2,007	1,76	3,52	0,7764	0,2236
14	1,168	1,410	24,2	48,4	0,2924	0,7076
20	0,833	1,001	5,03	10,06	0,1918	0,8082
Fundo	-	-	9,59	19,18	0,0000	1,0000

A curva diferencial e a curva cumulativa, dos resultados mostrados pela Tabela 4.10, são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. O diâmetro de Sauter obtido, nessa etapa, foi igual a 0,811 mm.

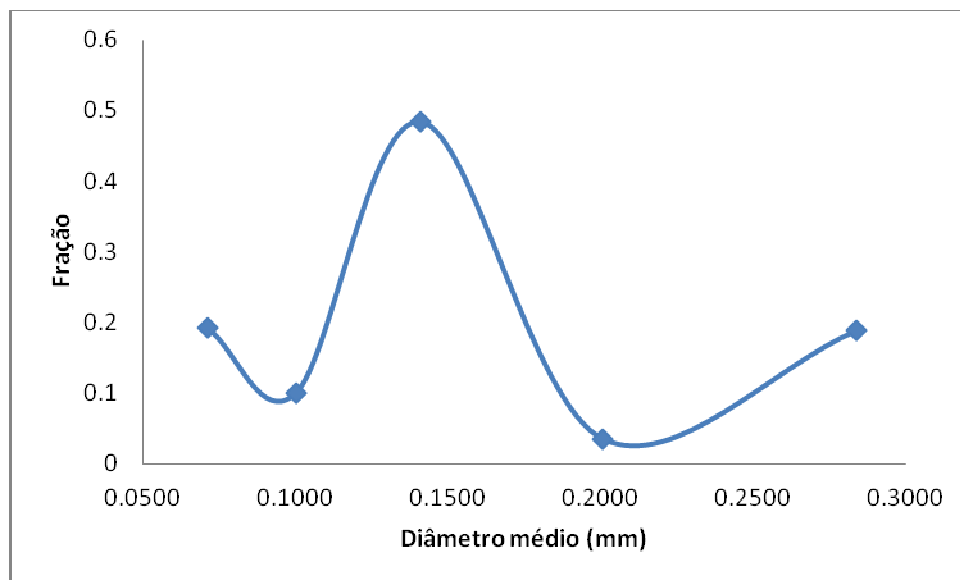


Figura 4.11 - Curva diferencial na granulometria das sementes de maracujá para ensaios de extração

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

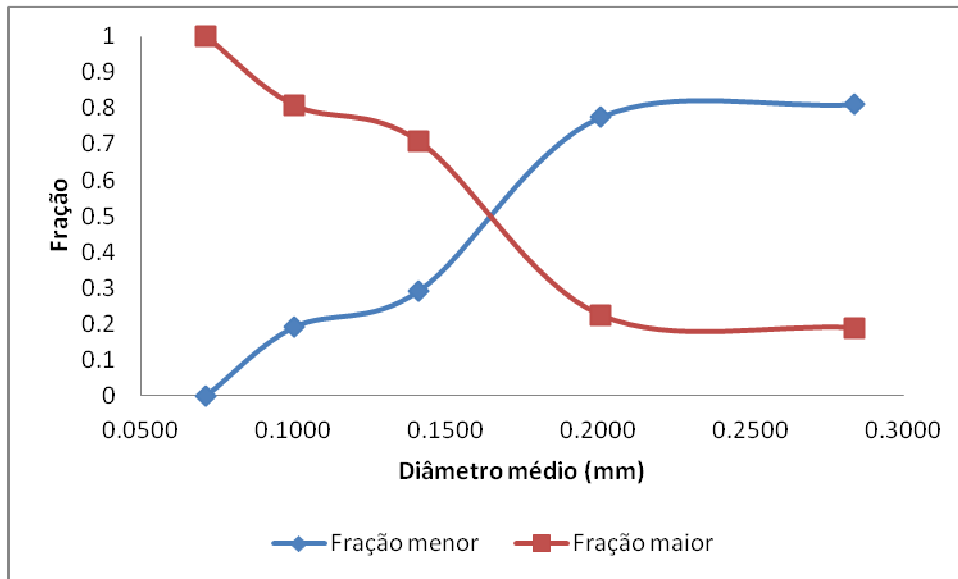


Figura 4.12 - Curva cumulativa da análise granulometria das sementes de maracujá para ensaios de extração

Tabela 4.21 - Resultados obtidos nos ajustes dos modelos RRB, GGS e log-normal

Modelo		
GGG	RRB	Log-normal
$R^2 = 0,933$	$R^2 = 0,941$	$R^2 = 0,596$
$m = 1,38$	$n = 1,99$	$d_{0,50} = 0,926$
$k = 2,05$	$D' = 1,38$	$\sigma = 1,76$

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

### 4.4.2 Extração do óleo da semente do maracujá com prensa

Apresenta-se na Tabela 4.22 a média dos teores de óleo obtidos para a extração do óleo da semente de maracujá em prensa com 12 toneladas.

Tabela 4.22 - Massa de óleo de maracujá extraída em prensa a 12 toneladas

Tempo (min)	Massa de óleo extraído (g)	Massa de óleo acumulada (g)
5	4,2728	4,2728
10	1,2237	5,4965
15	0,6827	6,1792
20	0,4665	6,6457
25	0,3799	7,0256
30	0,2924	7,318
40	0,4125	7,7305
50	0,2982	8,0287
60	0,2899	8,3186
75	0,386	8,7046
90	0,1652	8,8698
110	0,1792	9,049
120	0,0329	9,0819
135	0,0635	9,1454
150	0,1291	9,2745
1380	2,4717	11,7462

Da Tabela 4.22, pode-se afirmar que do total de óleo extraído mais de 60% foi extraído nos primeiros 25 minutos. Considerando que o total de óleo presente seja de 26,4% (Tabela 4.28, extração convencional com solvente), o rendimento de extração obtido na prensa foi de 26,6% em 25 minutos e de 44,5% em 23 horas (1380 min), caracterizando um processo inferior à extração convencional conduzida com hexano.

### 4.4.3 Extração do óleo da semente do maracujá com soxhlet

Nos períodos de extração com soxhlet foram observados, em média, 6, 3 e 4 sifonagens dos solventes: acetona, etanol e isopropanol, respectivamente.

Apresenta-se na Tabela 4.23 o teor de óleo obtido em cada condição experimental, realizada em triplicata, bem como a média do teor de óleo para os experimentos realizados segundo o planejamento da Tabela 4.9.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.23 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e soxhlet

Número do experimento	Variáveis independentes		Rendimento (% m/m)			Média
	Solvente	Tempo (h)	(1)	(2)	(3)	
01	Acetona	4	15,2	13,4	15,1	14,6
02	Acetona	8	16,0	16,7	16,3	16,2
03	Acetona	16	14,6	14,3	14,8	14,5
04	Acetona	24	15,3	15,7	14,3	15,1
05	Etanol	4	12,9	13,9	13,7	13,5
06	Etanol	8	14,8	15,7	12,7	14,4
07	Etanol	16	13,1	14,5	14,4	14,0
08	Etanol	24	14,1	14,1	13,8	14,0
09	Isopropanol	4	14,4	13,7	14,4	14,2
10	Isopropanol	8	14,5	14,8	14,9	14,7
11	Isopropanol	16	17,4	15,3	13,7	15,5
12	Isopropanol	24	14,8	15,8	17,0	15,9

São apresentados, na Tabela 4.24, os resultados da análise de variância, para o teor de óleo da extração do óleo das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de extração com solvente e soxhlet.

Tabela 4.24 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá com soxhlet

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	6,09	3	2,03	2,03	0,087
Solvente (S)	10,17	2	5,08	6,17	0,007
(T)*(S)	6,55	6	1,09	1,33	0,284
Erro	19,77	24	0,823	-	-
Total	42,57	35	-	-	-

Considerando o teste F ao nível de 5%, foram encontradas diferenças significativas para o fator tipo de solvente. Não foram constatadas diferenças significativas para o fator tempo de extração e a interação de primeira ordem tempo\*solvente de extração e solvente.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Após constatar que existe diferença significativa em um dos tratamentos, por meio do teste F, agora é de interesse avaliar a magnitude dessas diferenças utilizando um teste de comparação múltipla. Neste trabalho foi usado o teste Tukey. Apresentam-se na Tabela 4.25 as médias dos grupos (tempo e tipo de solvente) avaliadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 4.25 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com soxhlet

Solvente		Tempo de extração	
Acetona	15,4 <sup>a</sup>	4 h	14,1 <sup>a</sup>
Etanol	13,9 <sup>b</sup>	8 h	15,1 <sup>a</sup>
Isopropanol	15,0 <sup>a</sup>	16 h	14,7 <sup>a</sup>
		24 h	15,0 <sup>a</sup>

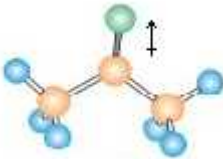
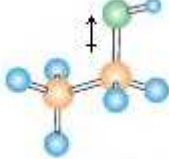
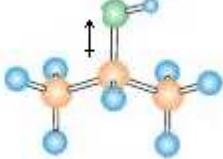
Médias com mesma letra não são significativamente diferentes ( $p < 5\%$ ).

Na análise das médias globais (Tabela 4.25), pelo teste Tukey, para o tipo de solvente, constatou-se que as médias globais para os solventes, acetona e isopropanol, não diferem entre si em 5%, enquanto que ambas diferem da média global apresentada pelo etanol. Essas médias comparáveis e superiores, entre o teor de óleo obtido na extração com acetona e isopropanol com a extração com etanol, ocorrem porque em uma molécula composta de átomos com diferentes eletronegatividades, os átomos com menor eletronegatividade ficam com cargas parciais positivas, e os átomos com maior eletronegatividade ficam com cargas parciais negativas. O resultado disso é que ocorre polarização das ligações, o que aumenta o momento dipolar que, por sua vez, refletirá na maneira como a molécula irá interagir. Assim, como a acetona tem maior momento dipolar (veja Tabela 4.26), esta por sua vez terá uma cadeia carbônica ao seu redor com maior carga positiva, a qual será mais apolar quando comparado com o etanol e com isopropanol. Aliado a essa justificativa, acrescenta-se também o número de sifonagens ocorridas durante os experimentos que para acetona e isopropanol foi superior ao etanol. Esse fato traz como consequência o número de lavagem sofrido pela matriz sólida durante os ensaios de extração.



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.26 - Fórmula estrutural e momento dipolar dos solventes empregados

Solvente	Acetona	Etanol	Isopropanol
Fórmula estrutural			
Momento dipolar (D)	2,91	1,69	1,66

Uma vez constatado que a interação solvente\*tempo não é significativa em 5% (Tabela 4.24) a mesma foi retirada do modelo de ajuste de regressão. Por outro lado, a variável tempo extração foi mantida para averiguar se a mesma era significativa quando fosse retirada a interação solvente\*tempo. Diante disso, um novo resultado de análise de variância foi obtido que, por sua vez, está apresentado na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá com soxhlet

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	6,09	3	2,03	2,31	0,096
Solvente (S)	10,2	2	5,08	5,80	0,007
Erro	26,3	30	0,877	-	-
Total	42,6	35	-	-	-

Com a retirada da interação notou-se ainda que o tempo de extração continuou sendo não significativo sendo a variável significativa ao modelo apenas o tipo de solvente.

Assim, com intuito de avaliar o teor de óleo de extração de óleo com o solvente convencional – hexano – foi realizado o planejamento descrito na Tabela 4.11. Os resultados são apresentados na Tabela 4.28.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 3.28 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e soxhlet

Nº. do experimento	Variáveis independentes		Teor de óleo (%)			Média do teor de óleo
	Solvente	Tempo (hrs)	R1	R2	R3	
01	Hexano	4	24,7	24,5	23,7	24,3
02	Hexano	8	25,2	24,9	24,6	24,9
03	Hexano	16	25,7	25,5	25,0	25,4
04	Hexano	24	26,8	26,6	25,8	26,4

Quando a comparação entre as duas condições de maiores rendimentos da Tabela 4.23 – acetona em 8 horas de extração e isopropanol em 24 horas – com os correspondentes tempos de extração da Tabela 4.28 com hexano, observou-se que para o tempo de 8 horas o teor de óleo da extração com hexano foi 8,7% superior quando comparado com acetona e ainda que o teor de óleo com hexano, em 24 horas, quando comprado com isopropanol foi 10,5% superior. O fato observado condiz com a literatura, uma vez que o momento dipolar do hexano é nulo.

Stahl *et al.* (1980) obtiveram teor de lipídios de 31,3% quando extraíram óleo das sementes de girassol usando a soxhlet como técnica de extração e hexano como solvente de extração.

Fernandes *et al.* (2002), usando a soxhlet como técnica de extração e hexano como solvente de extração, relatam teor de lipídios de 24,6 e 28,3% para as sementes de limão siciliano e tangerina, respectivamente.

Kobori & Jorge (2003), nas mesmas condições experimentais que Fernandes *et al.* (2002), obtiveram teor de lipídios de 8,6 e 12,3% em sementes de tomate e goiaba, respectivamente.

Gallegos-Infante *et al.* (2003) caracterizaram duas variedades de girassol com potencial para produção de azeite. Um dos experimentos realizados pelos autores foi extração do óleo da semente de girassol em soxhlet com hexano e isopropanol como solventes de extração. Os autores relatam teor de lipídios entre 38,4 e 44,3%, para as extrações conduzidas com hexano, teor de lipídios entre 37,8 e 43,5% para as extrações conduzidas com isopropanol.

Reda *et al.* (2005) realizaram a caracterização dos óleos das sementes de limão rosa e limão siciliano. Para tal estudo, os autores realizaram a extração do óleo das sementes desses frutos usando a soxhlet como técnica de extração, hexano como solvente e tempo de extração

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

de oito horas. Os autores relatam que os teores de lipídio foram de 32 e 38,3% para as sementes de limões rosa e siciliano, respectivamente.

Jadhav *et al.* (2009) realizaram a extração da essência de baunilha num soxhlet, na temperatura de 95°C, com seis diferentes solventes (hexano, clorofórmio, acetonitrila, acetona, metanol e etanol). Os autores relatam que os maiores rendimentos foram alcançados para os solventes polares como etanol e metanol, sendo o primeiro apontado pelos autores como o solvente ótimo de extração.

Rui *et al.* (2009) realizaram a extração de óleo da semente de *Hylocereus undatum* utilizando soxhlet e hexano como solvente, durante 3 horas. Em tal experimento os autores relataram teor de óleo de 6,13%.

Brossard-González *et al.* (2010), em estudos preliminares de extração do óleo da semente de *Jatropha curcas L.*, utilizaram etanol e hexano como solventes de extração. Os autores expuseram teores de óleo de 31 e 31,45%, para extrações com hexano durante 1 e 4 horas, respectivamente. Por outro lado, nas extrações com etanol, os teores de óleo foram de 32 e 36,7%, respectivamente para os tempos de 1 e 4 horas.

Aquino *et al.* (2011) procederam a extração do óleo do pequi utilizando diferentes solventes e suas misturas. As extrações foram conduzidas em soxhlet, com os seguintes solventes: hexano, acetona e etanol. Os autores relatam teores de lipídios para os solventes puros de 61,07; 60,17 e 39,78%, respectivamente para acetona, hexano e etanol. O teor de lipídios para a mistura acetona-etanol (1:1) foi de 63,56%; para hexano-etanol (1:1) 61,80% e acetona-hexano (1:1) teor de lipídios de 53,13%.

### 4.4.4 Extração do óleo da semente do maracujá com ultrassom

A extração por ultrassom não é comumente usada para a obtenção de óleos de sementes, mas, por apresentar uma grande versatilidade para a extração de diferentes amostras, fez-se uso desta ferramenta. Conforme já discutido, as ondas ultrassônicas promovem a extração da matriz devido à atuação dessas sobre as moléculas orgânicas presentes na amostra, provocando a quebra da ligação do analito com essas moléculas. De acordo com Mulet *et al.* (2003), quando as ondas ultrassônicas de alta potência são aplicadas a um meio sólido-líquido, provocam, entre outros efeitos, um aquecimento do meio devido às rápidas e contínuas compressões e expansões deste; ao mesmo tempo, essas expansões e compressões originam um “efeito esponja”, o qual faz com que os líquidos, no caso o solvente, movam-se através dos micro canais na parte sólida. Assim, de acordo com Martinez-

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Moreno (1972), o processo de transferência de massa da matriz sólida para o solvente através dos micros canais se assemelham a um processo de filtração.

Apresenta-se nas Tabelas 4.29 o teor de óleo obtido em cada condição experimental, descrito pelo planejamento apresentado na Tabela 4.15.

Tabela 4.29 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá usando o ultrassom

Nº. do experimento	Variáveis independentes			Teor de óleo (%)		Média
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (min)	(1)	(2)	
01	Acetona	1/4	15	1,985	2,253	2,119
02	Acetona	1/4	30	1,689	2,145	1,917
03	Acetona	1/4	60	1,086	2,491	1,789
04	Acetona	1/6	15	1,591	1,460	1,526
05	Acetona	1/6	30	1,564	1,533	1,549
06	Acetona	1/6	60	1,596	1,546	1,571
07	Acetona	1/8	15	1,468	1,096	1,282
08	Acetona	1/8	30	1,197	1,477	1,337
09	Acetona	1/8	60	1,367	1,132	1,250
10	Etanol	1/4	15	1,816	1,247	1,532
11	Etanol	1/4	30	1,287	0,994	1,141
12	Etanol	1/4	60	1,131	1,220	1,176
13	Etanol	1/6	15	0,619	1,007	0,813
14	Etanol	1/6	30	1,287	0,994	1,141
15	Etanol	1/6	60	1,131	1,220	1,176
16	Etanol	1/8	15	1,278	0,864	1,071
17	Etanol	1/8	30	0,968	1,036	1,002
18	Etanol	1/8	60	0,968	0,889	0,929
19	Isopropanol	1/4	15	1,913	1,993	1,953
20	Isopropanol	1/4	30	2,081	1,877	1,979
21	Isopropanol	1/4	60	0,896	1,186	1,041
22	Isopropanol	1/6	15	1,428	1,096	1,262
23	Isopropanol	1/6	30	1,267	1,562	1,415
24	Isopropanol	1/6	60	1,397	0,961	1,179
25	Isopropanol	1/8	15	1,137	1,321	1,229
26	Isopropanol	1/8	30	0,994	1,256	1,125
27	Isopropanol	1/8	60	0,869	1,031	0,950

São apresentados, na Tabela 4.30, os resultados da análise de variância, para o teor de óleo da extração do óleo das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de extração no ultrassom.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.30 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	0,400	2	0,200	2,68	0,087
Razão semente/solvente (R)	2,31	2	1,16	15,4	< 0,0001
Solvente (S)	2,11	2	1,06	14,1	< 0,0001
(T)*(R)	0,636	4	0,159	2,13	0,105
(T)*(S)	0,408	4	0,102	1,36	0,273
(R)*(S)	0,224	4	0,0560	0,750	0,568
(T)*(S)*(R)	0,322	8	0,0403	0,540	0,817
Erro	2,02	27	0,0748	-	-
Total	8,43	53	-	-	-

Considerando o teste F ao nível de 5%, foram encontradas diferenças significativas para os fatores: razão semente/solvente e tipo de solvente. Desta forma, a análise de variância foi refeita considerando agora as variáveis: solvente e razão semente/solvente e os resultados são apresentados na Tabela 4.31.

Tabela 4.31 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Razão de soluto/solvente (R)	2,31	2	1,16	14,1	<0,0001
Solvente (S)	2,11	2	1,06	12,9	<0,0001
Erro	4,01	49	0,0818	-	-
Total	8,43	53	-	-	-

Analisando a Tabela 4.31 nota-se que as variáveis: razão de soluto/solvente e solvente são significativas ao modelo e que o mesmo é significativo.

Após constatar que existe diferença significativa entre tratamentos, por meio do teste F, agora é de interesse avaliar a magnitude dessas diferenças utilizando um teste de comparação múltipla. Neste trabalho foi usado o teste Tukey. Apresentam-se na Tabela 4.32

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

as médias dos grupos (tempo, razão semente/solvente e tipo de solvente), avaliadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 4.32 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com ultrassom

Solvente		Tempo de extração		Razão soluto/solvente	
Acetona	1,59 <sup>a</sup>	15 min.	1,42 <sup>a</sup>	1/4	1,63 <sup>a</sup>
Etanol	1,11 <sup>b</sup>	30 min.	1,40 <sup>a</sup>	1/6	1,29 <sup>b</sup>
Isopropanol	1,35 <sup>c</sup>	60 min.	1,23 <sup>b</sup>	1/8	1,13 <sup>b</sup>

\*Médias com mesma letra numa mesma coluna não são significativamente diferentes (< 5%).

Na análise das médias globais (Tabela 4.32), pelo teste Tukey, para o tipo de solvente, constatou-se que os três tipos de solventes diferem entre si, sendo a acetona o melhor solvente por apresentar maior média global. Como já mencionado, esse fato ocorre porque nas moléculas de acetona, as quais são compostas de átomos com diferentes eletronegatividades, os átomos com menor eletronegatividade ficam com cargas parciais positivas, e os átomos com maior eletronegatividade ficam com cargas parciais negativas. O resultado disso é que ocorre então uma polarização das ligações, o que aumenta o momento dipolar, que por sua vez refletirá na maneira como a molécula irá interagir. Assim, como a acetona tem maior momento dipolar (veja Tabela 4.26), esta por sua vez terá uma cadeia carbônica ao seu redor com maior carga positiva, a qual será mais apolar quando comparado com o etanol e com isopropanol.

Avaliando as médias globais do tempo de extração, constatou-se que não há diferença significativa em nível de 5% entre os tempos de 15 e 30 minutos. Esse fato, contradiz as teorias sobre os processos de extração (COULSON *et al.* 1976; SCHWARTZBERG, 1987) as quais afirmam que um maior tempo de contato permite que mais soluto seja extraído, porém, à medida que a extração prossegue a velocidade de extração diminui porque o gradiente de concentração do soluto no solvente diminui, enquanto que a viscosidade do solvente aumenta devido à grande quantidade de soluto. Borges (1995) verificou em seus estudos de extração de colesterol da gema desidratada com acetona, que o tempo de contato não exerceu influência significativa sobre o rendimento da extração e isso foi atribuído principalmente à grande área superficial de contato.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

Examinando as médias globais da razão semente/solvente, para as técnicas de extração com ultrassom, constatou-se existir diferenças num nível de 5% entre as três frações estudadas. É notado comportamento antagônico ao previsto pela literatura, a qual diz que a diminuição da razão semente/solvente (ou seja, disponibilizando mais solvente) permite que mais soluto seja extraído, devido ao maior gradiente de concentração entre as fases.

Os resultados de rendimento obtidos para extração com ultrassom são considerados baixo para aplicações industriais. Esses baixos resultados são devido à condição de equilíbrio de extração, o qual foi alcançado numa condição de baixa eficiência, ou seja, a quantidade de soluto que poderia ser dissolvida em uma determinada quantidade de solvente foi limitada pela saturação da solução, que por sua vez é função da temperatura e da pressão. Uma vez que o sistema em questão não é gasoso, pouca ou nenhuma influência a pressão exerce sobre o equilíbrio. Por outro lado, como se trata de um sistema em fase líquida a temperatura exerce efeito mais pronunciado. Esse fato é observado quando se compara os resultados da extração com ultrassom (realizados em 40°C) com os resultados de extração conduzidos no Soxhlet (realizados a 85°C), observou-se que ocorreu o aumento do rendimento.

Li *et al.* (1999) mostraram que tratamentos térmicos e/ou adição de água fervente à matriz sólida podem aumentar o rendimento em extrações. Diante desse fato, o planejamento descrito na Tabela 4.15 foi refeito realizando tratamento térmico nas sementes.

O tratamento térmico consistiu em cozinhar as sementes em água fervente por 40 minutos e, em seguida, secar as mesmas em estufa a 100°C por 24 horas e mantê-las aquecida em 75°C, em estufa, após a secagem.

Na Tabela 4.33, listam-se os resultados obtidos do rendimento de extração utilizando ultrassom, como técnica de extração, e realizados com as sementes pré-tratadas.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.33 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá pré-tratada, usando o ultrassom

Nº. do experimento	Variáveis independentes			Teor de óleo (% m/m)		Média
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (min)	(1)	(2)	
01	Acetona	1/4	15	18,85	19,19	19,0
02	Acetona	1/4	30	19,15	19,62	19,4
03	Acetona	1/4	60	23,08	24,49	23,8
04	Acetona	1/6	15	21,55	21,45	21,5
05	Acetona	1/6	30	19,62	19,59	19,6
06	Acetona	1/6	60	23,41	23,38	23,4
07	Acetona	1/8	15	16,58	21,67	19,1
08	Acetona	1/8	30	20,15	20,48	20,3
09	Acetona	1/8	60	23,74	23,50	23,6
10	Etanol	1/4	15	15,54	14,96	15,3
11	Etanol	1/4	30	16,43	16,14	16,3
12	Etanol	1/4	60	16,47	16,70	16,6
13	Etanol	1/6	15	15,33	15,72	14,5
14	Etanol	1/6	30	17,37	17,14	17,3
15	Etanol	1/6	60	19,46	19,55	19,5
16	Etanol	1/8	15	12,04	15,09	13,6
17	Etanol	1/8	30	14,32	14,40	14,4
18	Etanol	1/8	60	18,27	18,36	18,3
19	Isopropanol	1/4	15	11,55	11,67	11,6
20	Isopropanol	1/4	30	13,48	13,28	13,4
21	Isopropanol	1/4	60	14,96	15,30	15,1
22	Isopropanol	1/6	15	14,50	14,17	14,3
23	Isopropanol	1/6	30	13,16	13,46	13,3
24	Isopropanol	1/6	60	15,25	14,80	15,0
25	Isopropanol	1/8	15	13,65	11,77	12,7
26	Isopropanol	1/8	30	17,76	18,02	17,9
27	Isopropanol	1/8	60	19,52	19,68	19,6

Observou-se na Tabela 4.33 que o teor de óleo de extração aumentou significativamente para todas as condições. Em média, o aumento do teor de óleo foi de 13,7; 15 e 12 vezes para os solventes: acetona, etanol e isopropanol, respectivamente. Esses aumentos expressivos foram possíveis, pois o pré-tratamento causou expansão e quebra das estruturas celulares que compõem a semente de maracujá, tornando-as mais permeáveis ao solvente que, por sua vez, estabelece nova condição de equilíbrio termodinâmico de extração, na qual mais soluto é dissolvido no solvente e, com a soma desses efeitos, ocorreu o aumento do rendimento de extração. Martínez *et al.* (2008) relatam aumento de rendimento de 12 vezes



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

para extração do óleo de semente de nozes com a utilização do cozimento como pré-tratamento.

São apresentados, na Tabela 4.34, os resultados da análise de variância, para o teor de óleo da extração do óleo das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de extração no ultrassom.

Tabela 4.34 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	123,5	2	61,8	80,2	<0,0001
Razão semente/solvente (R)	12,0	2	6,02	7,81	0,0021
Solvente (S)	389,4	2	194,7	252,7	<0,0001
(T)*(R)	19,2	4	4,81	6,25	0,0011
(T)*(S)	9,50	4	2,37	3,08	0,0326
(R)*(S)	39,2	4	9,81	12,7	<0,0001
(T)*(S)*(R)	22,7	8	2,84	3,69	0,0050
Erro	20,8	27	0,770	-	-
Total	636,5	53	-	-	-

Considerando o teste F ao nível de 5%, foram encontradas diferenças significativas para os fatores: tempo de extração, razão semente/solvente, tipo de solvente e ainda entre as interações de segunda ordem: tempo de extração e razão semente/solvente, tempo de extração e solvente e razão semente/solvente e solvente. Constatou-se, ainda, interação de terceira ordem como sendo significativa.

Após constatar que existe diferença significativa entre tratamentos, por meio do teste F, agora é de interesse avaliar a magnitude dessas diferenças utilizando um teste de comparação múltipla. Neste trabalho foi usado o teste Tukey. Apresentam-se na Tabela 4.35 as médias dos grupos (tempo, razão semente/solvente e tipo de solvente), avaliadas pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas de letras iguais não diferem significativamente entre si numa mesma coluna.

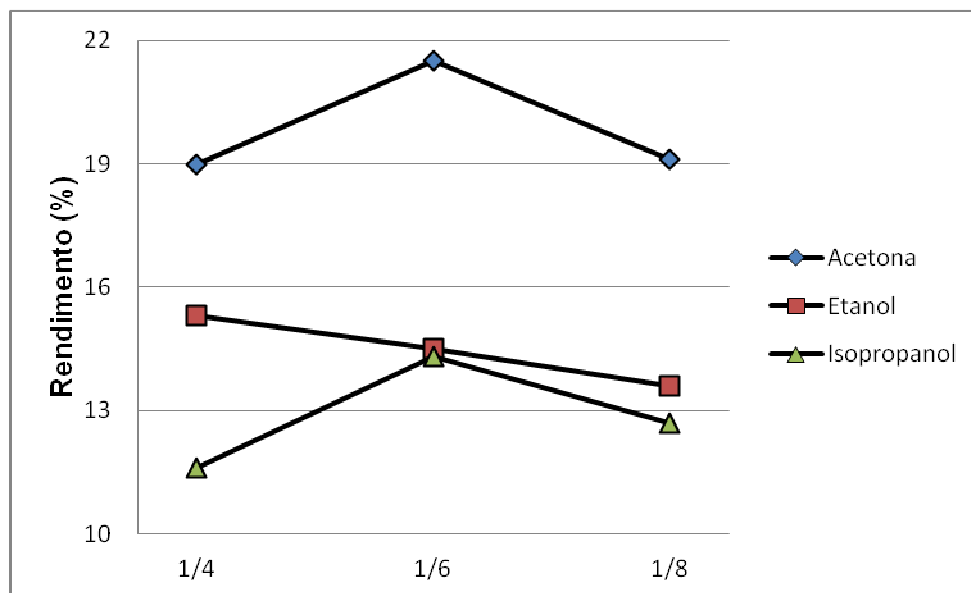
## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.35 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com ultrassom

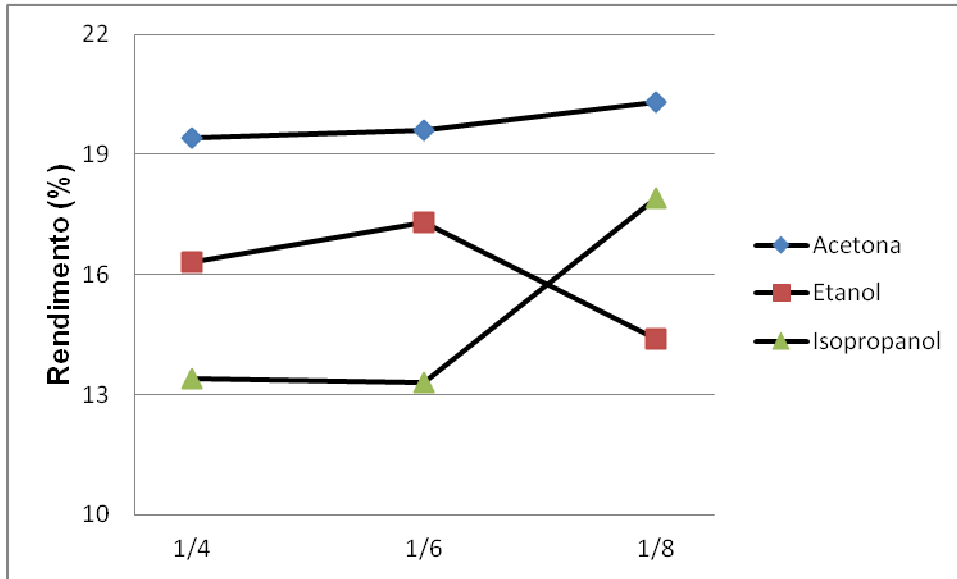
Solvente		Tempo de extração		Razão semente/solvente	
Acetona	21,1 <sup>a</sup>	15 min.	15,8 <sup>a</sup>	1/4	16,7 <sup>a</sup>
Etanol	16,3 <sup>b</sup>	30 min.	16,9 <sup>b</sup>	1/6	17,7 <sup>a</sup>
Isopropanol	14,8 <sup>c</sup>	60 min.	19,4 <sup>c</sup>	1/8	17,7 <sup>a</sup>

Médias com mesma letra numa mesma coluna não são significativamente diferentes (< 5%).

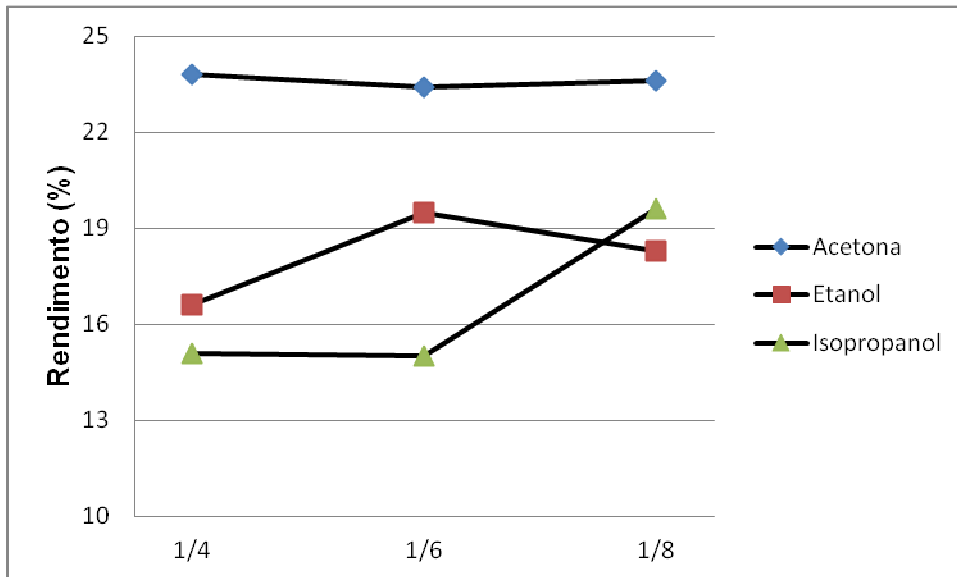
Como foi constatada que houve interação de terceira ordem, a melhor condição experimental saiu da análise das médias para esta interação. A Figura 4.13 ilustra essas interações.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13 - Gráfico de interação de terceira ordem para o tempo de extração de: (a) 15 minutos; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos

Tendo como base a Figura 4.13 (a), que relaciona a interação de terceira ordem apresentada na Tabela 4.36, no tempo de extração de 15 minutos verificou-se que, ao empregar acetona como solvente de extração, as médias para tal são superiores as médias dos demais solventes para todas as condições. Constatou-se que o teor de óleo de extração iniciou-se em 19% - para razão soluto/solvente de 1/4 – em seguida, cresce até 21,5% – para razão soluto/solvente de 1/6 – e decresce para 19,1% – para razão soluto/solvente de 1/8. Comportamento análogo foi verificado para o isopropanol, porém as médias de teor de óleo foram inferiores às médias da acetona e do etanol. Já o solvente etanol apresentou um

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

comportamento decrescente para as médias de extração. Desta forma, a melhor média de teor de óleo foi constatada na condição de extração: 15 minutos, acetona como solvente de extração e razão semente/solvente de 1/4.

Agora, tendo como base a Figura 4.13 (b), que relaciona a interação de terceira ordem apresentada na Tabela 4.36, verificou-se no tempo de extração de 30 minutos, e ao empregar acetona como solvente de extração que a mesma foi o solvente que mais extraiu óleo, por apresentar as maiores médias de teor de óleo de extração. A medida que mais solvente (acetona) foi sendo disponibilizado, constatou-se que existiu aumento no teor de óleo de extração. Ao analisar o comportamento do etanol como solvente de extração, verificou-se que existiu aumento do teor de óleo na condição de razão soluto/solvente de 1/4 para condição de razão semente/solvente 1/6 e, ainda, que houve diminuição no teor de óleo para condição de razão semente/solvente de 1/8 e que a média dessa condição foi menor do que as duas outras já citadas. Já o isopropanol como solvente de extração quase não apresentou diferença significativa nas condições de razões semente/solvente de 1/4 e 1/6. Por outro lado, existiu aumento significativo no teor de óleo na condição de razão semente/solvente de 1/8 e que, nesta condição de razão, semente/solvente de 1/8 o isopropanol como solvente apresentou média de teor de óleo de extração superior a mesma condição, porém empregando etanol. Nesse sentido, a condição experimental que propiciou maior teor de óleo foi: 30 minutos, acetona e razão semente/solvente de 1/8.

Observando a Figura 4.13 (c), que relaciona a interação de terceira ordem apresentada na Tabela 3.36, no tempo de extração de 60 minutos e ao empregar acetona como solvente de extração esta novamente foi superior aos demais solventes, sendo essa média superior a 23% em todas as condições. Ao empregar o etanol como solvente, foi verificado que, na condição de razão semente/solvente de 1/4 para 1/6, houve aumento de rendimento de extração, seguido de diminuição para a condição de razão semente/solvente de 1/8. Já o isopropanol, como solvente de extração, nas diferentes condições de razão semente/solvente – 1/4, 1/6 e 1/8 – apresentou teor de óleo médio de 15,1; 15 e 19,6% de média de teor de óleo, respectivamente. Observa-se na Figura 4.13 (c), ainda, que na razão semente/solvente de 1/8 o isopropanol é melhor solvente que o etanol. Assim, verifica-se que, para esta situação, a melhor condição de extração é: 60 minutos, razão semente/solvente de 1/4 e acetona. De acordo com Moraes *et al.* (2009) o aumento do tempo de sonificação provoca aumento da temperaturas do meio extrator, o que favorece os procedimentos de extração.

Fazendo comparação entre as Figuras 4.13 (a), (b) e (c) pode-se afirmar que a maior média de teor de óleo (23,8%) é obtida na seguinte condição experimental: acetona, 60

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

minutos de extração e razão semente/solvente de 1/4. Este resultado é o mesmo apresentado pela Tabela 4.35.

Com intuito de avaliar o teor de óleo de extração de óleo com o solvente convencional – hexano – foi realizado o planejamento descrito na Tabela 4.17. Os resultados de teor de óleo são apresentados na Tabela 4.36.

Tabela 4.36 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá usando o ultrassom

Nº. do experimento	Variáveis independentes			teor de óleo (% m/m)		Média
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (min)	(1)	(2)	
01	Hexano	1/4	15	17,74	17,21	17,5
02	Hexano	1/4	30	17,31	17,76	17,5
03	Hexano	1/4	60	16,75	17,01	16,9
04	Hexano	1/6	15	16,31	20,10	18,2
05	Hexano	1/6	30	20,05	19,10	19,6
06	Hexano	1/6	60	17,44	17,97	17,7
07	Hexano	1/8	15	15,64	19,01	17,3
08	Hexano	1/8	30	18,63	20,45	19,5
09	Hexano	1/8	60	22,43	19,97	21,2

Comparando os resultados da Tabela 4.36 com os resultados da Tabela 4.33, verificou-se em algumas condições experimentais que o hexano acabou sendo pior solvente, quando comparados com aqueles sugeridos pela filosofia da química verde empregados neste trabalho. A análise de variância é apresentada na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando ultrassom

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	4,65	2	2,32	1,06	0,386
Razão semente/solvente (R)	11,9	2	5,93	2,07	0,120
(T)*(R)	13,0	4	3,24	1,48	0,287
Erro	19,8	9	2,19	-	-
Total	42,3	17	-	-	-

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

A análise de variância, apresentada na Tabela 4.37, permite afirmar que tanto o tempo de extração (T) quanto razão semente/solvente (R), bem como a interação T\*R não são significativos quando se emprega a hexano como solvente de extração, nos ensaios de extração no ultrassom. Desta maneira, qualquer condição experimental pode ser estabelecida e é evidente que se deve optar pela condição com menores custos e consumo de energia. Nesse sentido, fica estabelecido que ao aplicar hexano como solvente de extração nos ensaios com ultrassom, deve utilizar o tempo de 15 minutos e razão soluto/solvente de 1/4.

Comparando a melhor condição de extração estabelecida pela Tabela 4.34 e pela Figura 4.13 (Acetona, 60 minutos e a razão soluto solvente de 1/4) com a melhor condição de operação estabelecida pelas Tabelas 4.36 e 4.37 (Hexano, 60 minutos e a razão soluto solvente de 1/4), verificou-se que, para a primeira condição citada, o teor de óleo médio foi de 23,8%, enquanto que para a segunda condição a média foi de 17,5%. Dessa forma, constatou-se que o hexano pode ser substituído por acetona em extrações empregando o ultrassom. Segundo Moraes *et al.* (2009) a aplicação de ondas sônicas promovem a extração do analito da matriz de modo mais eficiente, devido a atuação dessas sobre as moléculas orgânicas, o que quebra a ligação do analito com as moléculas orgânicas.

Cho *et al.* (2006) extraíram resveratrol das uvas usando ultrassom. Os autores empregaram frequência sônica de 47 kHz e etanol-água (80:20%, v/v) como solvente e, nessas condições, relatam recuperação de 438 µg/g de matéria seca, durante sonificação de 3 minutos.

Stanisavljevic *et al.* (2007) realizaram a extração do óleo presente na semente de tabaco, usando ultrassom. Os experimentos foram realizados empregando hexano e éter de petróleo. As razões soluto/solvente foram de 1:3, 1:5 e 1:10 e os tempos de extração foram de 2,5; 5, 10, 20, 40 e 60 minutos. A frequência sonora foi de 40 kHz. Os teores de óleo obtidos estiveram na faixa de 18,86 a 24,03% para o hexano e na faixa de 18,19 a 23,08% para o éter de petróleo.

Rodrigues *et al.* (2008) extraíram compostos fenólicos da casca do coco usando a tecnologia ultrassônica. Os autores avaliaram os efeitos da temperatura, razão de solução, pH e tempo de extração, usando a metodologia de superfície de resposta. A frequência de ultrassom empregada foi de 25 kHz. Para a melhor condição experimental os autores relatam rendimento de 22,44 mg de compostos fenólicos por grama de casca de coco.

Cravotto *et al.* (2008) empregaram diversas frequências sonoras (19, 25, 40 e 300 kHz) para extrair óleo das sementes de soja e de algas. Os autores empregaram hexano como solvente de extração, tempos de extração de 0,5, 1, 4 e 8 horas e diferentes razões

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

semente/solvente. Para as diversas condições estudadas os autores relatam teor de óleo percentual entre 6,4 a 17,9%. Esses autores fizeram também a comparação da extração com ultrassom com a extração convencional e relatam melhoras, em relação à técnica clássica, no teor de óleo de extração em até 25,9%.

Jadhav *et al.* (2009), no estudo sobre a extração da essência de baunilha, comparou as metodologias de extração com soxhlet e com ultrassom. Nessa técnica, os autores empregaram a frequência de 22,4 kHz, o que forneceu um total de energia dissipada no total de 34W. Neste trabalho, foram usados os solventes: hexano, clorofórmio, acetonitrila, acetona, metanol e etanol, e os autores concluíram que o rendimento de extração aumentou com o aumento da polaridade dos solventes, assim como na extração com soxhlet.

Chua *et al.* (2009) extraíram fosfolipídios da fibra de palma. Nesse estudo foi empregado frequência de 24 kHz. Foi empregada uma mistura de solvente clorofórmio/metanol (2:1). Os autores enfatizam ainda a importância da quantidade de solvente disponível nos ensaios de extração de fosfolipídios, no trabalho é mencionado estudo com razão sólido/solvente de 1/3, 1/4 e 1/5. A condição ótima de extração obtida pelos pesquisadores foi razão soluto/solvente de 1/4 e em 10 minutos de sonificação.

Sun *et al.* (2011) extraíram carotenoides da casca de fruta cítrica (*Citrus succosa* Hort e *Citrus succosa* Blanco). Os solventes empregados foram diclorometano, metanol, hexano, acetato de etila e etanol. A frequência do ultrassom esteve na faixa de 21-25 kHz. As razões sólido/solvente empregadas foram de 1:30, 2:30, 3:30, 4:30 e 5:30. Os tempos de extração foram de 20 a 120 minutos, espaçados em 20 minutos. Os autores conduziram os testes em -5 até 45°C, espaçados em 10°C. Os ensaios também foram realizados em extração com Soxhlet. Os autores observaram que o melhor solvente foi o diclorometano e o pior foi o etanol para a extração clássica. Por outro lado, esse comportamento inverteu ao empregar a extração com ultrassom e os autores afirmam que este comportamento é devido à degradação da molécula de trans- $\beta$ -caroteno. Já o melhor rendimento em relação ao etanol é atribuído às propriedades físicas do solvente (tensão superficial, viscosidade e pressão de vapor). No que diz respeito aos efeitos da concentração soluto/solvente, os autores observaram aumento no rendimento de extração de 1:30 para 3:30 e diminuição nos testes conduzidos em 5:30. Esse fato é justificado pelos autores pelo motivo de que a concentração do solvente não foi alta o suficiente para permitir a transferência de massa da matriz sólida para o solvente. Já avaliando a influência do tempo de extração na extração com ultrassom, os autores constataram que houve aumento significativo com o prolongamento do tempo de extração de 20 para 120 minutos. Por outro lado, nos testes conduzidos em Soxhlet o aumento do rendimento devido

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

ao prolongamento do tempo não foi observado e esse comportamento antagônico é explicado pelos autores devido pela condição de equilíbrio termodinâmico.

### 4.4.5 Extração do óleo da semente do maracujá com *shaker*

Apresenta-se na Tabela 4.38 o rendimento obtido em cada condição experimental, realizada em duplicata, bem como a média do teor de óleo.

Tabela 4.38 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e *shaker*

Nº. do experimento	Variáveis independentes			Teor de óleo (% m/m)		Média
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo	(1)	(2)	
01	Acetona	1/4	8	3,38	3,57	3,48
02	Acetona	1/4	16	2,56	2,47	2,52
03	Acetona	1/4	24	2,72	2,46	2,59
04	Acetona	1/6	8	1,82	2,69	2,26
05	Acetona	1/6	16	1,56	2,15	1,86
06	Acetona	1/6	24	1,54	1,93	1,74
07	Acetona	1/8	8	1,31	1,91	1,61
08	Acetona	1/8	16	1,47	2,16	1,82
09	Acetona	1/8	24	1,34	1,98	1,66
10	Etanol	1/4	8	1,13	0,88	1,01
11	Etanol	1/4	16	1,29	1,18	1,24
12	Etanol	1/4	24	0,74	0,55	0,65
13	Etanol	1/6	8	1,02	1,12	1,07
14	Etanol	1/6	16	0,98	1,00	0,99
15	Etanol	1/6	24	0,89	0,86	0,88
16	Etanol	1/8	8	0,85	0,66	0,76
17	Etanol	1/8	16	1,00	1,21	1,11
18	Etanol	1/8	24	0,95	0,93	0,94
19	Isopropanol	1/4	8	1,85	1,75	1,80
20	Isopropanol	1/4	16	2,16	2,49	2,33
21	Isopropanol	1/4	24	1,93	1,95	1,94
22	Isopropanol	1/6	8	1,52	1,36	1,44
23	Isopropanol	1/6	16	1,40	1,57	1,49
24	Isopropanol	1/6	24	1,46	1,39	1,43
25	Isopropanol	1/8	8	2,78	2,72	2,75
26	Isopropanol	1/8	16	1,16	1,15	1,16
27	Isopropanol	1/8	24	1,41	1,14	1,28



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

São apresentados, na Tabela 4.39, os resultados da análise de variância, para o teor de óleo da extração do óleo das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de extração com solvente e *shaker*.

Tabela 4.39 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e *shaker*

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	1,0536	2	0,52682	9,26	0,0009
Razão semente/solvente (R)	2,9111	2	1,4556	25,6	<0,0001
Solvente (S)	13,523	2	6,7618	118,8	<0,0001
(T)*(R)	0,17779	4	0,044447	0,78	0,5473
(T)*(S)	0,57583	4	0,14396	2,53	0,0637
(R)*(S)	2,5809	4	0,64522	11,34	<0,0001
(T)*(S)*(R)	3,6456	8	0,45571	8,01	<0,0001
Erro	1,5362	27	0,05689	-	-
Total	26,0048	53	-	-	-

Considerando o teste F ao nível de 5%, foram encontradas diferenças significativas para os fatores: tempo, razão semente/solvente e tipo de solvente; para a interação de segunda ordem razão semente/solvente e, ainda, para a interação de terceira ordem: tempo\*solvente\*razão. Dessa forma, a análise de variância foi refeita considerando as variáveis significativas e as interações. Os resultados são apresentados na Tabela 4.40.

Tabela 4.40 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	1,0536	2	0,52682	9,26	0,0009
Razão semente/solvente (R)	2,9111	2	1,4556	25,6	<0,0001
Solvente (S)	13,523	2	6,7618	118,8	<0,0001
(R)*(S)	2,5809	4	0,64522	11,34	<0,0001
(T)*(S)*(R)	4,3999	16	0,27496	4,83	0,0002
Erro	1,5362	27	0,05689	-	-
Total	26,0048	53	-	-	-

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

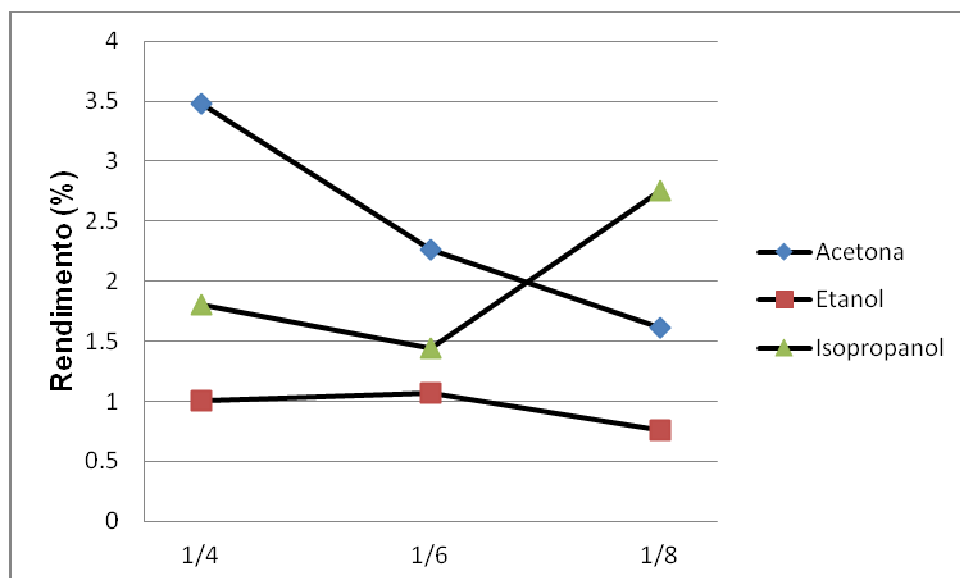
Após constatar que existe diferença significativa entre tratamentos, por meio do teste F, agora foi avaliada a magnitude dessas diferenças utilizando um teste de comparação múltipla. Neste trabalho foi usado o teste Tukey. Apresentam-se na Tabela 4.43 as médias dos grupos (tempo, razão semente/solvente e tipo de solvente), avaliadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Médias seguidas de letras iguais numa mesma coluna, não diferem significativamente entre si.

Tabela 4.41 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com *shaker*

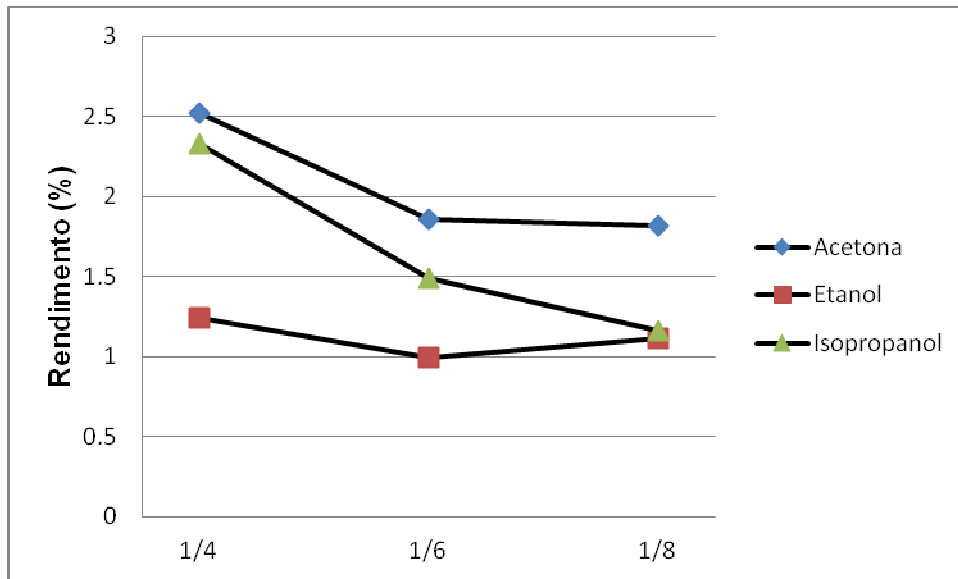
Solvente		Tempo de extração		Razão semente/solvente	
Acetona	2,17 <sup>a</sup>	8 hrs.	1,79 <sup>a</sup>	1/4	1,95 <sup>a</sup>
Etanol	0,958 <sup>b</sup>	16 hrs.	1,61 <sup>a,b</sup>	1/6	1,46 <sup>b</sup>
Isopropanol	1,73 <sup>c</sup>	24 hrs.	1,45 <sup>b</sup>	1/8	1,45 <sup>b</sup>

Médias com mesma letra em uma mesma coluna não são significativamente diferentes (< 5%).

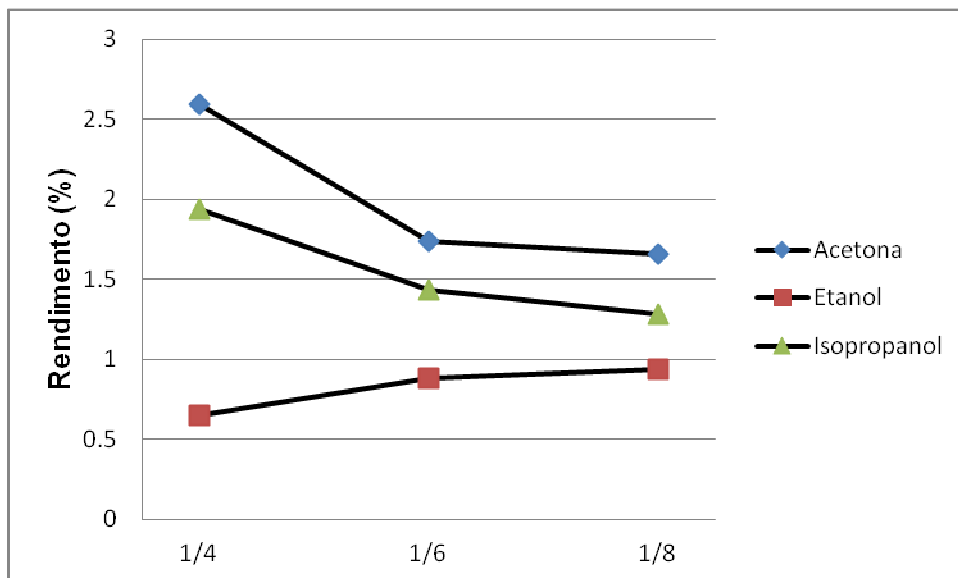
Constatou-se, na Tabela 4.42, a interação de terceira ordem: (T)\*(S)\*(R). A melhor condição experimental saiu da análise das médias para esta interação. A Figura 4.14 ilustra essas interações.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14 - Gráfico de interação de terceira ordem para o tempo de extração de: (a) 8 horas; (b) 16 horas; (c) 24 horas

Na Figura 4.14 (a) está representada interação de terceira ordem para o tempo de extração de 8 horas. Infere-se dela que a acetona, como solvente de extração, tem média de rendimento diminuída, quando comparamos as razões semente/solvente de 1/4, 1/6 e 1/8, respectivamente. Já o isopropanol, como solvente de extração, tem média de teor de óleo diminuída quando comparamos as razões semente/solvente de 1/4 e 1/6, seguida de aumento de teor de óleo ao mudar a razão soluto/solvente de 1/6 para 1/8. Quando é feita comparação na razão semente/solvente de 1/8, a média obtida para rendimento de para o isopropanol é

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

maior que a média de teor de óleo para a acetona. O etanol, como solvente de extração, apresentou média de teor de óleo diminuída, quando alterou a razão semente/solvente de 1/4 para 1/8. Constatou-se ainda que, para o tempo de 8 horas, o etanol é o pior solvente e para o tempo de 8 horas, a melhor condição de extração no shaker – por apresentar a maior média – foi empregando acetona na razão semente/solvente de 1/4.

Observa-se na Figura 4.14 (b), a qual representa interação de terceira ordem para o tempo de extração de 16 horas, que ambos, acetona e isopropanol, como solventes de extração, apresentaram comportamento decrescente em média de rendimento de extração para todas as condições de razão semente/solvente, sendo a acetona melhor solvente de extração que o isopropanol. Já para o etanol, observou-se decréscimo no teor de óleo de extração quando são comparadas as condições de razões semente/solvente de 1/4 e 1/6, seguido de ligeiro aumento, sendo que para a condição de razão de 1/8, os teores de óleo médio para o etanol e isopropanol são próximos. Para o tempo de 16 horas, constatou-se que a melhor condição de extração é usando acetona como solvente de extração e razão semente/solvente de 1/4.

Na Figura 4.14 (c) está representada interação de terceira ordem para o tempo de extração de 24 horas. Constatou-se, para todas as condições que a acetona foi o melhor solvente por apresentar em todas as condições experimentais as maiores médias de teor de óleo de extração. Acetona e isopropanol apresentaram comportamentos semelhantes: na razão semente/solvente de 1/4 foi obtida a maior média de rendimento e as mesmas diminuíram nas razões de 1/6 e 1/8.

Comparando as Figuras 4.14 (a), (b) e (c) constatou-se que a melhor condição experimental, realizando a extração no shaker, foi usando a acetona, na razão soluto/solvente de 1/4 por 8 horas, sendo essa condição coincidente com a apresentada na Tabela 4.43.

Os resultados de teores de óleo obtidos para extração com *shaker* são considerados baixos para aplicações industriais. Esses resultados são semelhantes aos obtidos na extração com ultrassom. Esses baixos valores de teores de óleo são devido à condição de equilíbrio de extração, que foram obtidos em condição de baixa eficiência, ou seja, a quantidade de soluto que poderia ser dissolvida em uma determinada quantidade de solvente foi limitada pela saturação da solução, que por sua vez é função da temperatura e da pressão. Uma vez que o sistema em questão não é gasoso, pouca ou nenhuma influência a pressão exerce sobre o equilíbrio. Por outro lado, como se trata de um sistema em fase líquida a temperatura exerce efeito mais significativo. Isso é confirmado quando se compara os resultados da Tabela 4.40

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

(realizados em 40°C) com os resultados de extração conduzidos no Soxhlet (realizados a 85°C) em foi observado aumento do rendimento.

Diante desse fato, o planejamento descrito na Tabela 4.11 foi refeito, realizando tratamento térmico nas sementes. O tratamento térmico consistiu em cozer as sementes em água fervente por 40 minutos e em seguida, secar as mesmas em estufa a 105°C por 24 horas e mantê-las aquecida em 75°C, em estufa, após a secagem.

Na Tabela 4.42 listam-se os resultados obtidos do teor de óleo de extração utilizando shaker, como técnica de extração, e realizados com as sementes pré-tratadas.

Tabela 4.42 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá, usando solventes e *shaker*

Nº. do experimento	Variáveis independentes			Teor de óleo (% m/m)		Média
	Solvente	Razão de mistura	Tempo	(1)	(2)	
01	Acetona	1/4	8	20,6	20,4	20,5
02	Acetona	1/4	16	18,7	16,0	17,4
03	Acetona	1/4	24	19,3	17,9	18,6
04	Acetona	1/6	8	19,8	18,1	19,0
05	Acetona	1/6	16	16,6	17,0	16,8
06	Acetona	1/6	24	18,0	20,3	19,2
07	Acetona	1/8	8	23,2	20,0	21,6
08	Acetona	1/8	16	18,2	23,8	21,0
09	Acetona	1/8	24	22,2	20,8	21,5
10	Etanol	1/4	8	19,0	17,4	18,2
11	Etanol	1/4	16	14,3	13,0	13,7
12	Etanol	1/4	24	14,0	15,4	14,7
13	Etanol	1/6	8	16,2	16,8	16,5
14	Etanol	1/6	16	17,2	15,2	16,2
15	Etanol	1/6	24	17,3	20,0	18,7
16	Etanol	1/8	8	17,9	18,0	18,0
17	Etanol	1/8	16	16,2	16,6	16,4
18	Etanol	1/8	24	16,7	21,0	18,9
19	Isopropanol	1/4	8	16,2	17,6	16,9
20	Isopropanol	1/4	16	18,4	15,6	17,0
21	Isopropanol	1/4	24	16,8	19,0	17,9
22	Isopropanol	1/6	8	21,2	19,4	20,3
23	Isopropanol	1/6	16	21,1	16,2	18,7
24	Isopropanol	1/6	24	14,8	19,0	16,9
25	Isopropanol	1/8	8	18,7	19,0	18,9
26	Isopropanol	1/8	16	19,7	15,0	17,4
27	Isopropanol	1/8	24	18,4	22,3	20,4

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Observou-se na Tabela 4.43 que o teor de óleo de extração aumentou significativamente para todas as condições estudadas. Em média, o aumento do teor de óleo foi de 10; 18 e 11 vezes para os solventes: acetona, etanol e isopropanol, respectivamente. Esses aumentos expressivos foram possíveis, porque o pré-tratamento causou expansão e quebra das estruturas celulares que compõem a semente de maracujá, tornando-as mais permeáveis ao solvente, que por sua vez estabelece nova condição de equilíbrio termodinâmico de extração, na qual mais soluto é dissolvido no solvente e com a soma desses efeitos, ocorreu o aumento do rendimento de extração.

São apresentados, na Tabela 4.43, os resultados da análise de variância, para o teor de óleo da extração do óleo das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de extração no shaker.

Tabela 4.43 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	20,7	2	10,4	2,78	0,0807
Razão semente/solvente (R)	41,2	2	20,6	5,53	0,0100
Solvente (S)	55,6	2	27,8	7,46	0,0027
(T)*(R)	12,4	4	5,48	0,830	0,5183
(T)*(S)	1,48	4	0,371	0,100	0,9817
(R)*(S)	21,9	4	3,09	1,47	0,2401
(T)*(S)*(R)	39,6	8	4,95	1,33	0,2741
Erro	96,9	27	3,73	-	-
Total	280	53	-	-	-

Considerando o teste F ao nível de 5%, foram encontradas diferenças significativas para os fatores: razão semente/solvente e tipo de solvente. Dessa forma, a análise de variância foi refeita considerando as variáveis significativas (R e S). Foi mantido, para testar a significância, o fator tempo de extração, (T). Os resultados são apresentados na Tabela 4.46.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.44 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	21,89	2	10,93	2,96	0,0619
Razão semente/solvente (R)	37,35	2	19,01	5,14	0,0104
Solvente (S)	51,25	2	24,81	6,71	0,0028
Erro	170,1	46	3,696	-	-
Total	279,5	52	-	-	-

Constatou-se, na Tabela 4.44, que, de fato, o tempo de extração é variável não significativa em 5%. Nesse sentido, a análise de variância foi refeita considerando as variáveis significativas: razão semente/solvente e tipo de solvente. Os resultados são apresentados na Tabela 4.45.

Tabela 4.45 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando solventes e *shaker*

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Razão semente/solvente (R)	38,0	2	19,0	4,76	0,013
Solvente (S)	49,6	2	24,8	6,21	0,004
Erro	191,9	48	3,99	-	-
Total	279,5	52	-	-	-

Apresentam-se na Tabela 4.46 as médias dos grupos (tempo, razão semente/solvente e tipo de solvente), avaliadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.46 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá com *shaker*

Solvente		Tempo de extração		Razão semente/solvente	
Acetona	19,5 <sup>a</sup>	8 hrs	18,9 <sup>a</sup>	1/4	17,2 <sup>a</sup>
Etanol	17,0 <sup>b</sup>	16 hrs	17,4 <sup>a</sup>	1/6	18,3 <sup>a</sup>
Isopropanol	18,3 <sup>a,b</sup>	24 hrs	18,9 <sup>a</sup>	1/8	19,3 <sup>a</sup>

Como não existiu interação entre os fatores, a melhor condição experimental é obtida a partir da Tabela 4.46. Infere-se da Tabela 4.46 que os solventes, acetona e isopropanol, são iguais em 5% de probabilidade e que os solventes isopropanol e etanol também são iguais. Nessas circunstâncias, afirma-se que os solventes, acetona e isopropanol, foram os que apresentaram melhores médias de teores de óleo. No que diz respeito aos tempos de extração empregados conclui-se que os mesmos são iguais em 5% de probabilidade e que, por condições econômicas, empregar-se-á o menor tempo de extração devido aos menores custos operacionais. Resultado análogo é observado ao fator razão semente/solvente que, por questões econômicas, optou-se pela razão 1/4. Assim, a melhor condição operacional para extração do óleo da semente de maracujá no *shaker* é: acetona ou isopropanol como solvente de extração, 8 horas e razão soluto/solvente de 1/4.

Com intuito de avaliar o teor de óleo de extração de óleo com o solvente convencional – hexano – foi realizado o planejamento descrito na Tabela 4.17. Os resultados de rendimento são apresentados na Tabela 4.47 e os resultados de análise variância são apresentados na Tabela 4.48.



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.47 – Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá usando o *shaker*

Nº. do experimento	Variáveis independentes			Teor de óleo (% m/m)		Média
	Solvente	Razão semente/solvente	Tempo (hrs)	(1)	(2)	
01	Hexano	1/4	8	21,6	25,6	23,6
02	Hexano	1/4	16	20,4	26,4	23,4
03	Hexano	1/4	24	18,8	25,6	22,2
04	Hexano	1/6	8	23,4	26,4	24,9
05	Hexano	1/6	16	24,0	24,6	24,3
06	Hexano	1/6	24	23,4	22,8	23,1
07	Hexano	1/8	8	21,4	24,8	23,1
08	Hexano	1/8	16	21,6	26,4	24,0
09	Hexano	1/8	24	21,0	15,0	18,0

Tabela 4.48 – Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá usando *shaker*

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Tempo de extração (T)	30,99	2	15,50	1,56	0,2616
Razão semente/solvente (R)	17,39	2	8,70	0,88	0,4489
(T)*(R)	16,54	4	4,14	0,42	0,7927
Erro	89,28	9	9,92	-	-
Total	154,20	17	-	-	-

Dos resultados apresentados na Tabela 4.48 pode-se afirmar que, na extração do óleo da semente de maracujá em um shaker e com hexano, que nenhum dos fatores estudados foi significativo e 5% de probabilidade. Dessa forma, a melhor condição experimental pode ser tomada como aquela com os menores gastos de energia e solvente. Assim, a condição estabelecida por em razão semente/solvente de 1/4 e tempo de 8 horas é a melhor condição experimental quando a extração é procedida com hexano e, nessa condição, o teor de óleo médio é de 23,6%.

Comparando a melhor condição experimental supracitada com a melhor condição experimental estabelecida com os solventes alternativos verifica-se que a primeira é 17,4% maior quando se emprega acetona, e 22,46% quando se emprega o isopropanol. Assim, nas extrações conduzidas no shaker, o solvente convencional apresentou rendimentos superiores aos solventes não convencionais – acetona e isopropanol.

### 4.4.6 Extração do óleo da semente do maracujá com fluido supercrítico

Para os ensaios de extração, foram estudadas três variáveis (temperatura, pressão e vazão do CO<sub>2</sub> supercrítico), sendo que a temperatura foi estudada em dois níveis (40 e 50°C), a pressão em três níveis (150, 200 e 250bar) e a vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico em 1,5 e 3,0 mL/min. Esses experimentos foram realizados em duplicata. A densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico empregado nos testes de extração deste trabalho é apresentada na Tabela 4.49.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.49 – Propriedades termodinâmicas do CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições experimentais

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Entalpia (J/mol)	Entropia (J/mol.K)	C <sub>v</sub> (J/mol.K)	C <sub>p</sub> (J/mol.K)	Velocidade do som (m/s)
150	40	780,87	25867	147,93	41,689	118,25	424,52
150	50	700,28	27129	151,9	42,221	135,11	360,93
200	40	840,67	25494	145,88	40,923	99,667	509,8
200	50	784,97	26517	149,09	41,08	105,15	457,15
250	40	880,42	25301	144,45	40,66	91,301	573,55
250	50	835,05	26228	147,36	40,682	93,966	526,8

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

A Tabela 4.50 apresenta os resultados de rendimento de extração para as condições estudadas bem como a média dos mesmos.

Tabela 4.50 - Condições experimentais e teor de óleo da extração do óleo da semente de maracujá, usando CO<sub>2</sub> supercrítico

Experimento	Variáveis independentes			Teor de óleo		
	Vazão (mL/min)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	R1	R2	Média
1	1,5	150	40	2,10	2,02	2,05
2	1,5	200	40	3,28	3,55	3,41
3	1,5	250	40	6,83	6,72	6,78
4	1,5	150	50	1,59	1,73	1,66
5	1,5	200	50	4,12	5,00	4,56
6	1,5	250	50	7,50	7,61	7,56
7	3,0	150	40	2,10	3,32	2,71
8	3,0	200	40	10,7	11,7	11,2
9	3,0	250	40	19,0	17,5	18,3
10	3,0	150	50	3,63	2,23	2,93
11	3,0	200	50	17,1	17,0	17,1
12	3,0	250	50	18,9	18,1	18,5

Com os dados experimentais (massa de extrato vs. tempo de extração) foram construídas ainda as curvas de extração do óleo da semente de maracujá. As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam essas curvas de extração de massa extraída acumulada versus tempo de extração.

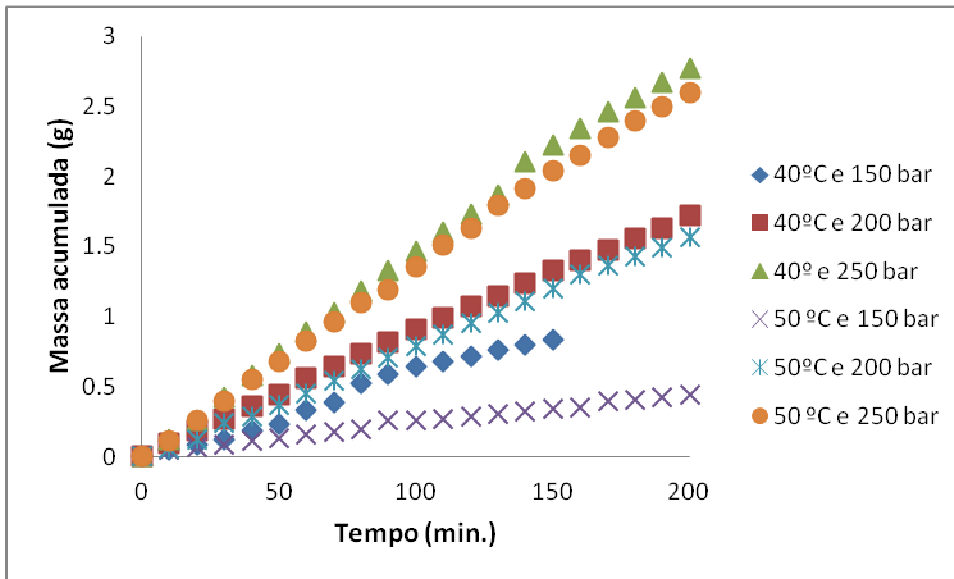


Figura 4.15: Curva de extração obtida na vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico de 3,0 ml/min e diferentes condições de temperatura e pressão

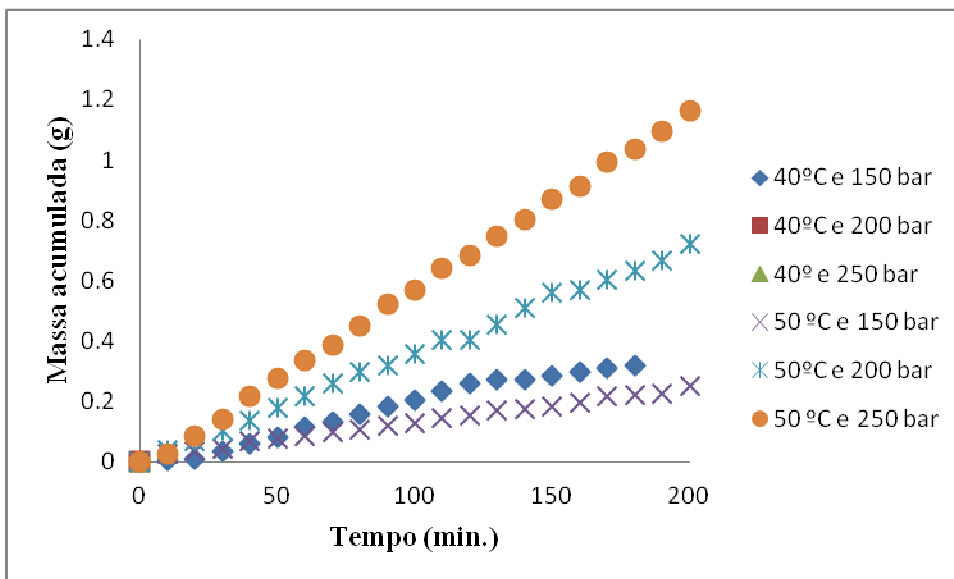


Figura 4.16: Curva de extração obtida na vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico de 1,5 ml/min e diferentes condições de temperatura e pressão

Analisando as Figura 4.15 e 4.16 percebe-se um aumento na solubilização dos compostos na pressão de 250 bar, devido ao aumento da densidade do solvente. Os resultados mostram que a inclinação da reta correspondente à etapa de taxa constante de extração aumenta com o aumento da pressão, isso porque, com o aumento da pressão, o óleo de fácil acesso presente na superfície das partículas é rapidamente extraído e

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

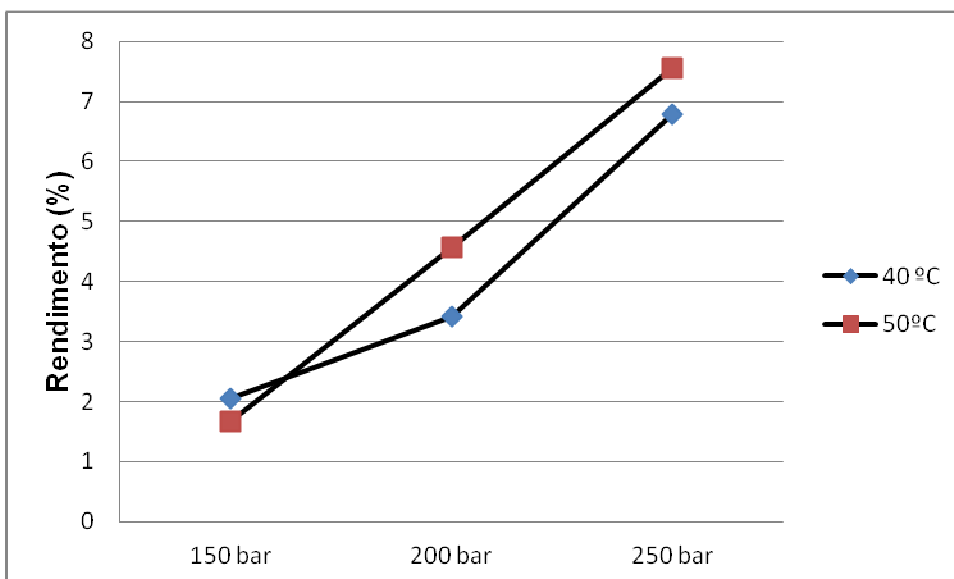
dissolvido na fase fluida, devido ao aumento do poder de solvatação do dióxido de carbono.

São apresentados, na Tabela 4.51, os resultados da análise de variância, para o teor de óleo da extração do óleo das sementes de maracujá, obtidas a partir dos testes de extração com fluido supercrítico.

Tabela 4.51 - Resultados do teste de análise de variância para o teor de óleo como variável de resposta para a extração do óleo da semente de maracujá por extração com fluido supercrítico

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Quadrado médio (MS)	F <sub>0</sub>	p-valor
Vazão (V)	332,05	1	332,05	979,7	< 0,0001
Pressão (P)	447,57	2	223,77	660,2	< 0,0001
Temperatura (T)	10,31	1	10,31	30,4	0,0001
(V)*(P)	127,11	2	63,55	187,5	< 0,0001
(V)*(T)	3,86	1	3,86	11,4	0,0055
(P)*(T)	14,96	2	7,48	22,1	< 0,0001
(V)*(P)*(T)	7,73	2	3,86	11,4	0,0017
Erro	4,07	12	0,339	-	-
Total	947,63	23	-	-	-

Considerando o teste F ao nível de 5%, foram encontradas diferenças significativas para os fatores: vazão (V), pressão (P) e temperatura (T); para as interações de segunda ordem: V\*P, V\*T, P\*T e ainda para a interação de terceira ordem: V\*P\*T. As Figuras 4.17 (a) e (b) apresentam os gráficos de interações de terceira ordem para os testes de extração com fluido supercrítico.



(a)



(b)

Figura 4.17 - Gráfico de interação de terceira ordem para vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico: (a) 1,5 mL/min; (b) 3,0 mL/min

Constatou-se que, na vazão de 1,5 mL/min, na temperatura de 40°C e pressão de 150 bar, o teor de óleo obtido foi superior ao encontrado na temperatura de 50°C. Comportamento antagônico foi constatado nas demais condições experimentais, em que as extrações conduzidas em temperatura maior, o teor de óleo foi maior.

Já para a vazão de 3,0 mL/min observou-se que, nas pressões de 150 e 250 bar e nas temperaturas de 40 e 50°C, os teor de óleo foram similares. Já para pressão de 200 bar e na temperatura de 50°C o teor de óleo foi maior.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Em uma análise para constatar o maior teor de óleo nas condições experimentais estudadas observou-se que o maior rendimento obtido foi obtido para as seguintes condições: 3,0 mL/min, 40°C e 250 bar e 3,0 mL/min, 50°C e 250 bar.

Apresentam-se na Tabela 4.52 as médias dos grupos (vazão, temperatura e pressão), avaliadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Nessa tabela a melhor condição experimental é definida pela seguinte condição experimental: 3,0 mL/min, 50°C e 250 bar.

Tabela 4.52 - Médias globais dos fatores estudados na extração do óleo da semente de maracujá em extração com CO<sub>2</sub> supercrítico

Vazão		Pressão		Temperatura	
1,5 mL min <sup>-1</sup>	4,3 <sup>a</sup>	150 bar	2,34 <sup>a</sup>	40	7,40 <sup>a</sup>
3,0 mL min <sup>-1</sup>	11,8 <sup>b</sup>	200 bar	9,06 <sup>b</sup>	50	8,71 <sup>b</sup>
		250 bar	12,77 <sup>c</sup>		

Médias com mesma letra numa mesma coluna não são significativamente diferentes (< 5%).

A influência da temperatura de operação na extração foi analisada em condições de 40 e 50°C. O poder de solvatação do solvente sofre influência da temperatura mediante dois mecanismos (densidade do solvente e pressão de vapor do soluto). Com o aumento da temperatura ocorre a redução da densidade do solvente, porém aumenta a pressão de vapor do soluto. Estes dois efeitos são contrários e a influência da temperatura na curva de extração é ditada pelo efeito dominante sobre o poder de solvatação do solvente.

De acordo com Freitas *et al.* (2008), destacam que com o aumento da temperatura, as propriedades de transporte (coeficiente de difusão e viscosidade) do solvente são mais favoráveis, facilitando a penetração do solvente nos poros da matriz vegetal para solubilização do óleo. Também temperatura alta aumenta a pressão de vapor do óleo, facilitando a extração pelo solvente. Um aumento na pressão facilita a penetração do solvente nos poros da matriz, propiciando o contato do solvente com os componentes a serem extraídos. Por outro lado um aumento da temperatura a pressão constante promove um decréscimo na densidade.

Freitas *et al.* (2008), investigando a solubilidade de óleo de uva em propano sob pressão de 10 MPa e testando duas temperaturas, 30 e 45 °C, revelam que obteve um



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

aumento de 3,6% sobre o rendimento de óleo com o aumento da temperatura, sendo que a 30 °C obteve um teor de óleo de 10,43%, enquanto que em 45 °C, obteve 10,82%. Porém, não considerou relevante essa diferença.

Segundo Azevedo (2001) e Corso (2008), o efeito do aumento da pressão, à temperatura constante, no aumento da solubilidade, é devido ao fato da capacidade de solubilização dos fluidos supercríticos estarem diretamente relacionada com a densidade. Incrementos na pressão à temperatura constante elevam a densidade do fluido, ocasionando um aumento no poder de solubilização. Na condição de 150 bar, o maior rendimento foi obtido a 50°C, na vazão de CO<sub>2</sub> de 3 mL/min, que apresenta uma densidade de solvente menor se comparada com a densidade na temperatura de 40°C. Assim, acredita-se que o efeito dominante da temperatura para essa pressão tenha sido o aumento da pressão de vapor dos componentes oleosos da matriz sólida. Comportamento idêntico é observado para as extrações conduzidas a 200 e 250 bar.

O efeito da vazão de solvente pode ser observado nas Figuras 4.15 e 4.16, nas quais são apresentadas as curvas de extração obtidas nas vazões de 1,5 g/min e 3,0g/min. Jochmann (2000) sugere que o aumento do teor de óleo, na condição de maior vazão, pode ocorrer pelo aumento da velocidade do solvente, que diminui a espessura do filme externo em torno das partículas, que é uma resistência à transferência de massa, e pelo aumento do gradiente de concentração entre o sólido e o solvente, já que existe uma maior quantidade de solvente percorrendo o extrator por unidade de tempo, o que aumenta a quantidade de extrato na saída do extrator.

Reverchon *et al.* (2000) observaram comportamento semelhante no processo de extração de óleo de sementes de rosa, empregando as seguintes vazões: 1, 2, 4 e 6 g/min, em que o aumento da vazão a inclinação da reta da etapa de taxa constante de extração também aumenta. Os resultados indicam que o aumento da vazão de solvente acarreta um aumento na inclinação da parte inicial da curva de extração, referente à taxa constante de extração. Esse comportamento pode ser influenciado, em parte, pela utilização do tempo estático, que acelera a solubilização dos compostos contribuindo, assim, para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases.

Ozkal *et al.* (2005) extraíram óleo de avelã com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores empregaram temperatura de 40, 50 e 60°C, pressões de 15, 30, 45 e 60 MPa e vazão de CO<sub>2</sub> constante de 2 mL/min. Eles relatam rendimento de extração na faixa de 20 a 33%, sendo o maior rendimento obtido para pressão de 60 MPa e 60°C.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

Liu *et al* (2009) estudaram a extração do óleo da semente de maracujá por CO<sub>2</sub> supercrítico por superfície de resposta. Os autores empregaram temperatura de 47, 50, 55, 60 e 63°C; pressão de 15, 20, 25, 30 e 33 MPa e tempo de extração de 0,36, 1, 3, 5 e 6,36 h. Os autores afirmam que os dados são adequadamente ajustados por um modelo quadrático e que a melhor condição operacional foi predita na temperatura de 56°C, 26 MPa em 4 horas de extração. Para essa condição o rendimento foi de 25,83%.

Han *et al* (2009) extraíram óleo das sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores empregaram pressão de 22, 25 e 28 MPa, temperatura de 308, 313, 323 e 333 K e vazão de CO<sub>2</sub> de 1,31, 0,98 e 3,74 kg/h. Os autores relatam rendimento superior próximos de 27% para pressão de 28 MPa, temperatura de 308 K e vazão de 3,74 kg/h.

Rui *et al.* (2009) estudaram a extração do óleo das sementes de pitaya branca (*Hylocereus undatus*), com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores empregaram pressão de 25MPa, 35°C, por uma hora. Os autores relatam rendimento de 5,54 %.

Doker *et al.* (2010) estudaram a extração do óleo de gergelim com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores estudaram os efeitos da pressão (250, 300 e 350 bar), temperatura (50, 60 e 70°C) e vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico (1, 2 e 3 mL/min). Relatam rendimento de 85% para a condição de 50°C, 350 bar e 2 mL/min, sendo este valor de rendimento relativo a comparação com a extração com Soxhlet com hexano.

Corso *et al* (2010) também estudaram a extração do óleo da semente de gergelim com CO<sub>2</sub> e propano supercrítico. Os autores empregaram temperatura de 313, 323 e 333K, pressões de 19, 22 e 25 MPa para o CO<sub>2</sub>; e, ainda, aplicaram temperatura de 303, 318 e 333K e pressões de 8, 10 e 12 MPa para o n-propano. Para o CO<sub>2</sub>, o maior rendimento obtido foi de 35% para condição de 313K e 19 MPa. Já para o n-propano o rendimento de 34,1% foi alcançado em 333K e 12 MPa.

### 4.4.7 Comportamento de transferência de massa para extração de fluido supercrítico

O comportamento de transferência de massa, durante a extração com fluido supercrítico é determinado por modelos teóricos – Marrone *et al.* (1998); Sovová (1994) – e por modelos cinéticos – Andrich *et al.* (2001); Sankar e Manohar (1994). Os modelos teóricos incluem a solução analítica e numérica das equações que governam a transferência de massa. O modelo cinético proposto por Andrich *et al.* (2001) e, também

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

aplicado, por Ozkal *et al* (2005) é empregado em casos de transferência de massa em regime permanente e é dado por:

$$\frac{dm_e}{dt} = k(m_{s,t} - m_{s,t}^*) \quad \text{Eq. (4.10)}$$

em que,  $m_e$  é a massa total de óleo extraída em gramas no tempo  $t$ ;  $k$  é o coeficiente de transferência de massa em  $s^{-1}$ ;  $m_{s,t}$  é a massa total de óleo não extraída no tempo  $t$ ;  $m_{s,t}^*$  é a massa total de óleo não extraída no tempo  $t$ , se o equilíbrio entre as duas fases foi alcançado.

Assumindo que  $m_{s,t}^*$  é negligenciável, devido ao fato de solvente puro ser continuamente alimentado ao extrator, e  $m_{s,t}$  é igual a diferença entre a massa de óleo presente inicialmente,  $m_{s,0}$ , e a massa de óleo extraído no tempo  $t$ , então a equação 4.10 torna-se:

$$\frac{dm_e}{dt} = km_{s,t} = k(m_{s,0} - m_e) \quad \text{Eq. (4.11)}$$

que após integração, tem-se

$$\ln\left(\frac{m_{s,0}}{m_{s,0} - m_e}\right) = kt \quad \text{Eq. (4.12)}$$

e a inclinação a reta passando pela origem fornece o valor de  $k$ .

Para cada condição de extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico foi assumido que o teor total de óleo presente na amostra extraída era de 26,4%, valor este obtido da extração com hexano no soxhlet. A Tabela 4.53 apresenta os valores dos coeficientes de transferência de massa. Estes valores foram ajustados por regressão linear como descrito em Franco (2006) usando o software VCN.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

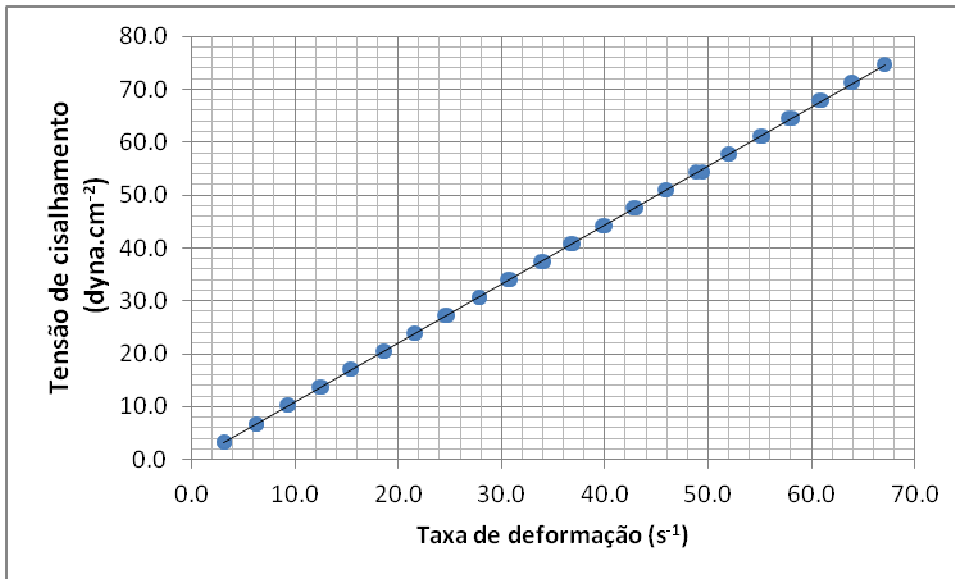
Tabela 4.53 - Coeficiente de transferência de massa para extração de óleo da semente de maracujá com CO<sub>2</sub> supercrítico

Vazão (mL/min)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1,5	150	40	7,98.10 <sup>-5</sup>	0,993
1,5	200	40	2,10.10 <sup>-4</sup>	0,996
1,5	250	40	4,35.10 <sup>-4</sup>	0,995
1,5	150	50	5,43.10 <sup>-6</sup>	0,997
1,5	200	50	1,53.10 <sup>-5</sup>	0,999
1,5	250	50	2,66.10 <sup>-5</sup>	0,999
3,0	150	40	1,26.10 <sup>-5</sup>	0,994
3,0	200	40	4,49.10 <sup>-5</sup>	0,999
3,0	250	40	8,89.10 <sup>-5</sup>	0,990
3,0	150	50	9,37.10 <sup>-6</sup>	0,996
3,0	200	50	4,00.10 <sup>-5</sup>	0,997
3,0	250	50	8,97.10 <sup>-5</sup>	0,989

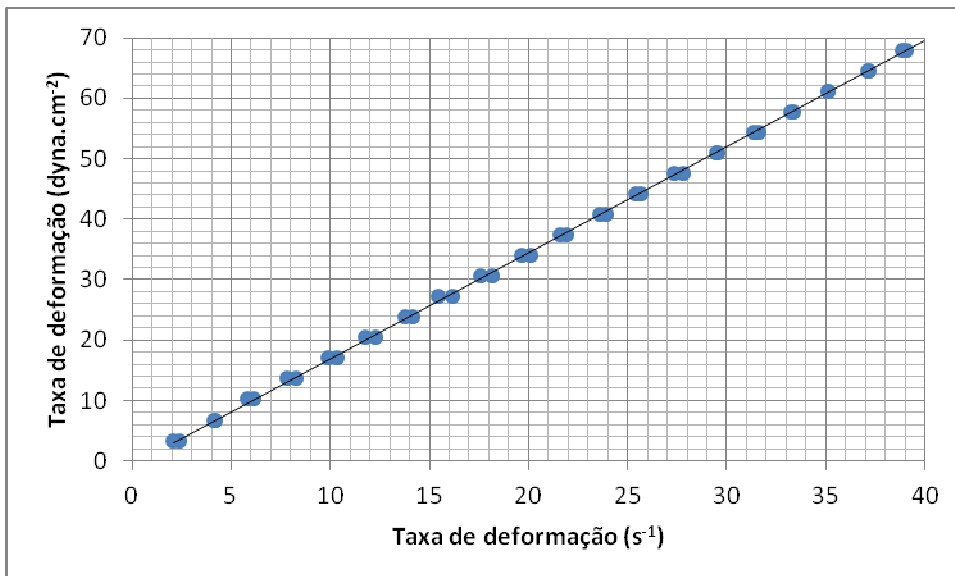
Infere-se da Tabela 4.53 que o modelo cinético descreve de forma satisfatória o comportamento de transferência de massa com valores elevados de R<sup>2</sup>. Infere-se, ainda, o aumento da pressão provocou aumento do coeficiente de transferência de massa.

### 4.4.8 Comportamento de reológico do óleo da semente de maracujá

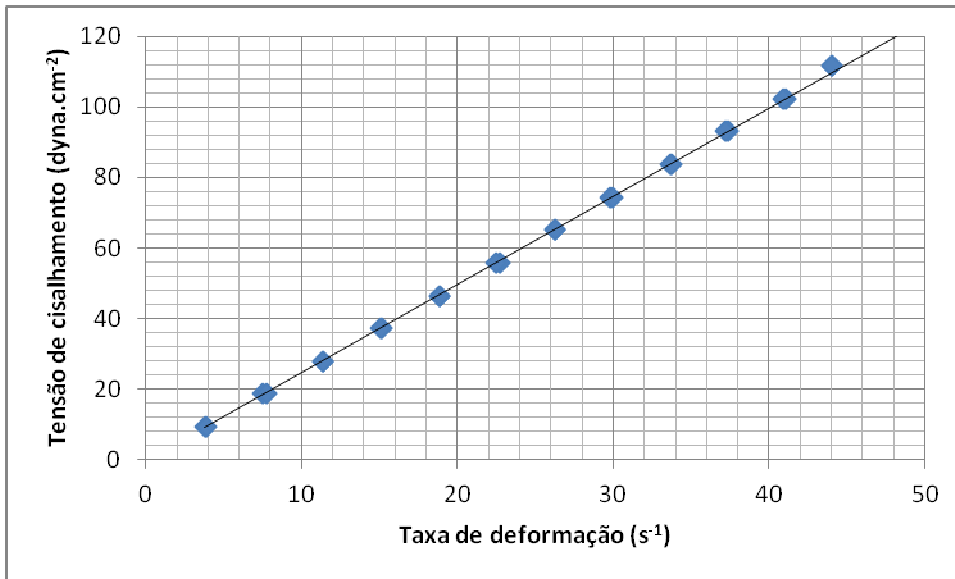
Na Figura 4.18 tem-se o reograma do óleo extraído da semente de maracujá extraído por fluido supercrítico, estudados nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C.



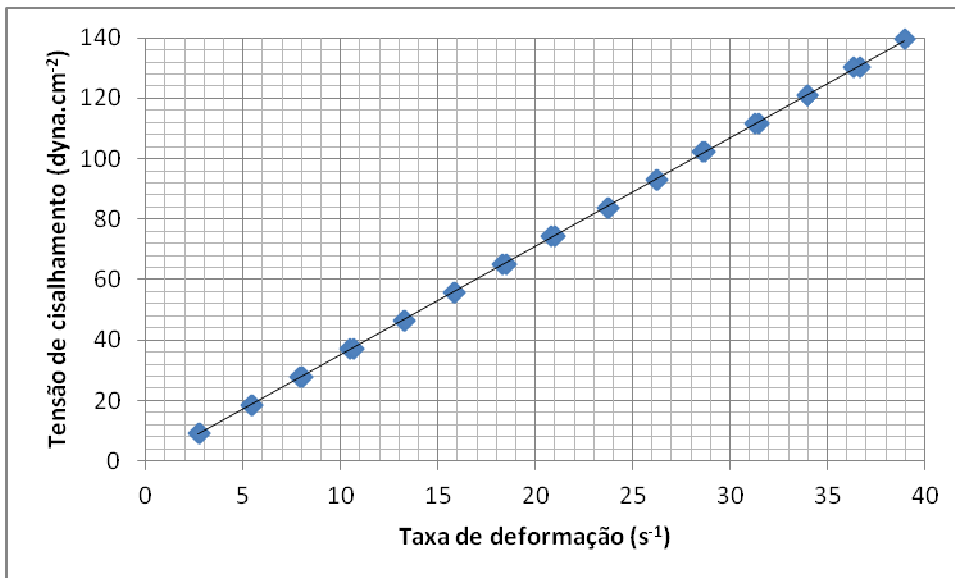
(a)



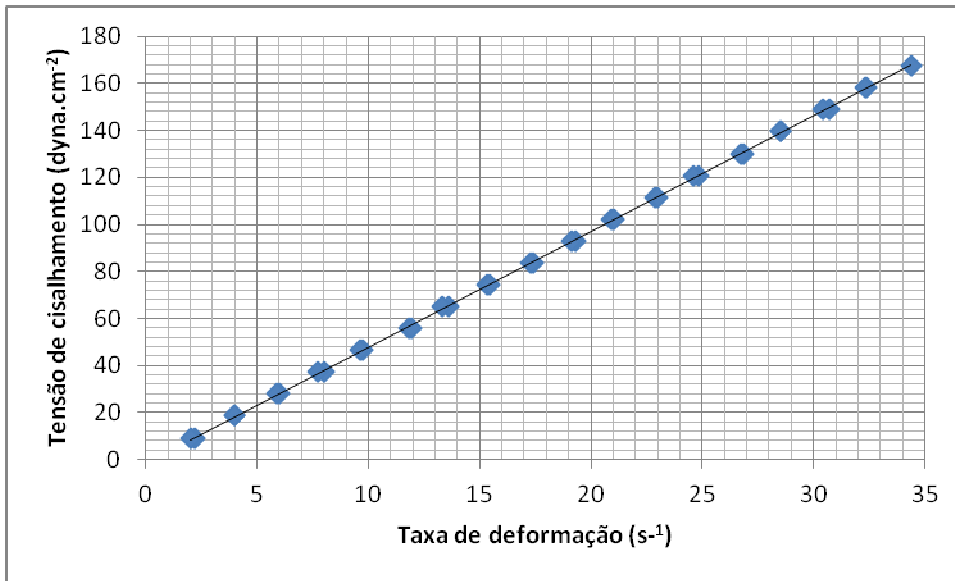
(b)



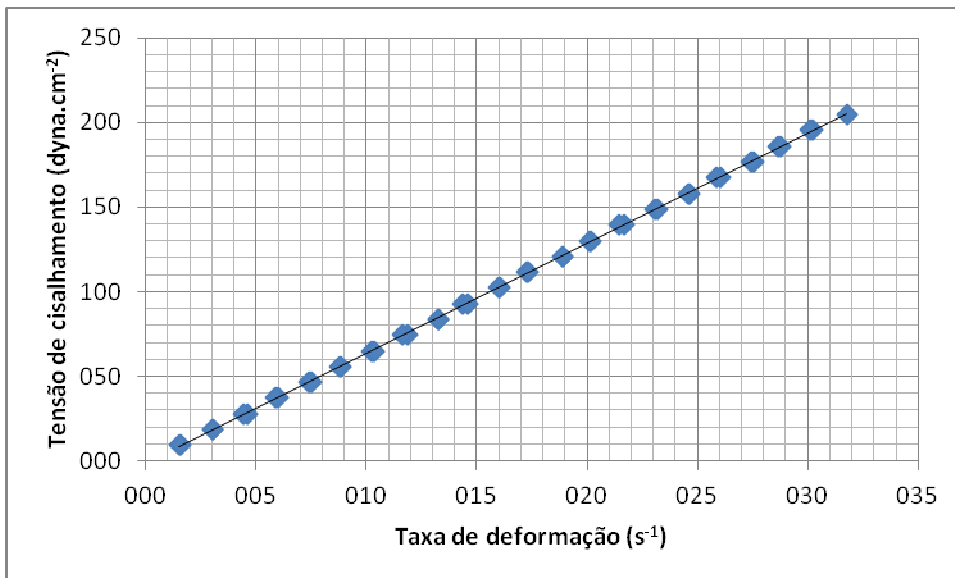
(c)



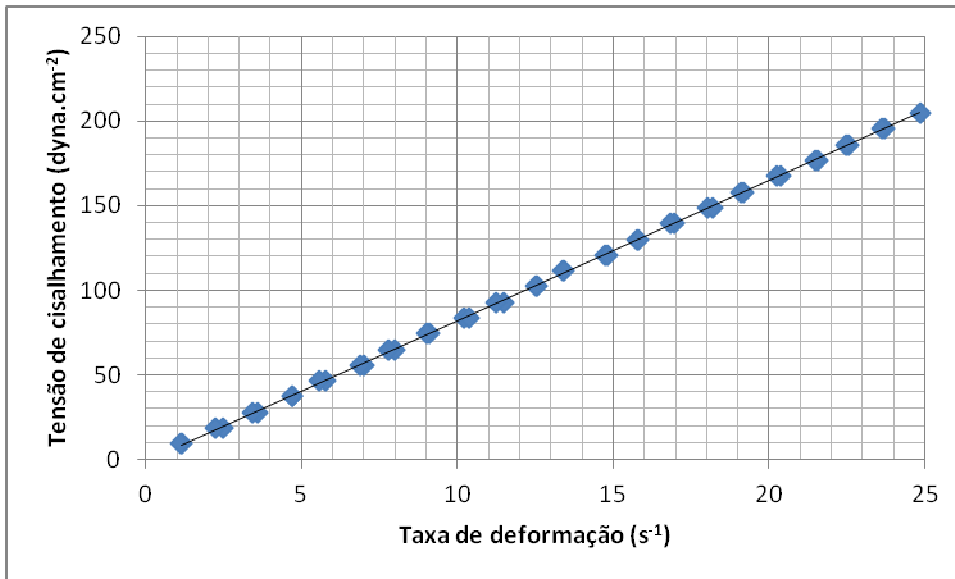
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 4.18 - Reograma do óleo da semente de maracujá extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico nas temperaturas de: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40; (e) 50; (f) 60 e (g)70°C

Diante dos reogramas obtidos, a Lei de Newton da Viscosidade e a Lei da Potência foram avaliadas como possíveis modelos que descrevem o comportamento reológico do óleo da semente de maracujá extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico. Para o ajuste foi empregada a Inferência Bayesiana como descrito em Oliveira *et al.* (2010).

Foi considerado que a resposta ( $Y_i$ : Tensão de Cisalhamento) segue distribuição Normal, isto é,

$$Y_i \sim Normal(\mu(x_i), \sigma_i^2), i = 1, 2, \dots, n$$

em que  $\mu(x_i)$  são os modelos considerados (Eq. 4.7 e Eq. 4.8), respectivamente.

Foram consideradas *a priori* distribuições gama não informativas para todos os parâmetros, isto é,  $a$ ,  $b$  e  $\tau = 1/\sigma_i^2 \sim Gamma(10^3, 10^3)$ . A obtenção das distribuições marginais *a posteriori* para todos os parâmetros foi por meio do pacote BRugs do programa R. Aproximações iniciais frequentistas foram consideradas para  $a$  e  $b$  por meio dos modelos lineares. Para os modelos descritos pelas equações 3.4 e 3.5, respectivamente, foram gerados 10.000 e 300.000 valores em um processo MCMC (*Monte Carlo Markov Chain*), considerando um período de descarte amostral de 1.000 e 10.000 valores iniciais, com saltos de 1 e 50. Assim, as amostras finais contiveram 10.000 e 6.000 valores gerados. A convergência das cadeias foi verificada por meio do pacote CODA do programa R, pelo critério de Heidelberger e Welch (1983).



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Nas Tabelas 4.54 até 4.60 estão apresentados os resultados obtidos para as estimativas Bayesianas de cada modelo proposto, nas diferentes temperaturas estudadas.

Tabela 4.54 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 10°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	$\mu$	0,9001	0,0007863	0,8985	0,9016	-4,583
Eq.(4.8)	K	9,419x10 <sup>-1</sup>	3,128 x10 <sup>-3</sup>	9,358 x10 <sup>-1</sup>	9,482 x10 <sup>-1</sup>	-292,1
	n	1,024	2,530 x10 <sup>-3</sup>	1,019	1,029	

Tabela 4.55 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 20°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	$\mu$	0,5769	0,0009843	0,5750	0,5788	14,99
Eq.(4.8)	K	6,664 x10 <sup>-1</sup>	7,761 x10 <sup>-3</sup>	0,65130	6,820 x10 <sup>-1</sup>	-183,6
	n	1,187	8,807 x10 <sup>-3</sup>	1,169	1,204	

Tabela 4.56 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 30°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	$\mu$	0,4021	0,001174	0,3998	0,4044	28,56
Eq.(4.8)	K	4,885 x10 <sup>-1</sup>	9,874 x10 <sup>-3</sup>	0,46890	5,084 x10 <sup>-1</sup>	-102,4
	n	1,327	1,400 x10 <sup>-2</sup>	1,29900	1,355	

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.57 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 40°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	μ	0,2814	3,712 x10 <sup>-4</sup>	0,2807	0,2821	-22,08
Eq.(4.8)	K	0,33970	1,033 x10 <sup>-2</sup>	0,31960	0,36110	-97,93
	n	1,49700	2,057 x10 <sup>-2</sup>	1,45600	1,53800	

Tabela 4.58 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 50°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	μ	0,2057	0,0003265	0,2050	0,2063	-15,83
Eq.(4.8)	K	0,24230	0,01012	0,22290	0,2628	-98,33
	n	1,65100	0,02752	1,59700	1,7050	

Tabela 4.59 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos reológicos propostos em 60°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	μ	0,1554	0,0001996	0,1550	0,1558	-36,55
Eq.(4.8)	K	0,16740	0,009721	0,14900	0,1872	-93,27
	n	1,82400	0,037080	1,75100	1,8980	

Tabela 4.60 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros dos modelos propostos em 70°C

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	μ	0,1215	1,463 x10 <sup>-4</sup>	0,12120	0,1218	-62,53
Eq.(4.8)	K	0,1049	0,009516	0,08721	0,1248	-66,56
	n	2,0650	0,057770	1,95300	2,1790	

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Comparando as lei de Newton da viscosidade (Eq. 4.7) e a lei da potência (Eq. 4.8) nas Tabelas 4.54 a 4.60, pelo critério de DIC, apresentado no Capítulo 3, constatou-se que há diferença altamente significativa entre os modelos, em todas as temperaturas estudadas, e que a lei da Potência é o modelo que descreve melhor o comportamento reológico do óleo da semente extraído das sementes de maracujá por fluido supercrítico.

As estimativas dos parâmetros  $K$  e  $n$  *a posteriori*, para os modelos das Equações (4.7) e (4.8), são apresentadas na Figura 4.19 para as diferentes temperaturas estudadas.

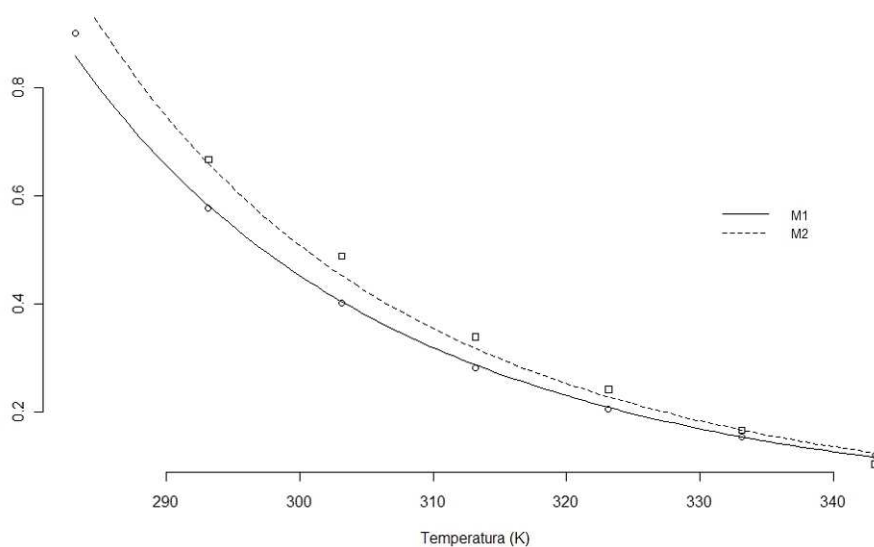


Figura 4.19 - Estimativas dos parâmetros  $K$  e  $n$  *a posteriori*, para os modelos das Equações (4.7) e (4.8).

Constata-se das Tabelas 4.54 a 4.60 que o aumento da temperatura ocasionou diminuição da viscosidade absoluta ( $\mu$ ) e no índice de comportamento ( $K$ ). Constatou-se ainda que o aumento da temperatura ocasionou aumento do índice de consistência ( $n$ ).

Analisando os índices de consistência observou-se que quando em baixas temperaturas, esse índice tem valores próximos a unidade, porém a medida que a temperatura é aumentada ele apresentou valores maiores que a unidade caracterizando fluido dilatante. O fluido dilatante apresenta comportamento de viscosidade aparente crescente com o aumento da taxa de cisalhamento. Em situação de repouso, as partículas estão bem separadas uma das outras. O aumento da taxa de cisalhamento acarreta na aproximação das partículas, resultando no aumento da resistência ao fluxo.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

O efeito da temperatura, sobre os parâmetros  $\mu$  e  $K$  (índice de comportamento) dos modelos, foi verificado mediante um ajuste linear dos parâmetros por meio da equação (3.6), usando regressão linear. O valor de  $R$  (constante universal dos gases) foi considerado 8,314 em unidades do Sistema Internacional. Foram consideradas *a priori* distribuições não informativas para todos os parâmetros, isto é,  $\sim N(0,10^6)$  e  $\sigma^2 \sim \text{Gama}(10^3,10^3)$ . Chutes frequentistas foram considerados para os parâmetros por meio dos modelos lineares. Foram gerados 10.000 valores em um processo MCMC, considerando um período de descarte amostral de 1.000 e valores iniciais, assim a amostra final conteve 9.000 valores. A Tabela 4.61 apresenta esses resultados.

Tabela 4.61 - Estimativas Bayesianas para os parâmetros do modelo de Arrhenius

Modelo	Estimativas Bayesianas					DIC
	Parâmetro	Médias	Desvio-padrão	P <sub>2,5%</sub>	P <sub>97,5%</sub>	
Eq.(4.7)	ln(A <sub>0</sub> )	-11,55	0,2209	-11,99	-11,14	-24,7
	E <sub>a</sub> /R	3227	68,82	3101	3364	
Eq.(4.8)	ln(A <sub>0</sub> )	-11,81	0,6410	-12,93	-10,49	-8,803
	E <sub>a</sub> /R	3340	199,9	2927	3687	

Infere-se dos valores da Tabela 4.62 que para o modelo descrito pela Lei de Newton da viscosidade (Eq. 3.7) tem-se:  $\mu_0 = 9,91 \times 10^{-6}$ , com desvio padrão de  $2,26 \times 10^{-6}$  e  $E_a = -26.831,8$ , com desvio padrão de 572. Já para a lei da potência (Eq. 3.8), tem-se:  $K_0 = 9,79 \times 10^{-6}$ , com desvio padrão de  $1,53 \times 10^{-6}$  e  $E_a = -27.769,9$ , com desvio padrão de 1661,9.

### 4.4.9 Resultados das análises físico-químicas

A Tabela 4.62 apresenta os resultados das análises físico-químicas das amostras de óleo da semente de maracujá obtidas para as melhores condições experimentais. As análises foram realizadas no Laboratório de Águas e Alimentos da Universidade Estadual de Maringá, tendo como base as metodologias da AOAC.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

Tabela 4.62 – Análises físico-químicas do óleo da semente de maracujá

	Ultrassom	Soxhlet	Prensa	Supercrítico
Índice de acidez (mg KOH/g)	11,6	12,27	7,75	2,38
Ácido oleico (% m/m)	5,85	6,17	3,91	n.r.
Índice de saponificação (mg KOH/g)	206,84	205,94	202,82	187,9
Índice de refração (20°C)	1,4766	1,4772	1,4775	1,4657
Índice de peróxido (meq/1000g)	zero	zero	zero	1,25

n.r. não realizada

A legislação brasileira não menciona valores de parâmetro para o óleo extraído das sementes de maracujá. O índice de acidez corresponde à quantidade (em mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de gordura. Se os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras, na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais. O índice de saponificação é a quantidade de KOH expressa em miligramas, que é necessária para saponificar um grama (mil miligramas) de gordura. A reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações. O índice de peróxido determina a concentração de peróxidos liberados pela oxidação dos óleos.

A comparação entre as análises físico-químicas sugere **que** a tecnologia de extração com fluido supercrítico é de qualidade superior às demais estudadas. Esse fato já era esperado, uma vez que uma das vantagens da tecnologia de extração com fluido supercrítico é ausência de solventes.

## 5 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram estudadas técnicas convencionais e não convencionais para extração do óleo das sementes de maracujá. As técnicas convencionais estudadas foram:

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

extração por prensagem e extração em soxhlet e, nesta, usando hexano como solvente. As técnicas não convencionais empregadas foram: extração por fluido supercrítico, extração em shaker e extração por ultrassom. Na primeira técnica de extração não convencional, foi empregado CO<sub>2</sub> como solvente de extração, enquanto que nas demais técnicas não convencionais foram empregadas como solvente acetona, etanol e isopropanol.

Nos ensaios de extração por ultrassom e shaker, com os solventes: acetona, etanol e isopropanol, os testes pré-limares demonstraram ineficiência de extração, com rendimentos muito baixos. Para aumentar o rendimento nesses ensaios de extração, cozimento das sementes foi realizado. Esse pré-tratamento visou quebrar as paredes celulares e facilitar a transferência de massa (no caso, o óleo).

Na extração por soxhlet verificou-se que a extração conduzida com o hexano foi 8,7%, em massa, superior quando comparado com acetona e, ainda, que o rendimento com hexano, em 24 horas, quando comprado com isopropanol foi 10,5% superior. Conclui-se que a extração do óleo da semente de maracujá, quando conduzida em equipamento soxhlet, e empregando hexano como solvente, os rendimentos de extração são superiores quando comparados aos solventes acetona, etanol e isopropanol e dessa forma, não é interessante substituir o hexano por acetona, etanol ou isopropanol.

Na extração por ultrassom foi notado que para algumas condições experimentais, em particular para o solvente acetona, os rendimentos de extração deste solvente foram superiores ao hexano. Dessa forma, pode-se concluir que o hexano pode ser substituído por acetona em extrações empregando o ultrassom.

Nas extrações conduzidas em *shaker*, o solvente convencional apresentou rendimentos superiores aos solventes não convencionais – acetona e isopropanol. E desta forma, não é interessante substituir o hexano por acetona, etanol ou isopropanol.

Nas extrações conduzidas com CO<sub>2</sub> supercrítico foi possível concluir que tanto a vazão quanto a temperatura exerceram influência no rendimento de óleo extraído. Ao comparar os resultados dos rendimentos da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico com a técnica convencional verificou-se que o rendimento da melhor condição experimental da primeira é inferior ao da segunda. Porém, do ponto de vista de qualidade físico-química, o óleo extraído por CO<sub>2</sub> supercrítico é melhor do que o óleo extraído por prensagem, soxhlet e ultrassom.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWUYI, Y. G.. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.40, p. 4681-4715, 2001.

ADAMS, M.M., Estudo de diferentes métodos de extração por ultra-som de pesticidas em latossolo utilizando técnicas cromatográficas, Programa de Pós graduação em química, UFRGS, 2002.

ANDRICH, G., BALZINI, S., ZINNAI, A., DE VITIS, V., SILVESTRI, S., VENTURI, F. & FIORENTINI, R. Supercritical fluid extraction in sunflower seed technology. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 2001,151-157.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONCH, D, C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. *Química Orgânica*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976. 961p.

AMETAJ, B.N., BOBE, G., LU, Y., YOUNG, J.W. AND BEITZ, D.C. Effect of sample preparation, length of time, and sample size on quantification of total lipids from bovine liver. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. v51, 2003, p. 2105-2110.

AQUINO, L.P.; BORGES, S.V.; QUEIROZ, F.; ANTONIASSI, R.; CIRILLO, M. A.; Extraction of oil from pequi fruit (*Caryocar Brasiliense*, Camb.) using several solvents and their mixtures, *Grasas y Aceites*, 62(3), Julio-Septiembre, 2011, p.245-252.

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 17, n. 3, São Paulo, Sept. 2000.

ARYEE, A.N.A. & Simpson, B.K. Comparative studies on the yield and quality of solvent-extracted oil from salmon skin. *Journal of Food Engineering*. 92(3), 2001,p.353-358.

AZEVEDO, A.A.A.; KIECKBUSH, T.G.; TASHIMA, A.K.; MOHAMED, R.S.; MAZZAFERA, P.; VIEIRA DE MELO, S.A.B.; Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.44, 2008, p. 186-192.

AZEVEDO, A. B. A. Extração e fracionamento de gordura de cupuaçu das sementes com fluidos supercríticos. Campinas: Faculdade de Engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

BEST, N.G., COWLES, M.L., VINES, S.K. CODA. *Convergence diagnostics and output analysis software for Gibbs sampler output*. Cambridge, 1995.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Secretária de Segurança e Saúde no Trabalho. Norma Reguladora nº 9 – Riscos Ambientais. Portaria nº 25, de 29.12.94. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 dez. 1994.

BRASIL. Instituto Adolfo Lutz, *Normas Analíticas. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, (1st ed. digital), São Paulo, Brasil, 2008.

BROSSARD-GONZÁLEZ C.O.; FERRARI, R.A, PIGHINELLI; A.L, PARK, K.J.; Evaluación preliminar del etanol anhidro como solvente en la extracción de aceite de semillas de jatrofa (*Jatropha curcas* L.) *Grasas y Aceites* 61 (3), Julio-Septiembre, 2010, p. 295-302, 2010.

Cho, Y., Hong, J., Chun, H., Lee, S., Min, H., Ultrasonication-assisted extraction of resveratrol from grapes. *J. Food Eng.* 77, 2006, p.725–730.

CHUA, S.C.; TAN, C.P.; MIRHOSSEINI, H.; LAI, O.M.; LONG, K.; BAHARIN, B.S.. Optimization of ultrasound extraction condition of phospholipids from palm-pressed fiber. *Journal of Food Engineering*, v. 92, 2009, p.403-409.

CORSO, M.P. Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesamun indicum* L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado.



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

COULSON, J. *et al.* Coulson & Richardsons *Chemical Engineering*. 6.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1976.

CRAVOTTO G, BOFFA L, MANTEGNA S, PEREGO P, AVOGADRO M, CINTAS P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrason. Sonochem.*, 2007,15: 898-902.

DÖKER O., SALGIN U., YILDIZ N., AYDOĐMUS M., ÇALIMLI A. Extraction of sesame seed oil using supercritical CO<sub>2</sub> and mathematical modeling. *J. Food. Eng.*, 2010, 97: 360-366.

FERNANDES, J.B.; *et al.* Extrações de óleos de sementes de citros e suas atividades sobre a formiga cortadeira *Atta sexdens* e seu fungo simbiote. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, mar.2002, p. 1091-1095.

FIORI, L. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling; *The Journal of Supercritical Fluids*; v.43, 2007, p. 43-54.

FRANCO, N.B. *Cálculo Numérico*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

FREITAS, S.P.; LAGO, R.C.A.; Equilibrium data for the extraction of coffee and Sunflower oils with ethanol. *Brazilian Journal of Food Technology*, 10, 2007, p. 220-224.

FREITAS, L.S. Desenvolvimentos de processos de extração do óleo das sementes de uva e caracterização dos compostos extraídos. 2007 (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química – Porto Alegre – RS – Brasil.

FREITAS, L. S.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Extraction of Grape Seed Oil Using Compressed Carbon Dioxide and Propane:

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

Extraction Yields and Characterization of Free Glycerol Compounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. v. 56, 2008, p. 2558–2564.

GALLEGOS-INFANTE J.A.; RICO-MARTÍNEZ, R.; GUZMÁN, N.E.R.; GONZÁLEZ-LAREDO, R. F.; CASTRO, F.F. Caracterización de dos variedades de girasol con potencial para la producción de aceite extraídos con hexano e isopropanol. *Grasas y Aceites*, v.54, n.3, 2003.

GEWEKE, J. Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculation of posterior moments (with discussion). In: BERNARDO, J. M.; BERGER, J. O.; DAWID, A. P.; SMITH, A. F. M. (Ed.). *Bayesian Statistics*. 4 ed. Oxford., p.169-193, 1992.

GOMES, P.B.; MATA, V.G.; RODRIGUES, A.E. Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*. v. 41, 2007, p. 50-60.

GUENTHER, E. *The essential oils*. Malabar: Krieger Publication Co., 1972.

HAN, X.; CHENG, L.; ZHANG, R.; BI, J. Extraction of safflower seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Food Engineering*, v. 92, 2009, p. 370-376, 2009.

HEGEL, P.E.; ZABALOY, M.S.; MABE, G.D.B.; PEREDA, S.; Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures; *The Journal of Supercritical Fluids*; v.42, p. 318-324.

HEIDELBERGER, P., WELCH, P. Simulation run length control in the presence of an initial transient. *Operations Research*, 31, 1983, p.1109-1144.

HIERRO, M.T.G. *Temas Avanzados de Análisis Químicas*. Edinford S.A.: Madrid, 1994.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

IIIÉS, V.; DAOOD, H.G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L. *Journal of Supercritical Fluids*, v.17, 2000, p.177-186.

IIIÉS, V.; SZALAI, O; THEN, M.; DAOOD, H.G.; PERNECZKI, S. *Journal of Supercritical Fluids*, v.10, 1997, p.209-218.

JADHAV, D.; PARAG, B N.; GOGATE, R.; RATHODIN, V.K.; Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. *Journal of Food Engineering*, 93, 2009, p.421-42.

KNOWLES, D.E.; RICHTER, B.E.; WYGANT, M.B.; NIXON, L.; ANDERSEN, M.R. Supercritical Fluid. Chromatography: A New Technique for AOAC. *Journal of Association of Analytical Chemistry*, v.71, n.3, 1988, p.451-457.

KOBORI, C.N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos extraídos das sementes de laranja e maracujá como aproveitamento de resíduos industriais. In: *Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 8, Curitiba: PUC, set. 2003.

KORN, M. ; DE ANDRADE, M. V. A. S. ; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. *Analytica, Brasil*, v. 2, n. 3, 2003, p. 34-39.

LANÇAS, F. M. ; RISSATO, S. R. ; GALHIANE, M. S. Supercritical Fluid Extraction of Flumetralin from Tobacco Samples. *Supercritical Fluid Methods and Protocols*. J Willians And P Clifford Humana Press, Londres, v. 13, 2000, p. 75-81.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C.;. “Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química verde e a sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Revista Química Nova*, v. 26, n. 1, 2003, p.123-129.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCIA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, London, v. 369, n. 1/2, 1998, p. 1-10.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

LUQUE GARCIA, J.L.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; Ultrasound: a powerfull tool for leaching. *Trends in Analytical Chemestry*, v. 22 ,2003, p.41-47.

MANI, S; JAYA, S; VADIVAMBAL, R. Optimization of solvent extraction of moringa (*Moringa oleifera*) seed kernel oil using response surface methodology. *Bioproducts Processing*, 85, 2007, p.328-335.2007.

MARTINEZ, J., PEREZ, J., MORENO, E., RAMOS-CORMENZANA, A. Incidencia del efecto antimicrobiano del alpechín en su posible aprovechamiento, *Grasas y Aceites*, 37 (4), 1986, p. 215–223.

LIU, S.; YANG, F.; ZHANG, C.; JI, H.; HONG, P.; DENG, D. Optimization of process parameters for supercritical carbon dioxide extraction of Passiflora seed oil by response surface methodology. *Journal of Supercritical Fluids*, 48, 2009, p. 9-14.

MACHADO, J. C. *Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo*. Ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2002.

MASSARANI, G. Alguns Aspectos da Separação Sólido-fluido. In: FREIRE, J.T., GUBULIN, J.C. (ed). *Tópicos Especiais de Sistemas Particulados*, vol. 2, capítulo 1, São Carlos :UFSCar, 1986.

MAUL, A.A.; WASICKY, R.; BACCHI, E.M. Extração por fluido supercrítico, *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v.5, n.2, 1999, p.185-200.

MARICELA, T.; VINATORU, M.; PANIWNYK, L.; MASON, T.J. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.8, 2001, p.137-142.

MARRONE, C.; POLETTO, M.; REVERCHON, E.; STASSI, A. Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling. *Chem. Eng. Science*, 53, 1998, p.3711-3718.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

MARTÍNEZ, M.L.; MATTEA, M.A.; MAESTRI, D.M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. *Journal of Food Engineering* (2008). Doi: 10.1016/j.foodeng.2008.02.026

MASSARANI, G. Tópicos especiais de sistemas particulados. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, v.2, 1986.

MATOS, J.E.X.; SILVA, F.J.A. VIEIRA, P.B. Solventes para extração do líquido da castanha de caju (LCC) e compatibilidade ambiental. *Revista Tecnologia de Fortaleza*, v. 29, n. 1, jun. 2008, p. 101-109.

MICHIELIN, E. M. Z. Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da oleoresina de cavalinha (*Equisetum arvense*). Florianópolis, 2002. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Departamento de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

MORENO AO.; DORANTES L; GALINDEZ J; GUZMÁN, RL. Effect of different extraction methods on fatty acids, volatile compounds and physical and chemical properties of Avocado (*Persea Americana* Mill.) oil. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2003, p. 2216-2221.

Mulet., A.; Cárcel, J.A.; Sanjuán, N.; Bon, J. New food drying technologies-Use of ultrasound. *Food Science and Technology International*. 9, 2003, p. 215-221.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H. *Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos*. São Paulo: Ed. Manole, 2006.

OZKAL, S.G.; SALGIN, U.; YENER, M.E. Supercritical carbom dioxide extraction of hazelnut oil. *Journal of Food Engineering*, 69, 2005, p. 217-223.

PERRY, R.H. CHILTON, C.H. *Chemical Engineers' Handbook*. 5ª ed. Mc Graw-Hill Book Company, 1984.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

POVH, N. P. Obtenção do óleo essencial de camomila (*Matricaria recutita* L. Rauschert) por diferentes métodos: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Campinas, 2000. 217p. Tese - (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

REDA, S.Y, LEAL, E.S., BATISTA, E.A.C., BARANA, A.C., SCHMITZEL, E., CARNEIRO, P.I.B., Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* [online], vol.25, n.4, 2005, p. 672-676.

E. REVERCHON, G; DELLA PORTA, M.G. FALIVENE. Process parameters and morphology in amoxicillin micro and submicro particles generation by supercritical antisolvent precipitation, *J. Supercrit. Fluids*, 17(3), 2000, p.239-248.

E. REVERCHON, G.;DELLA PORTA, I.; DE ROSA; P. SUBRA, D. LETOURNEUR. Supercritical antisolvent micronization of some biopolymers. *J. Supercrit. Fluids*, 18(3), 2000, p. 239-245.

RIZVI, S.S.H. *Thermodynamic properties of food in dehydration. Engineering Properties of Foods*. Eds. M.A. Rao & Rizvi, S.S.H.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1986.

ROHR, G.E. Analysis of proanthocyanidins. In: *Polyphenols 2000*. Marten S., Treutter D. and Forkmann G. (eds), freising-weihenstephan, 2002, p 60-97.

ROUT, P.K.; NAIK, S.N.; RAO, Y.R; JADEJA, G.; MAHESHWARI, R.C. Extraction and composition of volatiles from *Zanthoxylum rhesta*: Comparison of supercritical CO<sub>2</sub> and traditional processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.42, 2007, p. 334-341.

RUI, H.; AHANG, L.; LI, Z.; PAN, Y. Extraction and characteristics of seed kernel oil from white pitaya. *Journal of Food Engineering*, n.93, 2009, p.482-486.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

RUSSEL, J.B. *Química Geral*. 2a ed. Trad. M.A. Brotto *et al.* São Paulo: Makron Books, 1994. p. 745-757.

SALGIN, U.; DOKER, O.; ÇALIMLI, A.. Extraction of sunflower oil with supercritical CO<sub>2</sub>: Experiments and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.38, 2006, p. 326-331, 2006.

SARGENTI, S. R. ; LANÇAS, F. M. Influence Of The Extraction Mode And Temperature In Supercritical Fluid Extraction Of Brazilian Citrus - Part I - Citrus Sinensis. In: *16th International Symposium on Capillary Chromatography*, Riva del Garda, 1994.

SHREVE, R. N. & BRINK Jr., J. A. *Indústrias de Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1997.

SINGH, J.; BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of food engineering*, v.43,2000, p.75-82.

SOVOVÁ, H.. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub> – I and II Modelling of Extraction Curves. *Chem. Eng. Sci.*, n.49, n° 3, 1994, 409.

SANKAR, U., MANOHAR, B. Supercritical Fluid Carbon Dioxide Technology for Extraction of Spices and other High Value Bio-active Compounds. *Supercritical Fluids Processing and Biomaterials*, 1994, p.155-166.

SCHWARTZBERG, H.G. *Leaching-organic materials*. R.W. Rousseau (Ed.), Handbook of separation process technology, John Wiley and Sons Inc, New York, NY, 1987, p. 540–577.

## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

STAHL, E.; SCHUTZ, E.; MANGOLD, H.K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v. 28, 1980, p. 1153-1157.

STREETER, V. L.; E. B. WYLIE, AND K. W. BEDFORD. Fluid Mechanics. 9 ed. McGraw-Hill, Inc., 1998.

SUN, L.P.; ZHUANG, Y.L. & BAI, X. Effects of boiling and microwaving treatments on nutritional characteristics and antioxidant activities of *Agaricus blazei* Murril. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 2011, p.1209–1215.

TAYLOR, L.T. *Supercritical Fluid Extraction – Techques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Inc.: New York, 1996.

TOMA, M.; VINATORU, M.; PANIWNKYK L.; MASSON, T.J. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonic Sonochemistry*, v.8, 2001, p. 137-142.

THOE, T.B.; ASPINWALLI, D.K.; WISE, M.L.H. Review on ultrasonic machining. *International Journal of Mechanic Tools and Manufacture*, v.38, n.4, 1998, p.239-255.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principle from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.8, 2001, p.303-313.

UNIQUE GROUP. Disponível em: <http://www.unique.ind.br/ultrasom.html>. Acesso: Maio de 2009.

YADAV, G. D.; JADHAV, Y. B. Cascade engineered phase transfer catalysis: a novel concept in green chemistry. *Clean Technologies and Environmental Policy*, New York, v. 6, n. 1, 2003, p. 32-42.

YAMINI, Y.; KHAJEH, M.; GHASEMI, E; MIRZA, M.; JAVIDNIA, K. Comparison of essential oil compositions of *Salvia mirzayanii* obtained by supercritical carbon



## Capítulo 4 - Extração de óleo das sementes de maracujá

---

dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry*, v. 108, 2008, p.341-346. 2008.

WOERFEL, J.B.EXTRACTION. IN: ERICKSON, D.R. *Practical handbook of soybean processing and utilization*. Champainn e St. Louis, AOCS, p. 65-92, 1995.

### **5.1 INTRODUÇÃO**

O presente capítulo descreve um estudo investigatório do uso da pervaporação como um processo alternativo para recuperar os aromas presentes no suco de maracujá. Este estudo foca experimentos relativos à permeação de componentes do aroma do suco de maracujá em membrana polimérica de PEBA 2533, os quais foram realizados no laboratório de Membranas do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Waterloo (Canadá).

Foram investigados os efeitos da temperatura e concentração da corrente de alimentação sobre o fluxo de permeado de cinco componentes presentes no aroma do suco de maracujá: acetato isoamílico, hexanal, 2-fenil etanol, butirato de etila e linalol. Os resultados demonstraram que o aumento da temperatura ocasionou aumento no fluxo do permeado e que a energia de ativação dos componentes do aroma, em geral, são mais sensíveis ao aumento da temperatura.

### **5.2 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **5.2.1 Aspectos gerais dos processos de separação com membranas**

Hoje em dia os processos de separação com membranas desempenham um papel importante na separação de uma gama de produtos industriais, como os da: química fina; os da indústria petroquímica; de processamento de alimentos; do tratamento de águas residuárias e, também, produtos de aplicações e uso medicinais. Dificuldades ou impossibilidades de separação, como a separação de misturas azeotrópicas por destilação, têm desaparecido com os processos de separação com membrana. A Figura 5.1 apresenta as características de diversos processos de separação com membranas.

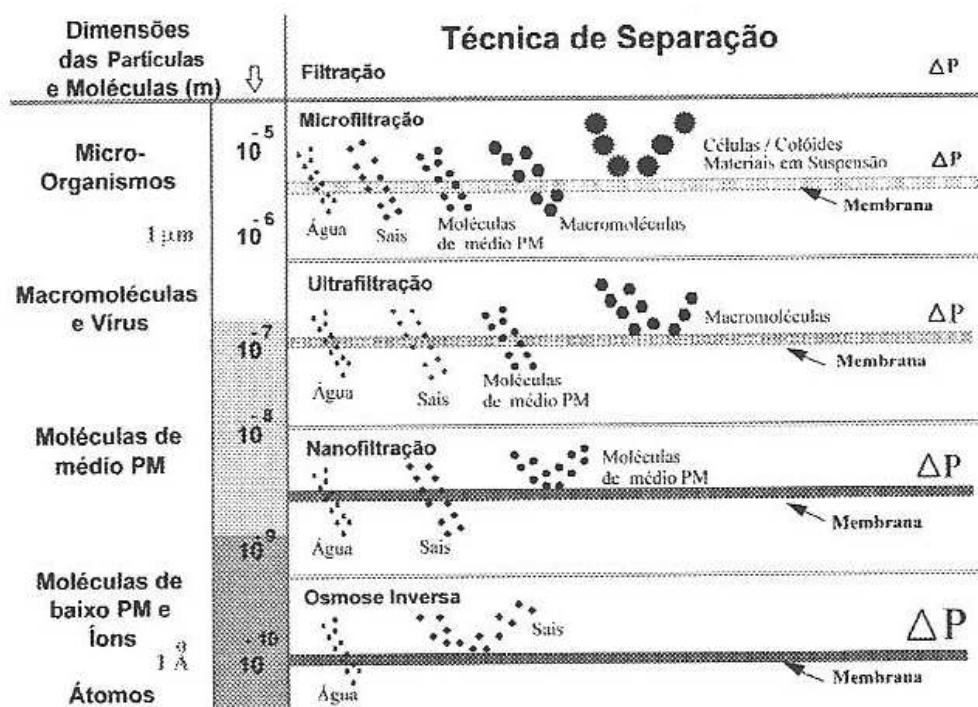


Figura 5.1- Características dos vários processos de separação com membranas

Microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise são tecnologias bem estabelecidas e nenhum avanço maior parece iminente. No entanto, a pervaporação e as separações gasosas são tecnologias relativamente novas e em desenvolvimento (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

### 5.2.2 Breve história da pervaporação e suas aplicações

Originalmente, o processo de pervaporação era chamado de permeação líquida. Em 1917, P.A. Kober foi o primeiro a introduzir o termo “pervaporação”, derivado de “permeação” e “evaporação”, num artigo publicado no *Journal of the American Chemical Society*. Foi ele, Kober, o primeiro a reconhecer a habilidade da técnica em separar misturas líquidas, na corrente de alimentação, em gasosas, na corrente de permeado, sobretudo usando condições moderadas de temperatura e pressão. A característica especial da pervaporação é que a transição de fase existe no processo do líquido (na corrente de alimentação) para vapor (na corrente de permeado).

Nos anos de 1950, Binning e associados da American Oil Company (Amoco) no Texas conduziram a primeira grande pesquisa sobre pervaporação (HO & SIRKAR, 1992). A

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

primeira publicação sobre pervaporação foi de Heisler em 1956, cujo trabalho tratava da separação de mistura de etanol-água usando membranas de celofane.

A motivação para aplicar o processo de pervaporação em indústrias começou quando Loeb e Sourirajan desenvolveram, em 1960, membranas de osmose reversa de acetato de celulose, assimétrica e de alto fluxo.

Conseqüentemente, o processo de pervaporação se tornou um grande competidor de técnicas complicadas e de alto consumo energético, como extração e destilação sob baixa pressão (NEEL, 1991). Isso porque a pervaporação apresenta baixo consumo energético, simplicidade de operação, fluxo de permeado aceitável, alto fator de separação e custos relativamente baixos (HUANG *et al*, 2001). Segundo Cussler (1997) a seletividade de um único estágio de destilação pode ser melhorada significativamente por uma membrana de pervaporação seletiva.

Em 1991, Huang publicou pela Elsevier, *Pervaporation Membrane Separation Process*, o primeiro livro abrangente sobre pervaporação. Hoje em dia, a pervaporação é uma das técnicas promissoras de separação com membrana, o que comprova-se com um grande número de trabalhos que têm sido publicado ao redor do mundo. Esses trabalhos reportam, em grande parte, à desidratação de misturas aquosas, à separação de substâncias orgânicas de soluções aquosas e à separação de misturas orgânicas (Adaptado de: SVANG-ARIYASKUL, 2005).

Em 1982, a pervaporação apareceu com aplicação de sucesso em planta piloto para desidratação da mistura etanol-água proveniente da fermentação de biomassa, em São Paulo, pela companhia Gesellschaft fur Trenntechnik (GFT). Alguns anos depois, mais de 20 plantas com diferentes capacidades (2.000 a 15.000 L/dia) começaram a ser construídas na Europa e nos Estados Unidos (TUSEL e BALLWEG, 1983). Outras companhias, LURGI G.m.b.h. e MITSUI Engineering e Shipbuilding Co. também iniciaram nos negócios da pervaporação sob licença da GFT.

Em 1988, a primeira planta de pervaporação em larga escala foi concluída em Bethenville (França), com a capacidade de produção de 150.000 l/dia de etanol anidro. Uma década depois a pervaporação como técnica para remoção de compostos orgânicos de águas contaminadas começou a ser desenvolvida pela *Membrane Technology and Research*.

### **5.2.3 Fundamentos da Pervaporação**

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

A pervaporação é um processo de separação com membrana que fraciona uma mistura líquida (alimentação) quando esta é colocada em contato com uma membrana densa. A membrana constitui uma barreira entre a alimentação na fase líquida e o permeado na fase vapor, conforme esquematizado na Figura 5.2 (VILANI, 2006).

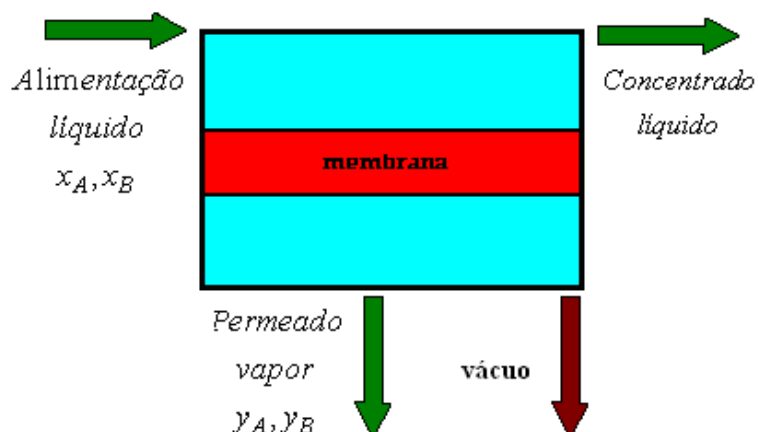


Figura 5.2 - Sistema de pervaporação

Na Figura 5.2  $x_a$  e  $x_b$  são as concentrações dos solutos A e B na corrente de alimentação na fase líquida,  $y_a$  e  $y_b$  são as concentrações dos solutos A e B na corrente de permeado na fase vapor.

Vilani (2006) explica que, devido ao fenômeno da mudança de fase requerido dos solutos líquidos, os quais se difundem através da membrana (“evaporação” seletiva das moléculas líquidas), esse processo é denominado de *pervaporação*.

Svang-Ariyaskul (2005) afirma que o vácuo aplicado no lado da corrente do permeado cria a força motriz no sistema. Já Vilani (2006) assevera que a força motriz, que é aplicada de um lado da membrana, cria o gradiente de potencial químico.

O mecanismo proposto por Binning *et al.* (1961) considera que o transporte dos permeantes ocorre em três etapas sucessivas:

- Sorção seletiva dos componentes da alimentação na camada superficial da membrana;
- Difusão seletiva das moléculas penetrantes através de um filme inchado;
- Dessorção dos componentes no lado permeado.

Pereira *et al.* (2006) revelam que os principais parâmetros envolvidos nas etapas de sorção e difusão são: temperatura, pressão, concentração, massa molar, tamanho e forma da molécula, compatibilidade permeante/polímero e propriedades físico-químicas do polímero.

As duas primeiras etapas, sorção e difusão, determinam as taxas de transporte através

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

da membrana, bem como contribuem para a permeabilidade de um componente. E, segundo Moon (2000), a dessorção é a menos importante, pois os solventes se dessorvem rapidamente.

Feng & Huang (1997) explicam que a etapa de sorção é um fenômeno termodinâmico e relaciona a afinidade de um componente na fase fluida com o material polimérico, por meio do coeficiente de solubilidade. Na etapa de sorção pode ocorrer o fenômeno de inchamento da membrana, em que se gera uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias, facilitando a difusão dos penetrantes e causando, assim, um aumento do fluxo de permeado. Como consequência também desse aumento, tem-se a redução da capacidade seletiva da membrana. Esse fenômeno é denominado plastificação. Devido a esse efeito, o fator de separação não pode ser calculado usando os dados de permeação de componentes puros, por causa dos efeitos de acoplamento, isto é, a modificação das taxas de permeação de um componente da mistura e entre os permeantes e a membrana.

Já a difusão é um fenômeno cinético e está relacionada com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica, sendo estimada pelo coeficiente de difusão. Essa etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada e também das interações permeante-permeante e permeante-membrana.

Vilani (2006) e Moon (2001) afirmam que a etapa de dessorção normalmente não representa uma resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os componentes permeados passem à fase vapor, rapidamente removida. A Figura 5.3 esquematiza as etapas envolvidas no transporte dos permeantes.

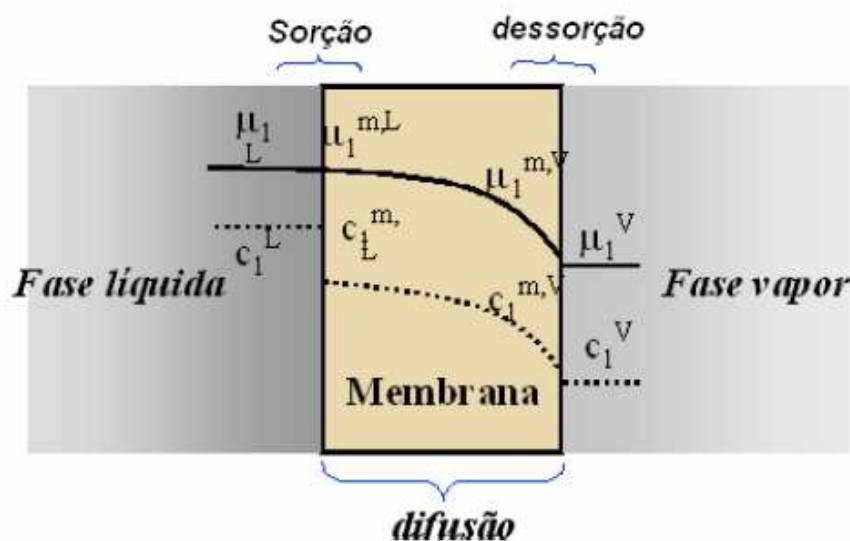


Figura 5.3 - Modelo de sorção-difusão na pervaporação. Fonte: Vilani (2006)

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

---

Segundo a literatura, Pereira, (1995); JI *et al.*, (1995) e Vilani (2006), em geral, a principal resistência ao transporte das espécies em pervaporação é a difusão através da membrana. Entretanto, para solutos que apresentam permeabilidades elevadas e presentes em baixa concentração na solução de alimentação, a resistência à transferência de massa, na camada limite líquida adjacente à membrana, pode contribuir significativamente à resistência global e, em alguns casos, dependendo das condições hidrodinâmicas, pode até mesmo ser a etapa limitante do processo. A resistência na fase líquida é denominada como polarização de concentração. Alguns autores apontam a importância da polarização de concentração na pervaporação para remoção de traço de orgânicos de soluções aquosas.

Para reduzir a resistência ao transporte por difusão através da matriz polimérica da membrana, procura-se reduzir a espessura da membrana. As membranas comerciais de pervaporação são usualmente preparadas na forma de membranas compostas, na qual um filme denso fino, denominado pele, é depositado na superfície de um suporte microporoso, responsável pela estabilidade mecânica. As membranas disponíveis comercialmente possuem espessuras de pele menores do que 20  $\mu\text{m}$ . A resistência ao transporte oferecida pelo suporte poroso da membrana depende da dimensão média de seus poros e da pressão no lado do permeado (VILANI, 2006).

Por simplicidade e conveniência, o gradiente de concentração, ou de pressão parcial, é amplamente adotado como força motriz para a pervaporação. Dessa maneira, os efeitos de não idealidade são representados com expressões semiempíricas, tanto para relacionar a concentração dos permeantes na fase líquida com a concentração na membrana, como para descrever a dependência do fluxo permeado com a concentração. Um segundo enfoque é adotar o potencial químico como força motriz, levando em consideração fatores como o estado termodinâmico do permeante na fase líquida, a interação polímero-penetrante e os efeitos entrópicos (VILANI, 2006).

De acordo com George & Thomas (2001) a diferença de concentração, ou de pressão parcial, pode ser criada aplicando-se vácuo no lado do permeado para manter a pressão de vapor do permeado mais baixa que a pressão parcial do líquido. A pervaporação a vácuo é a mais utilizada nos módulos desse processo, porém outros procedimentos estão disponíveis. A Figura 5.4 representa esquematicamente a pervaporação a vácuo (A), pervaporação com purga de gases inertes (B), pervaporação térmica (C). Outras possibilidades também podem ser encontradas: extração, destilação osmótica, pervaporação com pressão motriz saturada e pervaporação induzida eletricamente.

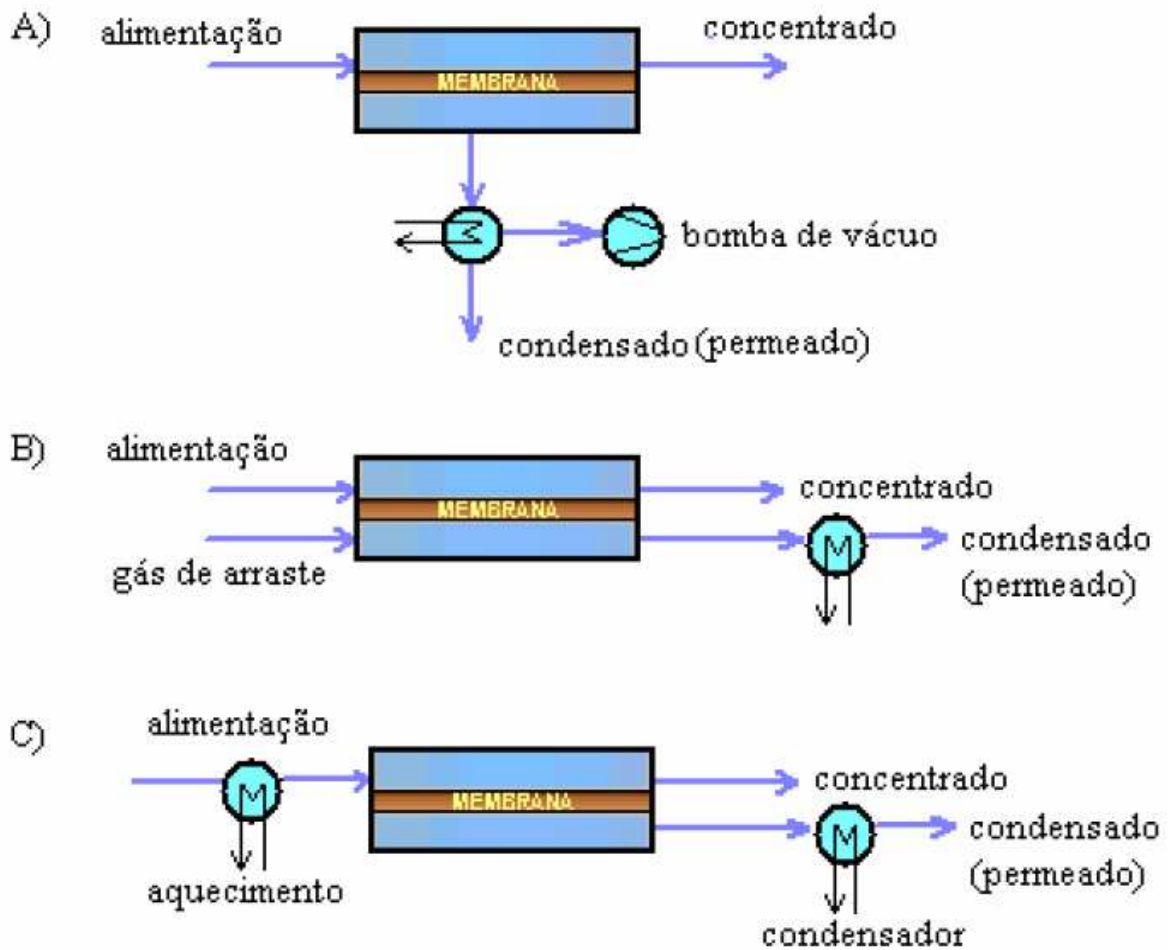


Figura 5.4 - Representação esquemática de alternativas para criar a força motriz na pervaporação; A) sistema a vácuo; B) com gás de arraste; C) por aquecimento. Fonte: Vilani, (2006)

A meta dos processos de separação com membranas, incluindo a separação por pervaporação, é alcançar alto fluxo e alta pureza do produto. A seletividade pode ser determinada pelo fator de separação ( $\alpha$ ), o qual pode ser calculado pela equação 5.1. O maior valor de  $\alpha$  implica em alta seletividade, segundo Svang-Ariyaskul (2005).

$$\alpha = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

em que:

y: é a fração do componente i e j no permeado;

x: é a fração do componente i e j na mistura alimentada;



## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

i: componente preferencialmente permeado;

j: componente não preferencialmente permeado.

Quando o fator de separação,  $\alpha$ , é unitário, nenhuma separação ocorre. A membrana se torna semi-permeada quando  $\alpha$  alcança valores infinitos. O fator de enriquecimento ( $\beta$ ), apresentado na equação 5.2, é uma alternativa para expressar as características de separação.  $\beta$  é conveniente usar apenas quando se trata de soluções de alimentação diluída e  $\beta$  se aproxima de  $\alpha$  quando a seletividade é muito alta. No entanto, o fator de separação,  $\alpha$ , é mais significativo que o fator de enriquecimento,  $\beta$ , sob o ponto físico-químico (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{Eq. (5.2)}$$

Outro parâmetro importante a ser monitorado no processo de pervaporação é o fluxo de permeado (J) que pode ser expresso através do valor da massa de permeado ( $M_p$ ), obtida em estado estacionário por unidade de área de membrana ( $A_m$ ) e de tempo (t), ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), conforme a Equação (5.3) a seguir:

$$J = \frac{M_p}{A_m \cdot t} \quad \text{Eq. (5.3)}$$

O fluxo do permeado e a seletividade do processo são funções da solubilidade e do coeficiente de difusão do permeante na membrana. A seleção do tipo de membrana utilizada na operação é previamente feita de acordo com o tipo de solução-problema a ser separada. Geralmente se utiliza membranas hidrofílicas para remoção de água, a qual se apresenta como subproduto de reações químicas. Para remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas são utilizadas preferencialmente membranas hidrofóbicas. Na Figura 5.5 é apresentado um esquema das áreas de aplicação do processo de pervaporação com relação ao tipo de membrana utilizada, conforme Vilani, (2006).

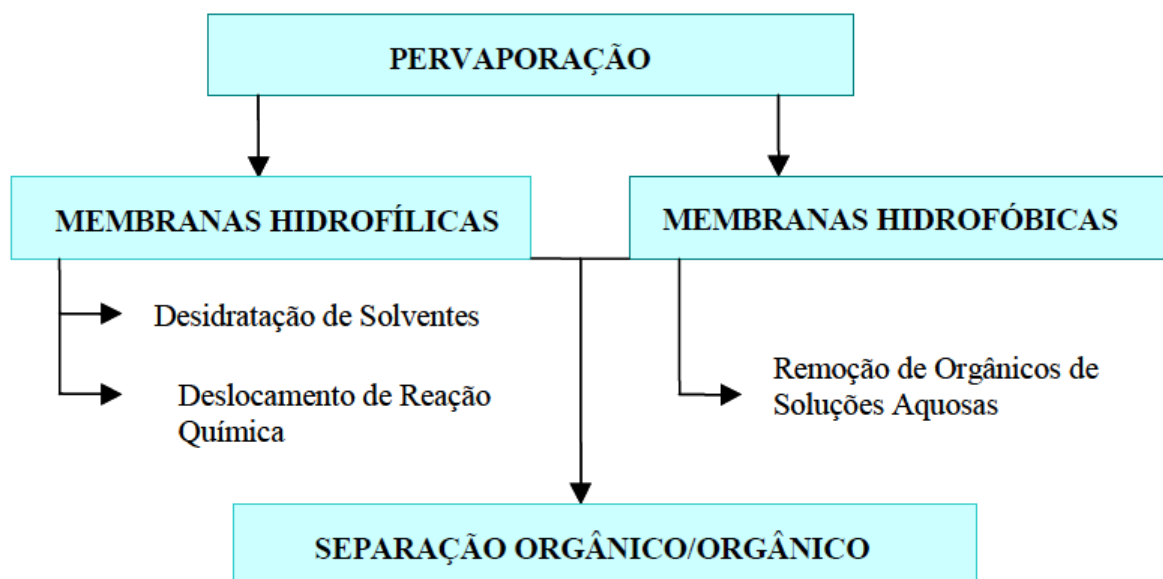


Figura 5.5 - Tipos de membranas utilizadas na pervaporação. Fonte: Vilani (2006)

Ao escolher entre membranas hidrofílicas ou hidrofóbicas, procura-se, de acordo com a separação, fazer uso de menor fluxo a permear através da membrana. Assim, as membranas hidrofílicas são membranas seletivas a água, usadas para separação de água de solventes orgânicos e misturas de solventes, quando a concentração de água é menor que a dos componentes orgânicos, especialmente misturas azeotrópicas como solução de etanol e água. O material mais comum empregado para preparação de uma camada seletiva é álcool polivinil *crosslinked* (JONQUIERES *et al.* 2002; WYNN, 2003). No entanto, poliamidas e polímeros naturais como quitosana e acetato de celulose também são empregados (WYNN, 2003).

As membranas hidrofóbicas (ou organofílicas) são membranas que permeiam preferencialmente componentes orgânicos, são empregadas para remover componentes voláteis de soluções aquosas ou correntes gasosas. A camada seletiva é geralmente feita de siloxano como o polidimetilsiloxano (PDMS) e poliocitilmetil siloxano (POMS) (WYNN, 2003).

Smitha *et al.*, (2004) investigaram diversas aplicações de materiais poliméricos empregados na separação de misturas orgânico/orgânico por pervaporação. A extensa revisão apresentada por esses autores faz alusão aos diferentes materiais utilizados na síntese de membranas, as seletividades, fluxos permeados e temperaturas empregadas na pervaporação. Os autores citaram aproximadamente noventa artigos, envolvendo as separações de mais de quatorze misturas orgânico/orgânico (MeOH/MTBE, EtOH/ETBE, MeOH/ciclohexano, MeOH/tolueno, MeOH/benzeno, tolueno/n-hexano, benzeno/n-octano, benzeno/ciclohexano,

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

etc). Esses autores fizeram referência a mais de trinta tipos de materiais empregados na separação das misturas orgânicas por pervaporação.

No que se refere à morfologia das membranas, estas são divididas em três categorias. A Figura 5.6 ilustra o esquema morfológico das membranas de pervaporação.

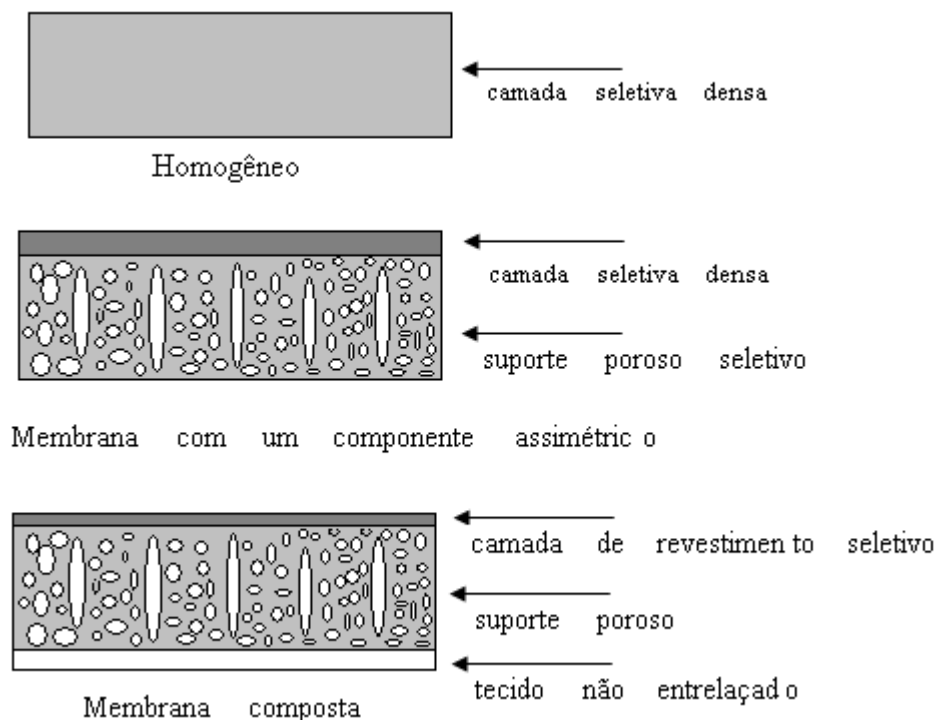


Figura 5.6 - Esquema morfológico de membranas de pervaporação

As membranas homogêneas são de única fase e não porosas. Existe uma camada densa seletiva. Esse tipo de membrana é usado para pesquisas de caracterização das propriedades das membranas. As membranas homogêneas densas não são apropriadas para aplicações industriais devido ao baixo fluxo de permeado que apresentam em razão de serem espessas. Entretanto, as membranas homogêneas tendem a ser espessas suficiente para suportar a diferença de pressão através da membrana (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

As membranas com um componente assimétrico são membranas de duas fases feitas do mesmo material. Membranas assimétricas são compostas de uma camada densa suportada por um suporte poroso. A seletividade depende significativamente da camada densa seletiva. As membranas assimétricas têm maiores fluxos quando comparados com as homogêneas, devido à menor espessura da camada homogênea (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

As membranas compostas consistem de uma camada seletiva densa, um suporte poroso e um tecido não entrelaçado. A seletividade também depende apenas da camada de

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

revestimento seletivo no topo. No entanto, o material usado para a camada densa seletiva é diferente do material do suporte poroso. O tecido não entrelaçado é empregado apenas para aumentar a resistência mecânica. Esse tipo de membrana é o mais utilizado em indústrias devido à alta seletividade, alto fluxo e alta resistência mecânica (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

A pervaporação tem sido utilizada em grande parte para a desidratação de compostos orgânicos provenientes de soluções aquosas, bem como a separação de soluções totalmente orgânicas. Em particular, a recuperação de compostos aromáticos de soluções aquosas diluídas. A Tabela 5.2 ilustra algumas aplicações da pervaporação.

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

Tabela 5.2 - Trabalhos recentes apresentados na literatura sobre pervaporação. Exemplos dos diversos materiais utilizados e suas aplicações na pervaporação de misturas líquidas

Referência	Tipo de membrana	Aplicação na pervaporação
HUANG <i>et al.</i> (2006)	Membranas compostas de zeólitos e PVA	Solução aquosa de etanol
DAS <i>et al.</i> (2006)	Membranas poli(uréia uretano) – poli(metacrilato de metila)	Solução aquosa de fenóis clorados – tratamento de efluentes
PEREIRA <i>et al.</i> (2006)	Poli(dimetil siloxano)	Recuperação de aromas de sucos de fruta
PETERS <i>et al.</i> (2006)	Membranas de fibra oca formada de PVA e suporte cerâmico	Solução aquosa de 1-butanol
LUE e LIAW (2006)	Membranas compostas de poliuretano-zeólito	Misturas de isômeros orto e para-xileno
TU <i>et al.</i> (2006)	Membranas de polietileno enxertadas com acrilamida e 4-estireno sulfonato de sódio	Desidratação de solução aquosa de isopropanol
UPADHYAY e BHAT (2005)	Membrana de poli(acetato de vinila) modificada com cloreto de lítio	Desidratação de solução aquosa de isopropanol
VILLALUENGA <i>et al.</i> (2005)	Acetato de celulose e poli(óxido de 2,6-dimetil 1,4-fenileno)	Mistura de MeOH/MTBE
RIBEIRO (2005)	Poli(dimetil siloxano)	Recuperação de aroma de suco de frutas
DUBEY <i>et al.</i> (2005)	Poli(acetato de vinila)	Benzeno/ciclohexano
PEREIRA <i>et al.</i> (2004)	Membranas de fibra oca com a camada seletiva de terpolímero de etilenopropeno- dieno ou copolímero de (acetato de vinila)	Recuperação de aroma de sucos de fruta
FRAHN <i>et al.</i> (2004)	Poliacrilonitrila modificada	Tolueno/n-heptano

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

---

UPADHYAY e BHAT (2004)	Poli(acetato de vinila) modificado	Mistura de água/isopropanol
YOSHIDA <i>et al.</i> (2004)	Sílica porosa enxertada com poli(acetato de vinila) ou poli(vinil pirrolidona)	Mistura de água/MTBE

---

Fonte: Vilani (2006)

### 5.2.4 Aspectos gerais e regulamentação sobre aromas

Os aromas sempre estiveram ligados à nossa história, porém suas aplicações variaram através dos séculos. Nos primórdios da civilização, quando tinham, por exemplo, a função de verificar se um alimento não estava estragado ou diferenciar plantas nocivas das comestíveis, estavam ligados à sobrevivência. Óleos, incensos e perfumes são descritos por quase todas as antigas civilizações tanto na cosmética quanto para os ritos mágicos ou religiosos. Na perfumaria do início do século XX, as fragrâncias buscavam luxo e sensualidade. Mas com o desenvolvimento tecnológico, com destaque para a área de alimentos, uma nova função tem crescido em importância: aromas que se destinam a melhorar a qualidade sensorial dos alimentos. Grande parte do sabor de um alimento é diretamente influenciada pelo seu aroma e, em meio a uma grande quantidade de opções e novos alimentos surgindo no mercado, são as características diferenciais que vão garantir a aceitação do produto pelo consumidor. E é exatamente sobre este aspecto que desenvolveremos nossa abordagem.

A crescente necessidade de alimento para milhões de pessoas vem dinamizando os setores direta e indiretamente ligados à produção de alimentos, com o objetivo de aumentar sua quantidade no mercado mantendo seus padrões de qualidade e retornando devidamente os lucros para seus produtores. Além da inovação em equipamentos, a indústria alimentícia tem utilizado aditivos em intensidade e frequência cada vez maior, com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar aroma, cor e sabor e modificar ou manter estado físico geral do produto alimentício.

Os aditivos utilizados em alimentos dividem-se em diversas classes. Entre elas, os aromatizantes possuem especial importância por conferirem propriedades organolépticas que caracterizam cada sabor e aroma dos mais diversos produtos.

A maior parte dos alimentos consumidos contém, em sua composição, substâncias aromáticas no seu estado *in natura*, ou outras formadas através da preparação ou cocção do alimento.

A necessidade de se usar aditivos aromatizantes intencionais pode ser justificada afirmando-se que os alimentos devem ser consumidos dentro de uma dieta racional e equilibrada; lembrando sempre que os aromas determinam a aceitação ou não de um alimento.

O uso dos aromas é diferente do uso dos demais aditivos, já que, ao contrário destes, precisam ser notados pelo consumidor, pois são responsáveis pela caracterização do sabor (e odor) do produto a ser ingerido. Seu emprego também está diretamente ligado ao prazer de

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

---

comer e beber, satisfazendo os paladares mais requintados ou contribuindo para a ingestão de alimentos de alto valor nutritivo, porém de sabor não muito atrativo.

O sentido do olfato é estimulado mais pela energia química do que pela energia física. Cheiros são produzidos por misturas extremamente complexas de moléculas odoríferas. O odor é proveniente das substâncias voláteis dos alimentos, sujeitos à fadiga (experimentar diversos perfumes até não distingui-los mais) e à adaptação (exposição prolongada ao mesmo odor até se minimizar sua percepção).

Enquanto mastigamos um alimento, seu aroma característicos é liberado na boca, passando às narinas através da nasofaringe, até o epitélio olfativo. No topo do nariz está o epitélio sensível, alcançado somente por uma pequena fração de ar da respiração. Ele contém células sensíveis dotadas de pêlos, que são terminações dos neurônios olfativos. Há uma curta conexão com o cérebro, através do bulbo olfativo e, a partir dele, numerosas conexões para diferentes zonas do cérebro, que podem explicar o poder do olfato para evocar memórias e estimular emoções.

O cheiro de certos alimentos pode ser o principal argumento para consumi-los (é o caso do café) e as características de um alimento dependem mais do aroma do que só do gosto; ambos constituem o sabor ou *flavor*.

O nariz humano é muito sensível a uma grande variedade de odores extremamente diluídos. A sensibilidade varia com o indivíduo. A interpretação mental de um odor pode ser ilusória e efeitos variáveis são possíveis quando, por exemplo, o  $\beta$ -feniletanol pode dar cheiro de rosa ou pode dar cheiro de poeira. Portanto, saber quando e onde empregar um aromatizante para realçar ou originar uma qualidade no alimento é muito importante. É interessante salientar, também, que o consumidor está condicionado por certos alimentos, de grande consumo/*status*, a definir certas percepções como verdadeiras. É o caso da preferência que têm pelo sabor de alguns alimentos com componentes artificiais em detrimento daqueles exclusivamente naturais, que não teriam o já conhecido sabor.

O sabor de um produto pode, portanto, ser definido como o conjunto de sensações de natureza psicofisiológica decorrentes do contato com os receptores sensoriais do nariz e com as estruturas táteis e os receptores sensoriais da boca.

Os aditivos são normatizados/regulamentados por diversas entidades em todo o mundo. No Brasil, o uso de aditivos foi regulamentado pelo decreto nº 55.871, de 23 de março de 1965, e atualizado pelo decreto nº 63.526 de 4 de março de 1968. A especificação e



## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

utilização dessas substâncias seguem as normas da FAO e da OMS, sendo controladas, no Brasil, pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

Define-se aromatizante ou aroma como a substância ou mistura possuidora de propriedades odoríferas e/ou sápidas, capaz de conferir e/ou intensificar o aroma/sabor dos alimentos. Excluem-se dessa definição os produtos que apresentam apenas sabor doce, ácido ou salgado, e não podem ser consumidos em seu estado natural (ANVISA – Resolução N.º 104 de 14 de maio de 1999).

Segundo a ANVISA, essa classe de aditivos é dividida em:

- **Aromatizantes naturais:** obtidos exclusivamente mediante métodos físicos, microbiológicos ou enzimáticos, a partir de matérias primas aromatizantes/aromas naturais. Entende-se por matérias primas aromatizantes/aromas naturais os produtos de origem animal ou vegetal normalmente utilizados na alimentação humana, que contenham substâncias odoríferas e/ou sápidas, seja em seu estado natural ou após um tratamento adequado (torrefação, cocção, fermentação, enriquecimento enzimático, etc.).
- **Aromatizantes sintéticos:** compostos quimicamente definidos, obtidos por processos químicos. Os aromatizantes/ aromas sintéticos compreendem:
  - *Aromatizantes idênticos aos naturais:* são as substâncias quimicamente definidas obtidas por síntese e aquelas isoladas por processos químicos, a partir de matérias primas de origem animal ou vegetal, que apresentam uma estrutura química idêntica a das substâncias presentes nas referidas matérias primas naturais (processadas ou não);
  - *Aromatizantes artificiais:* são compostos químicos obtidos por síntese, que ainda não tenham sido identificados em produtos de origem animal ou vegetal utilizados por suas propriedades aromáticas, em seu estado primário ou preparados para o consumo humano.
- **Misturas de aromatizantes:** os aromatizantes podem apresentar-se misturados entre si, seja qual for o número de componentes e tipo de aromatizantes. O aromatizante resultante será considerado:
  - *Natural:* quando derivar da mistura de aromatizantes/aromas naturais;
  - *Idêntico ao natural:* quando derivar da mistura de aromatizantes/aromas idênticos aos naturais com ou sem a adição de aromatizantes/aromas naturais;
  - *Artificial:* quando na mistura intervier aromatizante/aroma artificial, com ou sem a participação de aromatizantes naturais ou idênticos aos naturais.

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

- **Aromatizantes/aromas de reação ou de transformação:** são produtos obtidos segundo as boas práticas de fabricação, por aquecimento a temperatura não superior a 180°C, durante um período não superior a quinze minutos (podendo transcorrer períodos mais longos a temperaturas proporcionalmente inferiores). O pH não poderá ser superior a 8. São considerados naturais ou sintéticos de acordo com a natureza de suas matérias-primas e/ou processos de elaboração.
- **Aromatizantes de fumaça:** são preparações concentradas utilizadas para conferir aroma/sabor de defumado aos alimentos.

### 5.2.5 Considerações sobre os aromas presentes no suco de maracujá e sobre a pervaporação como técnica de recuperação de componentes orgânicos

Pesquisas têm demonstrado que os componentes voláteis dos aromas são de grande valia no que diz respeito à determinação do consumo de um dado produto alimentício. Na literatura, mais de 6.000 componentes diferentes já foram identificados. A Tabela 5.3, retirada de Pereira *et al.* (2006), evidencia o número de componentes voláteis já identificados em algumas frutas.

Tabela 5.3 - Número de componentes voláteis de aroma em alguns tipos de frutas

Fruta	Número de componentes voláteis identificados
Maçã	356
Banana	225
Laranja	203
Mamão	262
Maracujá	193
Pêssego	110
Abacaxi	157
Morango	303

Fonte: Pereira *et al.* (2006).

Segundo Venturi Filho (2005), cerca de 300 compostos voláteis já foi identificado em diferentes extratos de maracujá, mas os principais componentes que contribuem para o aroma global desta fruta são o 3-hidroxi-2-butanona, o butirato de etila, o 2-heptanol hexanoato de

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

etila, o linalol, o acetato isoamílico, o (Z)-3-hexenil hexanoato, destacando-se o linalol (caracterizado pela sua contribuição aos aromas floral, citrus e limão) e o alfa-terpineol (aroma floral e lilás). Hui e Chen (2010) apontam o hexanal, acetato de atila e 2-fenil etanol como componentes responsáveis pelo aroma do maracujá. Na Tabela 5.4 são apresentadas informações de algumas substâncias responsáveis pelo aroma do maracujá.

Tabela 5.4 - Características de algumas substâncias responsáveis pelo aroma do maracujá

Substância	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Composição	Densidade
butirato de etila	$C_6H_{12}O_2$	116,158	C(62,04%), H(10,41%), O(27,55%)	0,886 g/cm <sup>3</sup>
3-hidroxi-2-butanona	$C_4H_8O_2$	88,105	C(54,53%), H(9,15%), O(36,32%)	0,983 g/cm <sup>3</sup>
alfa-terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154,249	C(77,87%), H(11,76%), O(10,37%)	0,937 g/cm <sup>3</sup>
hexanol	$C_6H_{14}O$	102,175	C(70,53%), H(13,81%), O(15,66%)	0,816 g/cm <sup>3</sup>
linanol	$C_{10}H_{18}O$	154,249	C(77,87%), H(11,76%), O(10,37%)	0,858 g/cm <sup>3</sup>
(Z)-3-hexenil hexanoato	$C_{12}H_{22}O_2$	198,302	C(72,68%), H(11,18%), O(16,14%)	0,886 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Oliveira, 2008.

Rajagopalan & Cheryan (1995) estudaram a pervaporação de uma solução sintética de suco de uva. Os autores empregaram membranas de PDMS-PC de 25µm; PEBA (polieterblockamida) de 1 mm de espessura e Pervap-1070, uma membrana organofílica. A solução foi preparada com o principal componente responsável pelo aroma da uva, o antranilato de metila. Foram preparadas soluções binárias e ternárias. As soluções binárias

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

---

foram preparadas com 1000 ppm ou 1160 ppm (em massa) de antranilato de metila em água. As soluções ternárias foram preparadas como a solução binária e então dissolvida numa mistura de etanol/água de 5, 10 e 20% (volume) de etanol. Os autores constataram que o aumento da pressão *downstream* diminuiu linearmente o fluxo e a seletividade da membrana. Afirmam, ainda, que o aumento da temperatura causa aumento da seletividade e fluxo de permeado.

Borjesson *et al.* (1996) compararam o desempenho de diferentes membranas na pervaporação de uma solução modelo de suco de maçã. Os autores testaram as seguintes membranas: PDMS-1060; PDMS-1070; PDMS-PT1100; POMS-PEI, POMS-PVDF e PEBA, usando 10 componentes em uma solução modelo do suco de maçã, tendo todos componentes a mesma concentração – 10 ppm. Neste estudo, as membranas de PDMS-PT1100, POMS-PEI e POMS-PVDF foram as que apresentam melhores desempenhos.

Baudot & Marin (1997) estudaram a pervaporação de compostos responsáveis pelos aromas de produtos laticínios em solução modelo. Os autores usaram membrana de PDMS 1070 (espessura de 30  $\mu\text{m}$ ) e PEBA 40 (espessura 70  $\mu\text{m}$ ). A temperatura de trabalho foi de 30 e 50°C. Os autores relatam decréscimo do fluxo de permeado com o aumento da pressão do lado do permeado. Por outro lado, os autores constataram aumento do fluxo de permeado com o aumento da temperatura. A membrana constituída por PDMS é a que apresentou melhor desempenho, quando a pervaporação foi realizada numa mistura binária de água metil-tiobutanoato (15 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), porém esta membrana apresentou fator de enriquecimento menor que o fator de enriquecimento da membrana de PEBA.

Cabral *et al.* (2003) realizaram a concentração dos componentes do aroma do suco de caju por pervaporação. Os autores trabalharam com suco de caju previamente centrifugado. Usaram membrana plana de silicone com área de 240  $\text{cm}^2$ . Os autores relatam fluxo de permeado igual a 38  $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  e 64,7  $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , para as temperaturas de 25°C e 35°C, respectivamente.

Pereira *et al.* (2005) estudaram a recuperação de aromas por pervaporação de sucos de frutas tropicais. No estudo foram empregadas membranas de fibra oca de EVA, EPDM, Pervap 1060 e Pervap 1070. Experimentos conduzidos em 25°C, com concentração de componente orgânico na faixa de 100 a 600 ppm e com vazão de alimentação na faixa de 20 a 50 l/h, levaram aos autores concluir que a concentração da alimentação e temperatura influenciaram significativamente no fluxo de permeado e que o fluxo de componente orgânico cresceu linearmente com o aumento da concentração da corrente de alimentação.

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

---

She & Hwang (2006) avaliaram os efeitos da concentração, temperatura e associação entre concentração e temperatura na pervaporação de substâncias orgânicas flavorizantes. Os autores avaliaram o desempenho de quatro tipos de membranas de PDMS e um tipo de membrana de POMS, mediante a pervaporação de soluções que iam desde simples à multicomponente. Os autores afirmam que o aumento de temperatura causa aumento do fluxo de permeado, seguindo uma relação do tipo Arrhenius modificada.

Sahin & Sumnu (2006) estudaram a recuperação dos aromas do morango por pervaporação avaliando a influência da temperatura (30, 40 e 50°C), concentração (50, 100, 150 ppm), composição (diferentes soluções modelos de morango) e pressão (4 e 8 mbar). Os ensaios foram realizados com membranas PERVAP 1070 de PDMS de 80 µm de espessura. Os autores constataram que o aumento de temperatura ocasiona aumento no fluxo mássico total e que este aumento segue uma relação do tipo Arrhenius. O aumento da temperatura de 30°C para 40°C ocasionou um aumento significativo na seletividade do metil butirato, na concentração de 100ppm.

Ischi *et al.* (2006) estudaram a recuperação de compostos voláteis do suco de morango por pervaporação. Os autores empregaram membrana de PDMS e avaliaram os efeitos da temperatura, concentração da alimentação e pressão sobre o fluxo de permeado. Os autores relatam influência positiva sobre o fluxo do permeado, por parte das variáveis temperatura e concentração.

Araujalian e RaisiI (2007) estudaram a recuperação dos componentes voláteis presentes no suco de laranja por pervaporação, empregando uma membrana composta de PDMS-PVDF-PP. Foi avaliada a influência do número de Reynolds, temperatura e concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado. Os autores concluíram que o número de Reynolds não influencia no fluxo de permeado, ao passo que temperatura e concentração de alimentação exercem influencia significativa.

Found e Feng (2008) estudaram os efeitos das condições operacionais e da concentração de polarização para separação do butanal em ensaios de pervaporação. Os autores empregaram uma membrana plana feita do polímero PEBA, variaram a temperatura em 29, 40, 50 e 60°C e a concentração do componente orgânico esteve na faixa de 70 a 4000 ppm. Os autores relataram dependência do fluxo de permeado e aumento da permeabilidade da membrana com o aumento da temperatura.

Raizi *et al* (2008) usaram a pervaporação para recuperar os componentes aromáticos presentes no suco de romã, usando membranas de POMS e PDMS. A área de permeação é relatada como sendo de 137 cm<sup>2</sup>. Os autores empregaram distintos números de Reynolds:

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

100, 500, 1000, 2000 e 2500. As temperaturas de estudo foram de 30, 45 e 60°C e as pressões do lado do permeado foram de 10, 20, 30 e 40 mmHg. Os autores verificaram que até o número de Reynolds igual a 500 houve variação significativa no fluxo de permeado e que, após esse valor, nenhuma alteração significativa foi observada. Já para a pressão do lado do permeado, os autores constataram que o aumento da pressão provocou diminuição do fluxo de permeado. Por outro lado, o aumento de temperatura provocou aumento do fluxo de permeado.

Hao *et al.* (2009) usaram a pervaporação para separar fenol a partir de soluções diluídas. Os autores empregaram uma membrana feita de PEBA-2533. A temperatura de operação esteve na faixa de 50 a 80°C. A concentração da alimentação esteve na faixa de 100 a 11000 ppm. Os autores relatam dependência do fluxo de permeado com aumento da temperatura e com aumento da concentração do componente orgânico na corrente de alimentação.

Fouad e Feng (2009) realizaram a separação de soluções diluídas de n-butanol por pervaporação. Os autores avaliaram a influência da concentração e da temperatura da alimentação sobre o fluxo de permeado e a seletividade. A análise dos resultados permitiu concluir que o fluxo de permeado, através da membrana, foi afetado de maneira positiva pelo aumento da concentração de n-butanol e pelo aumento da temperatura e, ainda, foi demonstrado que o fluxo de permeado, tanto do n-butanol como de água, seguiu a relação do tipo Arrhenius.

Catarino *et al.* (2009) estudaram a otimização da recuperação dos aromas presentes na cerveja por pervaporação. Os autores usaram uma membrana assimétrica de POMS/PEI. A influência da velocidade de escoamento, temperatura e pressão no lado do permeado foram avaliadas sobre o fluxo de permeado por superfície de resposta. Os autores concluíram que o aumento da temperatura e da velocidade da corrente de alimentação ocasionou aumento no fluxo de permeado, e que este diminuiu com aumento da pressão no lado do permeado.

Martínez *et al.* (2011) realizaram a concentração de componentes voláteis presentes em ensopados de caranguejos. Empregando uma membrana de POMS suportada em PEI, utilizaram sete componentes orgânicos para o preparo da solução binária. Os autores avaliaram os efeitos da concentração, vazão da alimentação, pressão do lado do permeado e temperatura de alimentação na recuperação das substâncias orgânicas. Os resultados demonstraram que pressão, temperatura e concentração são as variáveis que exerceram maior influência no fluxo de permeado e fator de separação.

### 5.2.6 Variáveis de processo que afetam a pervaporação

Conforme a revisão dos trabalhos relacionados à recuperação de compostos aromáticos por pervaporação, verifica-se a importância e influência das variáveis: concentração da alimentação, temperatura da alimentação e pressão do permeado sobre o fluxo de permeado.

A variação da concentração de alimentação afeta diretamente a sorção de uma membrana. O aumento do volume da matriz polimérica, devido à sorção dos permeantes, é denominado inchamento. Esse aumento de volume diminui a interação polímero-penetrante e, conseqüentemente, a capacidade do polímero em distinguir os diferentes permeantes com base na afinidade físico-química (HABERT *et al.*, 2006). O aumento de volume, devido à sorção, é ainda responsável por facilitar o movimento dos permeantes pela matriz polimérica.

O acoplamento de fluxos permeados também está relacionado com a concentração da alimentação. Apesar do componente com maior afinidade ser sorvido preferencialmente pela membrana, o aumento da concentração deste componente será também responsável pelo aumento da mobilidade e fluxo de todos os outros permeantes.

A polarização de concentração já foi reportada por vários autores, como por exemplo, Feng e Huang (1994) ao utilizar membranas de copolímero bloco de poliéter e poliamida (PEBA) e poli(dimetil siloxano) (PDMS) na remoção de fenol em soluções aquosas. De uma maneira geral, a polarização de concentração causa uma diminuição no fluxo do componente que permeia preferencialmente pela membrana e um aumento para o componente menos permeável, diminuindo a seletividade. Esses efeitos são devido ao aumento da resistência ao transporte do componente mais permeável. A polarização é mais observada quando a concentração do componente que permeia seletivamente é baixa.

A variação da temperatura do processo afeta a interação entre os componentes e a membrana, assim como a mobilidade destes na matriz polimérica. Em geral, pode-se utilizar uma energia de ativação aparente para descrever a dependência do processo de pervaporação com a temperatura. A dependência dos coeficientes de sorção e difusão com a temperatura pode ser bem descrita por uma relação do tipo Arrhenius. A maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas ocasionada pelo aumento da temperatura se reflete no aumento do fluxo de permeado e, em geral, na redução da seletividade.

Como já mencionado, a força motriz da pervaporação é devida a diferença de pressão parcial entre a alimentação e o permeado. A pressão parcial da alimentação em fase líquida

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

( $p_{i0}$ ) para um determinado componente “ $i$ ” sofre pouca influência da pressão hidrostática, já que esta é dependente da concentração ( $x_i$ ), atividade ( $\gamma_{is}$ ) e pressão de saturação ( $P_{sat,i}$ ):

$$P_{i0} = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_{sat,i} \quad \text{Eq. (5.4)}$$

A pressão parcial do permeado (fase vapor), entretanto, dependerá bastante da pressão total reinante e quanto menor for mantida a pressão (maior vácuo), maior será o fluxo de permeado. O fluxo de permeado do componente mais volátil sofrerá um decréscimo quando o vácuo aplicado no permeado for maior do que a sua pressão parcial devido à diminuição da força motriz.

### 5.2.7 Membranas para pervaporação

Os polímeros utilizados em membranas de pervaporação devem atender alguns requisitos: possuir fluxo e seletividade elevados, além de resistência mecânica, química e térmica (MOON, 2000). Além da síntese de novos polímeros ou busca de polímeros naturais, técnicas de modificações poliméricas como copolimerização, misturas de polímeros e reticulação podem ser empregadas para se obter membranas adequadas para pervaporação.

Existem muitos estudos sobre a recuperação de aromas por pervaporação a partir de soluções aquosas. Membranas organofílicas são empregadas, em geral, PEBA (poliéter e poliamida) e PDMS (poli (dimetil siloxano)). O desempenho da separação depende do tipo do componente, membrana usada e das condições operacionais.

Estudos preliminares mostraram que a membrana de PDMS é bastante seletiva para recuperação de substâncias aromáticas a partir de soluções aquosas. No entanto, o sucesso em pervaporação também é medido por outros aspectos, entre eles produtividade e estabilidade. PEBA é uma boa membrana organofílica e apresenta boa estabilidade mecânica. Além de que, sua permeseletividade pode ser melhorada pelo ajuste da composição do poliéter e poliamida presente em sua composição.

PEBA 2533 é um copolímero em bloco contendo 80%, em massa, de poli(óxido tetrametileno) e 20% de nylon 12 (Liu *et al.*, 2005). Sua fórmula geral, apresentada na Figura 5.7, segundo Cen *et al.* (2002) é dada por:

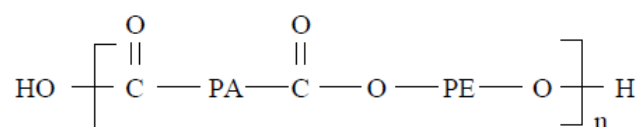


Figura 5.7: Fórmula geral do PEBA



em que PA e PE denotam segmentos de poliamida e poliéter, respectivamente. A boa seletividade das moléculas de PEBA para permeação dos compostos aromáticos é devido a forte afinidade entre os segmentos de poliéter e os componentes aromáticos. O polímero PEBA, com alto teor de poliéter, pode ser usado como um transportador de fragrâncias. Nesse sentido, PEBA 2533 foi escolhido como material para confecção da membrana, devido à sua excepcional propriedade organofílica e estabilidades mecânica e química, e também porque a mesma possuiu um maior teor de segmento de poliéter (cerca de 80%, em massa), que, em geral, resulta em uma permesletividade maior para a separação de compostos aromáticos.

Na Tabela 5.5 são apresentadas algumas propriedades físicas do polímero PEBA 2533.

Tabela 5.5 - Propriedades físicas do polímero PEBA-2533

Polímero	PEBA
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	1,01
Densidade de filme ( $\text{g/cm}^3$ )	0,85
Dureza (Mohs)	25
Força para ruptura (MPa)	29
Alongamento para ruptura (%)	790

### 5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 5.3.1 Preparação da membrana

A membrana foi preparada usando a técnica de *solution-casting*. O polímero PEBA, gentilmente fornecido pela empresa Arkema, foi primeiramente dissolvido em N,N-dimetil acetamida (DMAc) até formar uma solução homogênea em 15% em massa. Para facilitar a dissolução do polímero na solução, esta foi mantida em 80°C e com agitação constante por 72 horas. A solução foi, então, despejada sobre uma placa de vidro plana aquecida a 70°C. Uma bastão de vidro a 70°C foi passado sobre a placa para deixar constante a espessura da membrana. O solvente foi removido por evaporação, primeiro por 24 horas a 80°C e depois numa estufa de vácuo por mais 24 horas. Ao final, uma membrana de 25  $\mu\text{m}$  foi obtida e usada nos ensaios de pervaporação.

### 5.3.2 Ensaio de pervaporação

O módulo de pervaporação consistiu de um tanque de alimentação de 22 litros de capacidade, uma bomba de circulação, o célula de pervaporação, um par de coletores e uma bomba de vácuo. O aparato também foi equipado com controladores de temperatura e pressão, e um suporte poroso metálico na célula de pervaporação foi utilizado para apoiar a membrana, cuja área efetiva foi de  $21,24 \text{ cm}^2$ . Os diagramas esquemáticos da célula de pervaporação e da unidade de pervaporação e são apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9.

Os ensaios de pervaporação foram iniciados pela circulação da solução de alimentação do tanque para a membrana, por um período entre 1 e 2 horas, para atingir o estado estacionário. Vácuo foi fornecido no lado do permeado (mantendo a pressão em torno de 2 mbar) para induzir a permeação. A amostra foi coletada em frascos armadilhas, imersas em nitrogênio líquido (em torno de  $-196^\circ\text{C}$ ). A taxa de permeabilidade foi determinada gravimetricamente, por pesagem da amostra permeada durante um determinado período de uma hora. Após a pesagem do permeado este era retornado ao tanque de alimentação para manter a concentração em seu interior constante.

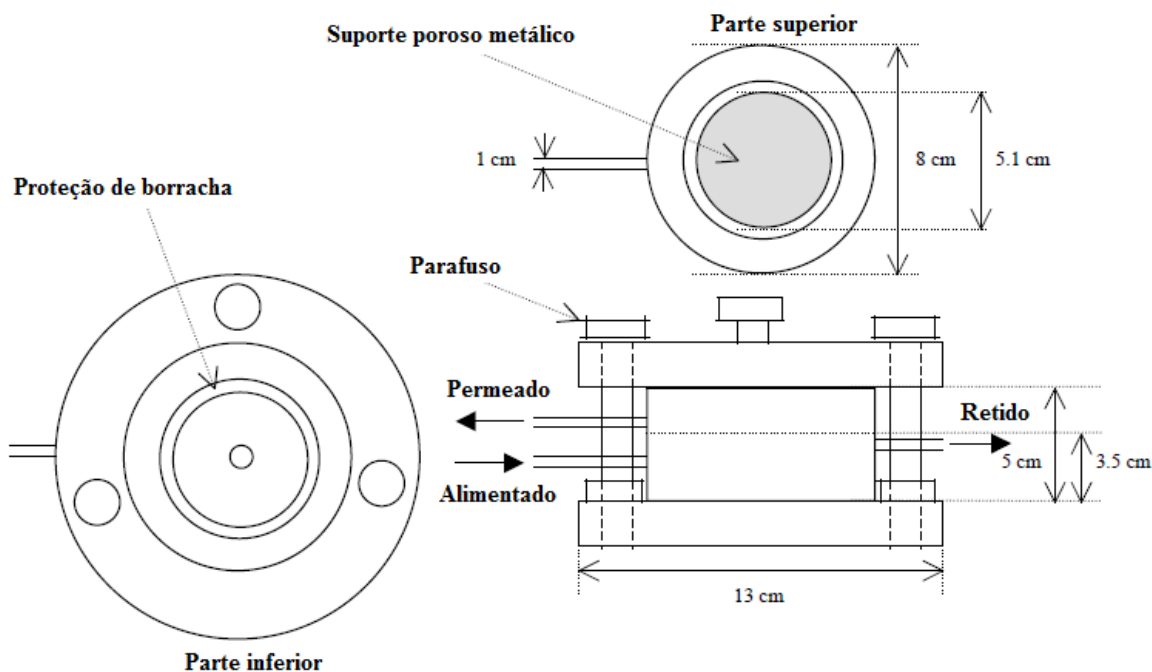


Figura 5.8 - Esquema da célula de pervaporação

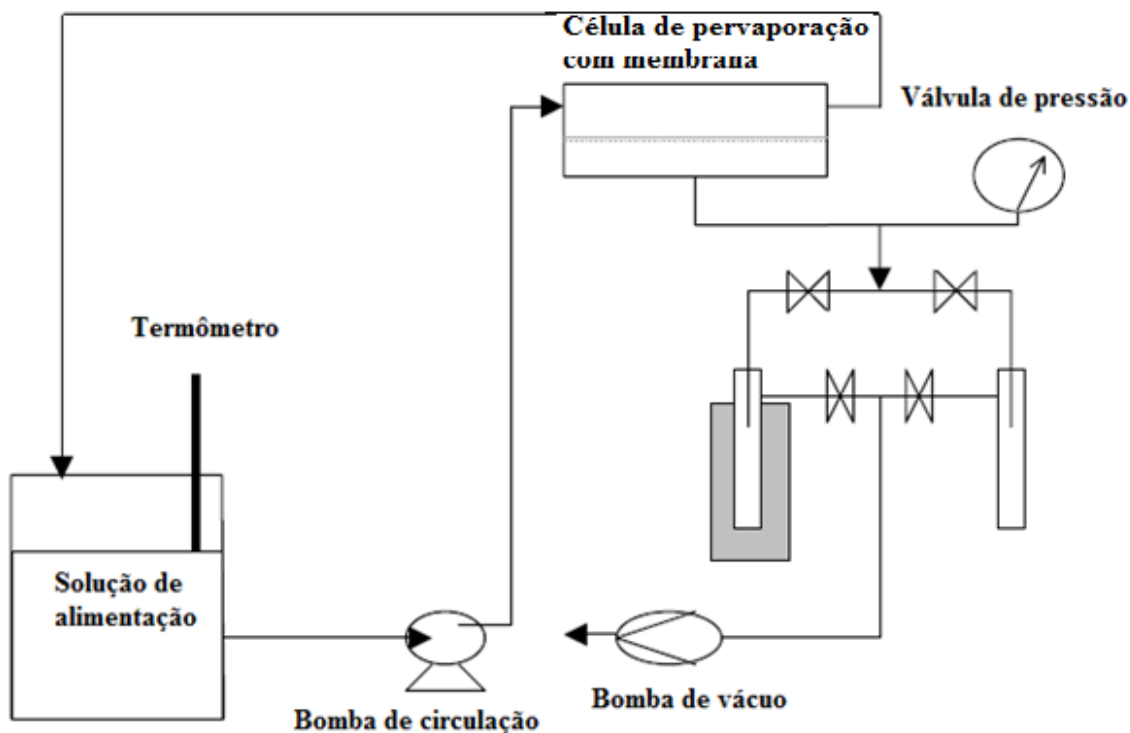


Figura 5.9 - Esquema da unidade de pervaporação

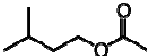

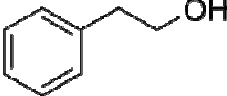
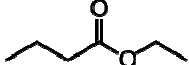
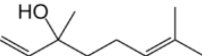
Para determinar a composição do permeado, que foi altamente enriquecida em composto aromático, a amostra foi diluída com água desionizada antes da análise em um medidor de carbono orgânico total (COT), Shimazu-500. A repetibilidade das medições por este COT tem um desvio padrão de 1,5%, para um intervalo não inferior a 5 ppm e 3% para um intervalo inferior a 5 ppm.

Nesse estudo, o efeito da variação da concentração de diferentes compostos orgânicos (aromas) e da temperatura foi investigado, mantendo-se constante a pressão do lado do permeado (vácuo), a vazão de alimentação, bem como a espessura da membrana, com os seguintes e respectivos valores: 2 mbar (400 Pa), 0,48 L/min e 40  $\mu\text{m}$ .

Utilizou-se para o estudo soluções aquosas binárias com diversos aromas. A concentração de cada componente orgânico (aroma) presente na solução de alimentação foi variada desde 20 a 160 ppm. A Tabela 5.6 fornece informações sobre os componentes empregados neste trabalho.

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

Tabela 5.6 - Propriedades dos compostos orgânicos usados nos ensaios de pervaporação

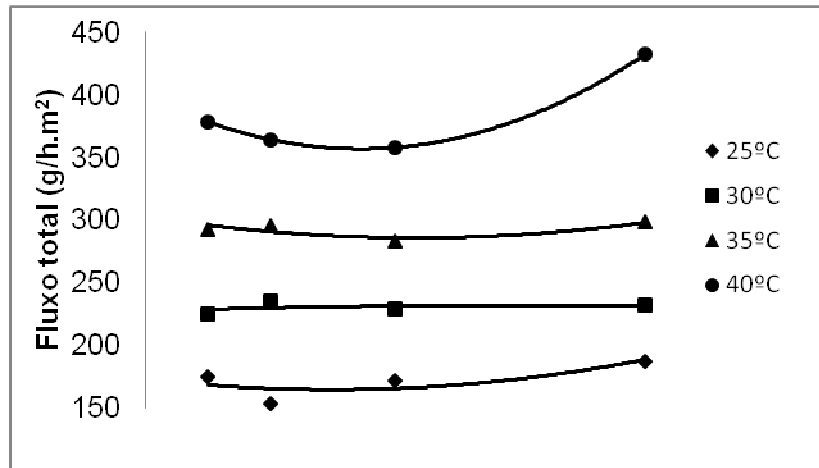
Componente	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	Massa molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (ppm)	Densidade (g/mL)
Acetato isoamílico	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		130,19	142	2.000	0,88
Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O		100,16	119-124	4.800	0,814
2-fenil etanol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		122,16	219-221	19.000	1,02
Butirato de etila	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		116,16	120-121	150	0,879
Linalol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O		154,2	198-199	1.589	0,900

### 5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

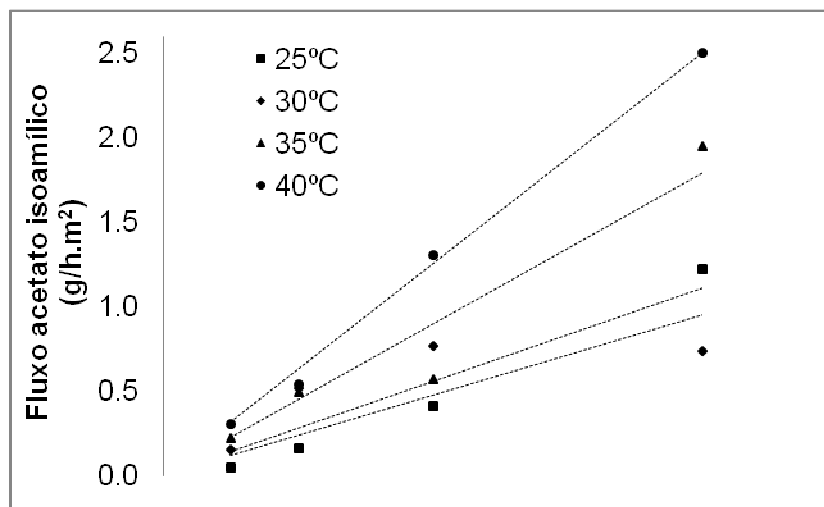
A pervaporação dos cinco componentes orgânicos listados na Tabela 5.6, os quais estão comumente presentes no suco de maracujá, foi estudada com o uso de uma membrana densa e hidrofóbica, fabricada a partir do polímero PEBA-2533. Os resultados do efeito da variação de concentração e da temperatura sobre o fluxo de permeado e seletividade são apresentados e discutidos a seguir.

As Figuras de 5.10 a 5.14 apresentam a influência concentração de alimentação de cada componente orgânico (aroma) estudado sobre os fluxos total, de componente orgânico e da água.

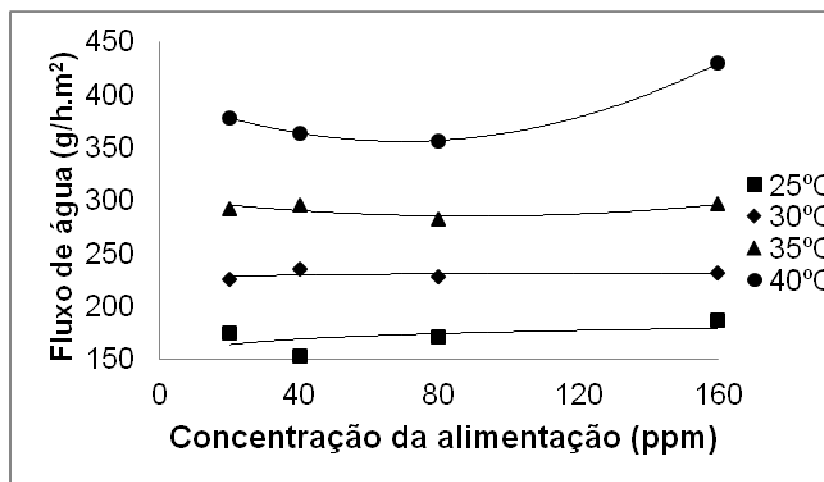
A análise das Figuras de 5.10 (a), (c) a 5.14 (a), (c) permite afirmar que o aumento da concentração dos componentes orgânicos na solução binária ocasionou aumento não muito significativo no fluxo global de permeado, sob as condições de temperatura e pressão constantes. Isso ocorreu, pois a pervaporação é um processo de separação, cuja força motriz é o gradiente de potencial químico, o qual é diretamente afetado pela concentração de um determinado componente. Um aumento na concentração do componente orgânico responsável pelo aroma irá aumentar o potencial químico do aroma na solução. No lado do permeado, por outro lado, devido ao estado de vapor, o potencial químico é afetado principalmente pela pressão. Assim, o aumento da concentração do componente do aroma irá aumentar o potencial químico através da membrana que, por sua vez, irá aumentar o fluxo de permeação.



(a)

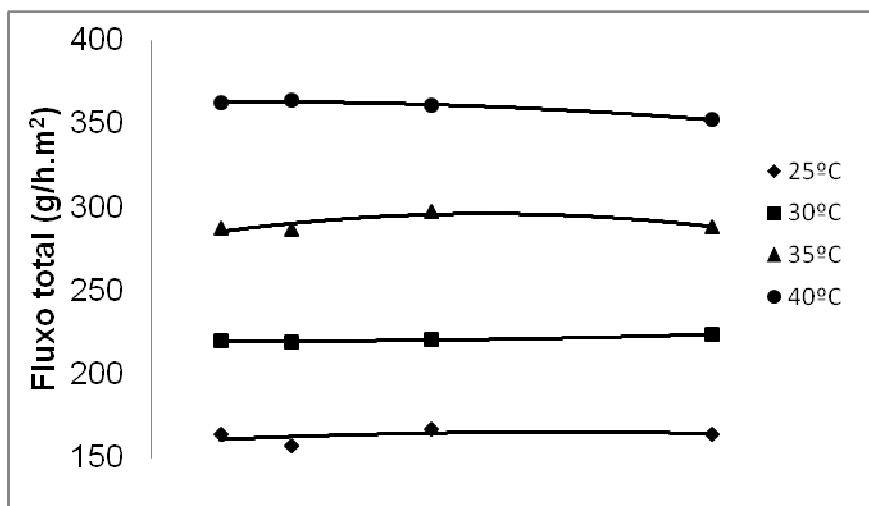


(b)

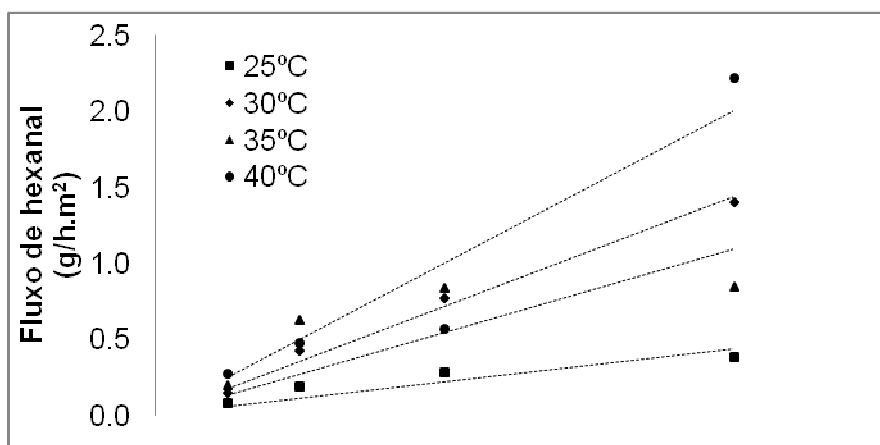


(c)

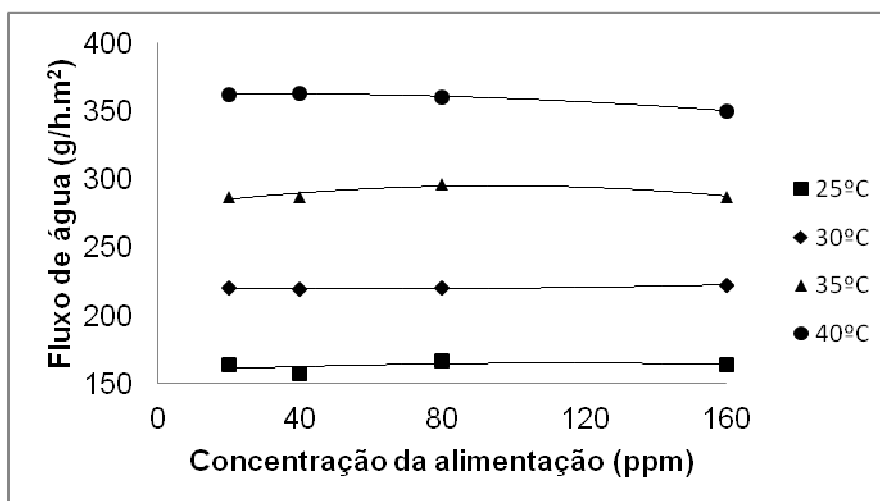
Figura 5.10 -Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) acetato isoamílico e (c) água



(a)

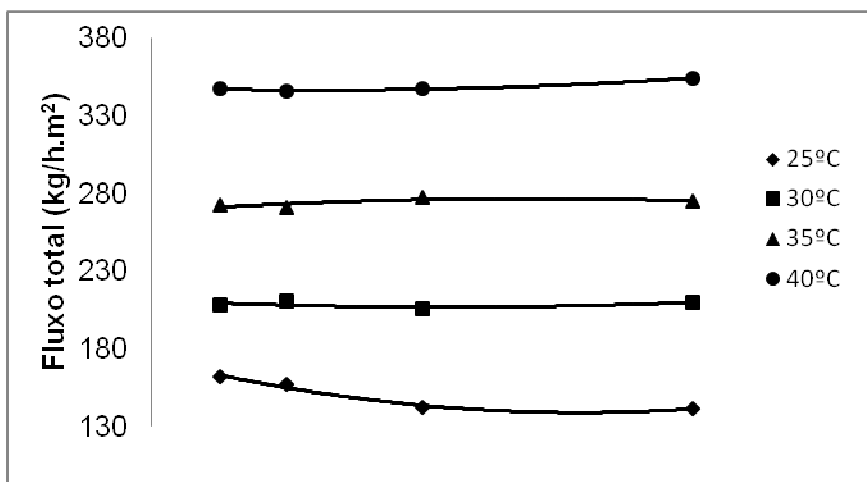


(b)

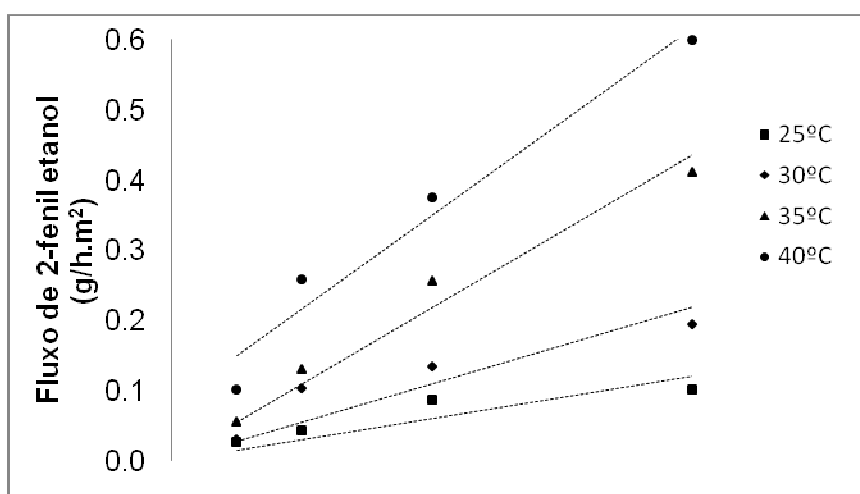


(c)

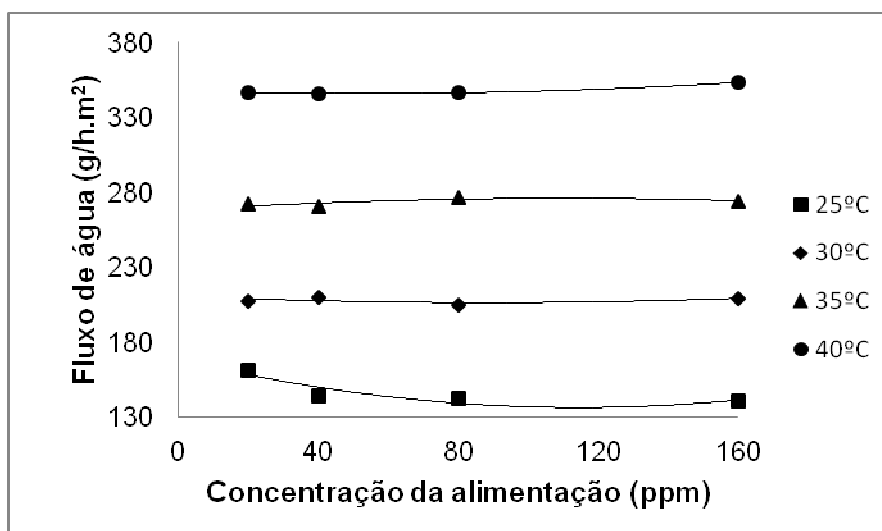
Figura 5.11 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) hexanal e (c) água



(a)



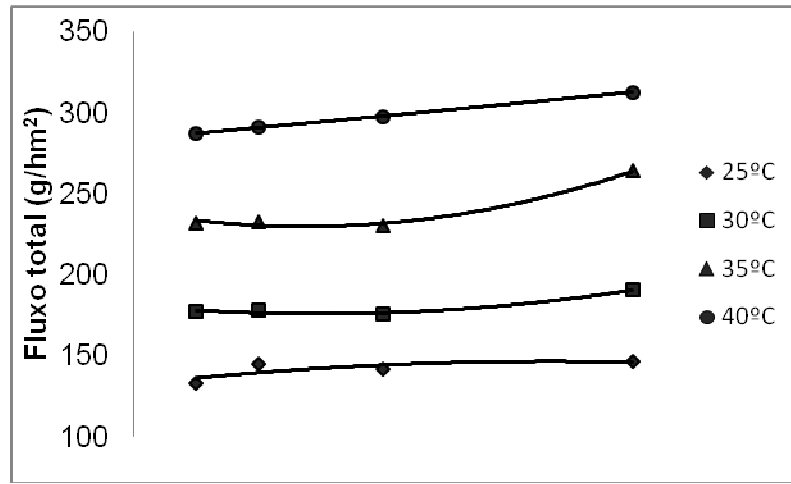
(b)



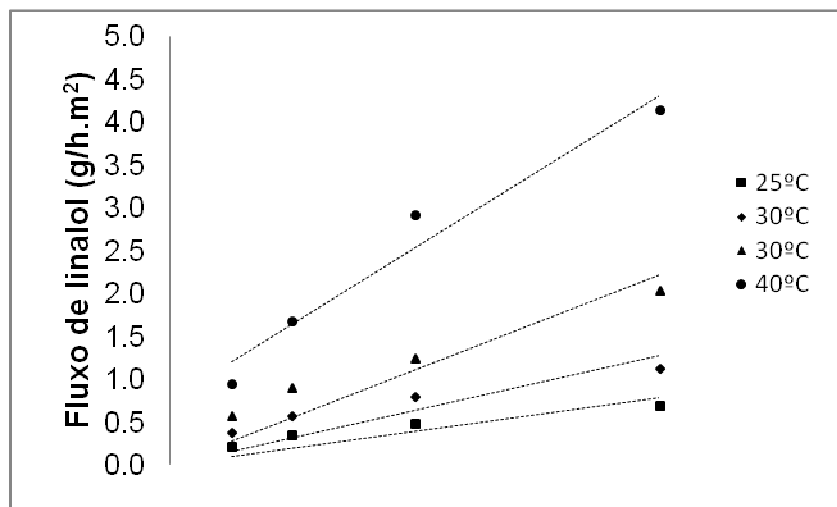
(c)

Figura 5.12 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) 2-fenil-etanol e (c) água

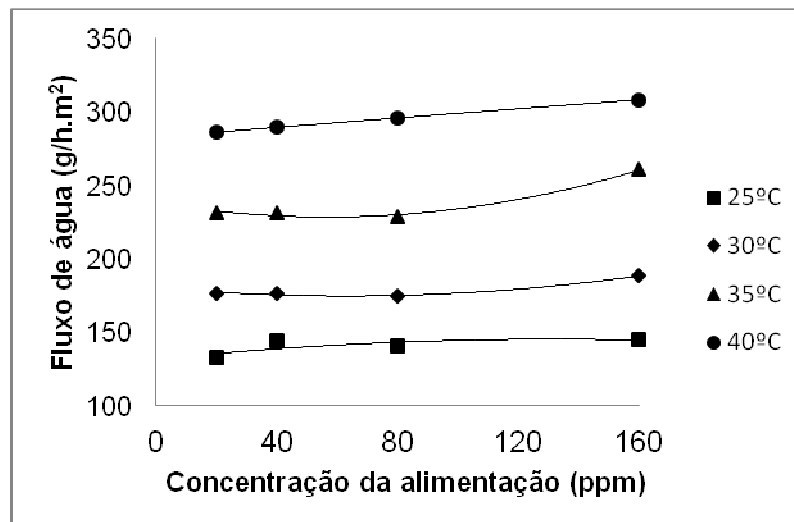




(a)

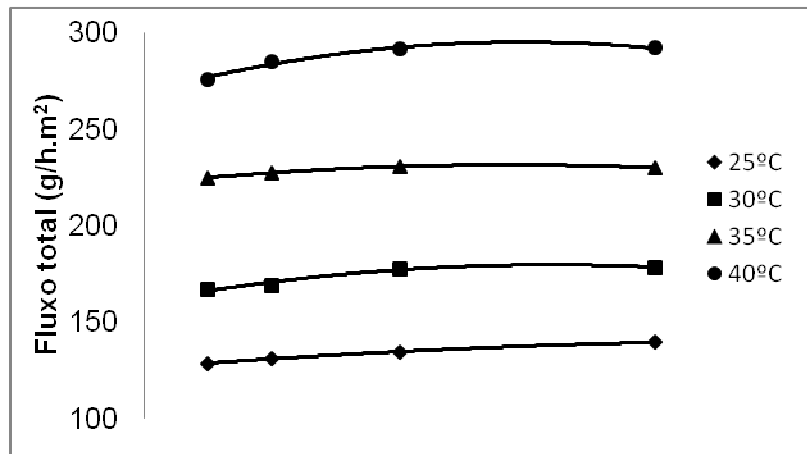


(b)

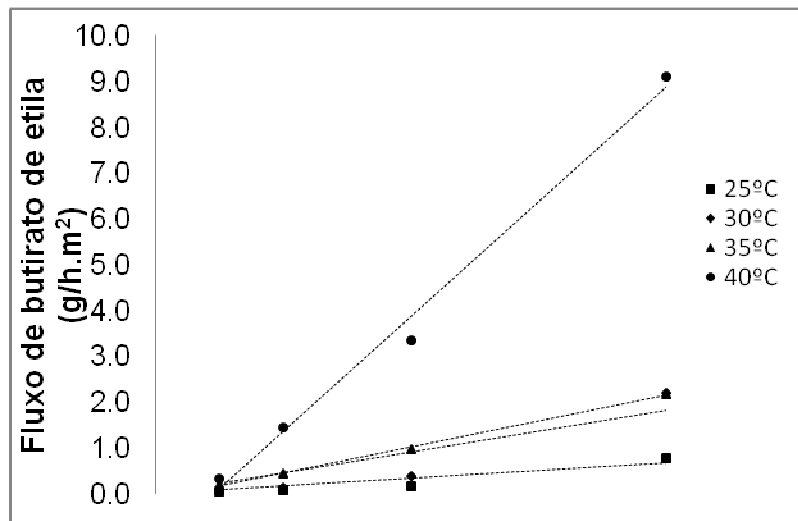


(c)

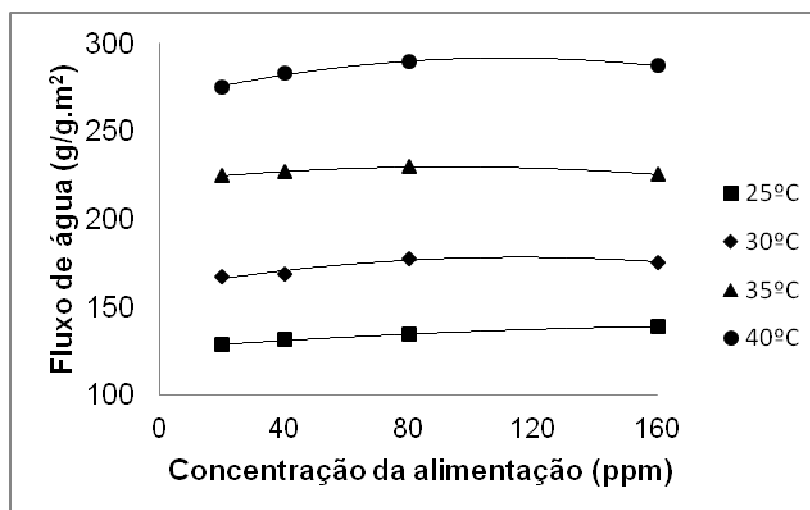
Figura 5.13 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) linalol e (c) água



(a)



(b)



(c)

Figura 5.14 - Efeito da concentração da alimentação sobre o fluxo de permeado: (a) total; (b) butirato de etila e (c) água

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

De acordo com Peng *et al.* (2003), a solubilidade do soluto na membrana pode ser considerada ideal quando os efeitos de inchamento não são intensos. Nesse caso, uma relação linear entre a concentração de orgânico e o fluxo do mesmo pode ser estabelecida. Ao analisar as Figuras de 5.10 (b) a 5.14 (b), observa-se tal comportamento e essa linearidade sugere que permeabilidade de cada componente orgânico estudado seja assumida como proporcional à concentração da alimentação. Esse comportamento é esperado quando se tem soluções diluídas, o que não causa um “inchamento” significativo da membrana durante a sorção dos componentes orgânicos. Relatam comportamento semelhante Pereira *et al.* (2005), Isci *et al.* (2006), Fouad e Feng (2008), Fouad e Feng (2009) e Martínez *et al.* (2011).

A temperatura desempenha um papel importante nos ensaios de pervaporação, devido a sua influência na solubilidade e na difusão das espécies através da membrana. Isso porque a elevação da temperatura aumenta a atividade dos componentes da solução. Sendo assim, será mais fácil a passagem dos mesmos da fase líquida para a fase vapor. As Figuras de 5.15 a 5.19 apresentam a influência temperatura da solução de alimentação de cada componente estudado sobre o fluxo global de permeado.

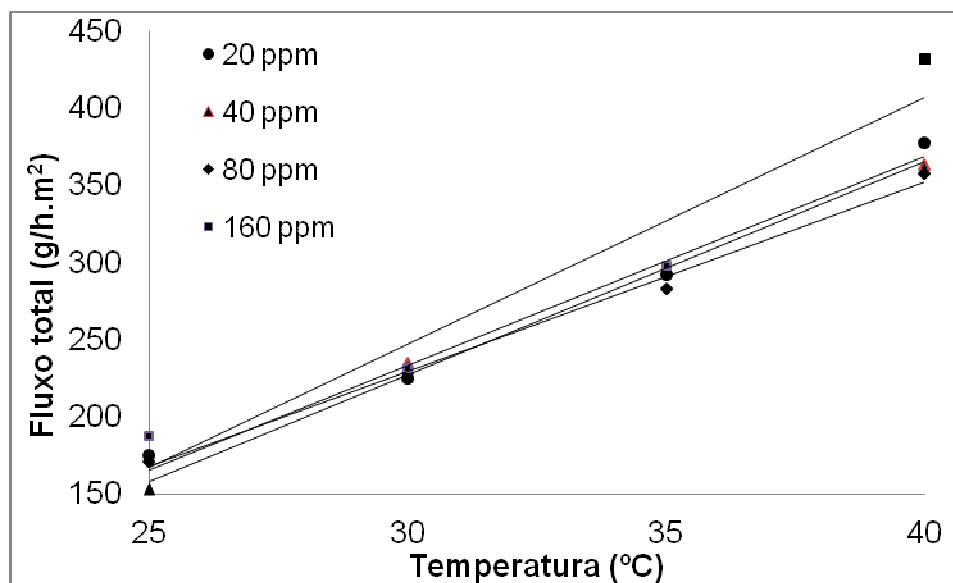


Figura 5.15 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/acetato isoamílico

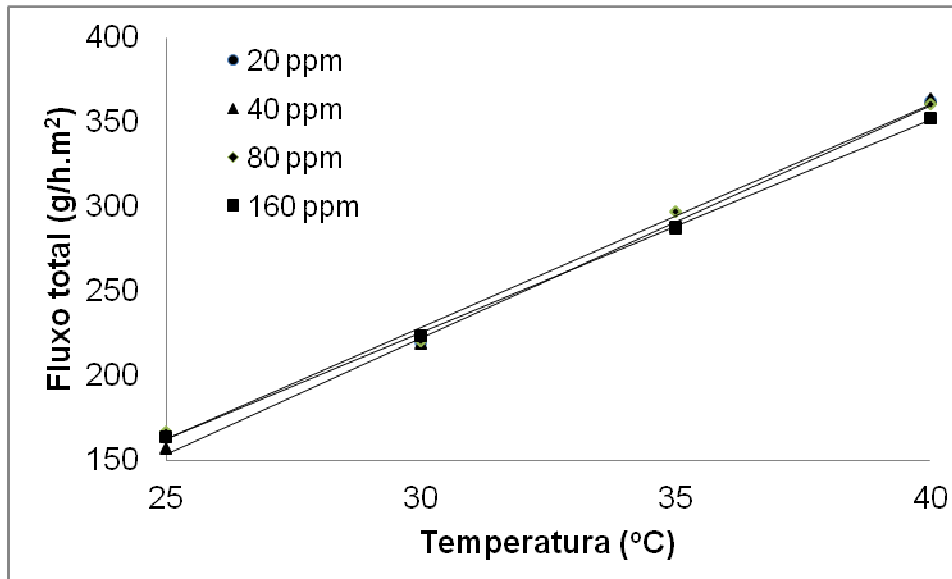


Figura 5.16 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/hexanal

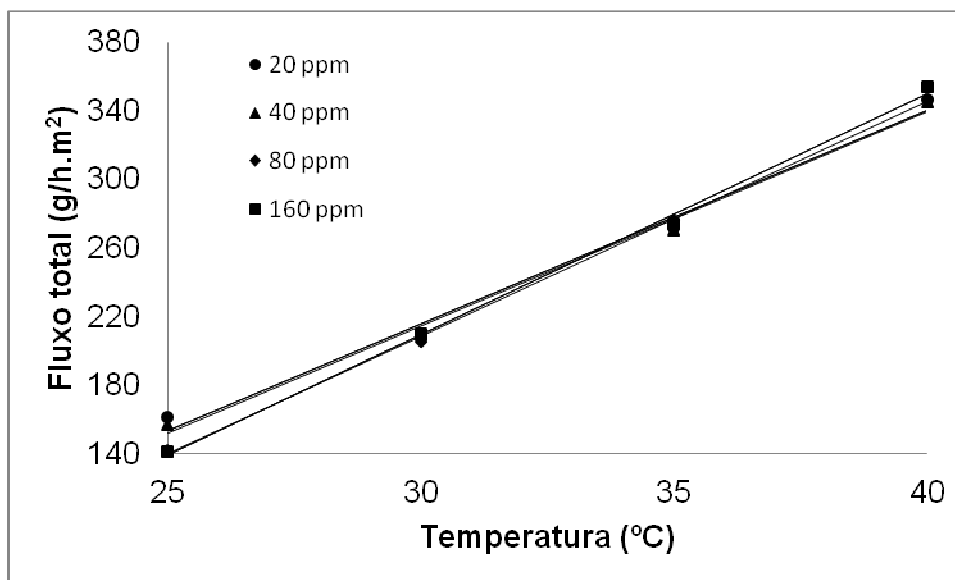


Figura 5.17 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/2-fenil-etanol

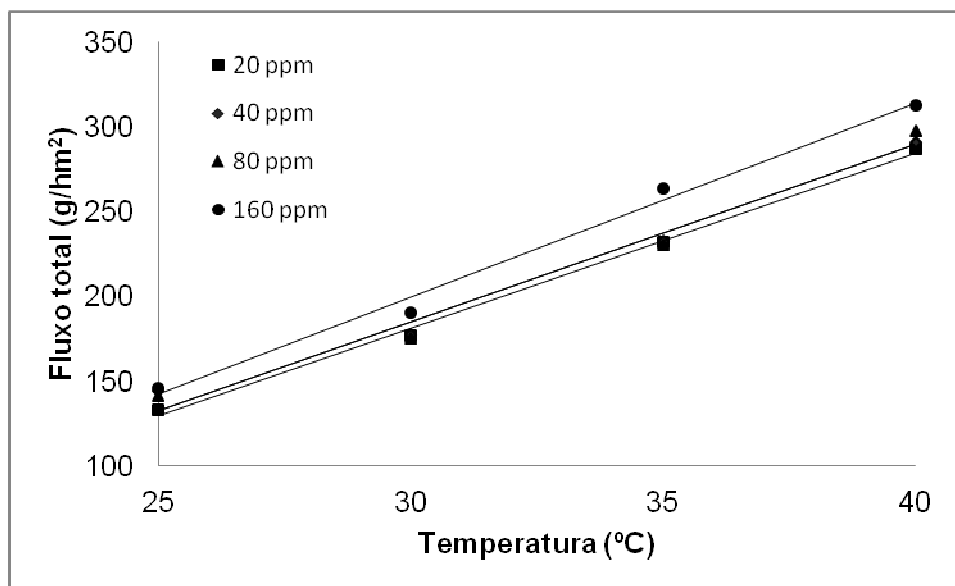


Figura 5.18 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/linalol

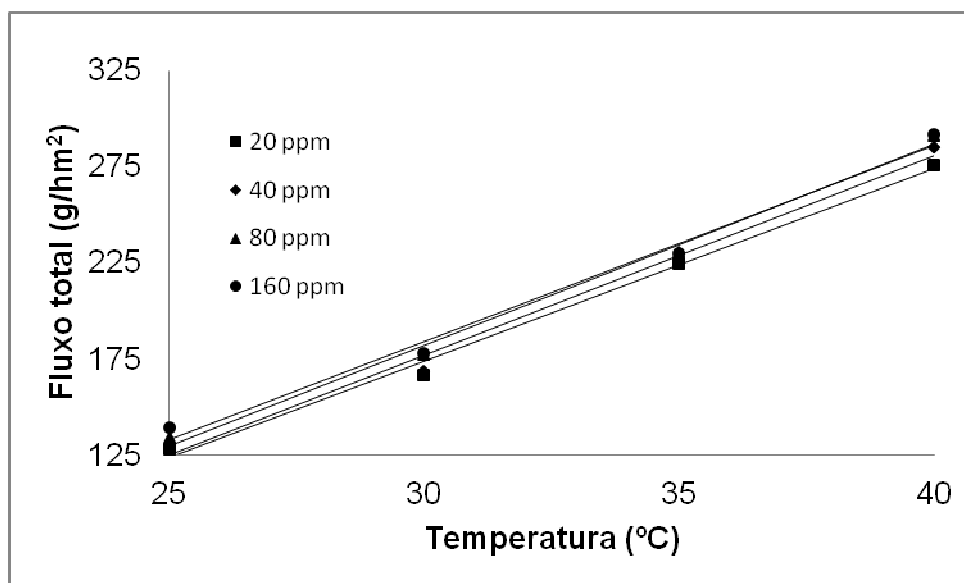


Figura 5.19 - Efeito da temperatura da solução de alimentação sobre o fluxo de permeado para a permeação da mistura binária água/butirato de etila

Foi constatado que, com o aumento da temperatura, ocorreu aumento do fluxo de permeado global. Isto é devido ao fato que durante a pervaporação, as moléculas permeantes difundem-se através dos volumes livres membrana, os quais são observados quando há movimentos na cadeia de polímero, devido ao aquecimento. O aumento de temperatura provoca aumento na amplitude e na frequência de vibração na cadeia do polímero, resultando no aumento do volume livre. Outra justificativa para o aumento do fluxo global de permeado,

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

é que, com o aumento da temperatura, tanto a viscosidade quanto a difusividade dos componentes permeantes são afetados pela variação da temperatura de alimentação. Além disso, a pressão de vapor de equilíbrio das substâncias permeantes varia com a temperatura, que por sua vez irá influenciar a força motriz do processo. Qualquer aumento na pressão de vapor de equilíbrio de um componente químico, devido ao aumento de temperatura, acarretará em fluxos de permeado mais elevados. Comportamentos similares são relatados por: Isci *et al.* (2006), Gimenes *et al.* (2007), Araoujalian e Raisi (2007), Raisi *et al.* (2008), Fouad e Feng (2008), Fouad e Feng (2009), Hao *et al.* (2009) e Martínez *et al.* (2011).

A literatura – Pereira *et al.* (2006), Isci *et al.* (2006), Gimenes *et al.* (2007), Araoujalian e Raisi (2007), Raisi *et al.* (2008), Fouad e Feng (2008), Fouad e Feng (2009), Hao *et al.* (2009) e Martínez *et al.* (2011) – descreve a variação do fluxo de permeado em função da temperatura como seguindo a relação do tipo Arrhenius, ou seja,

$$J_i = J_{i,0} \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad \text{Eq. (5.14)}$$

A linearização da equação 5.14 permite calcular a energia de ativação,  $E_a$ , a partir da inclinação da reta obtida do gráfico de  $\ln(J_i)$  vs o recíproco da temperatura absoluta. As Figuras 5.20 a 5.24 apresentam os gráficos de  $\ln(J_i)$  vs o recíproco da temperatura absoluta para o fluxo global de cada componente estudado.

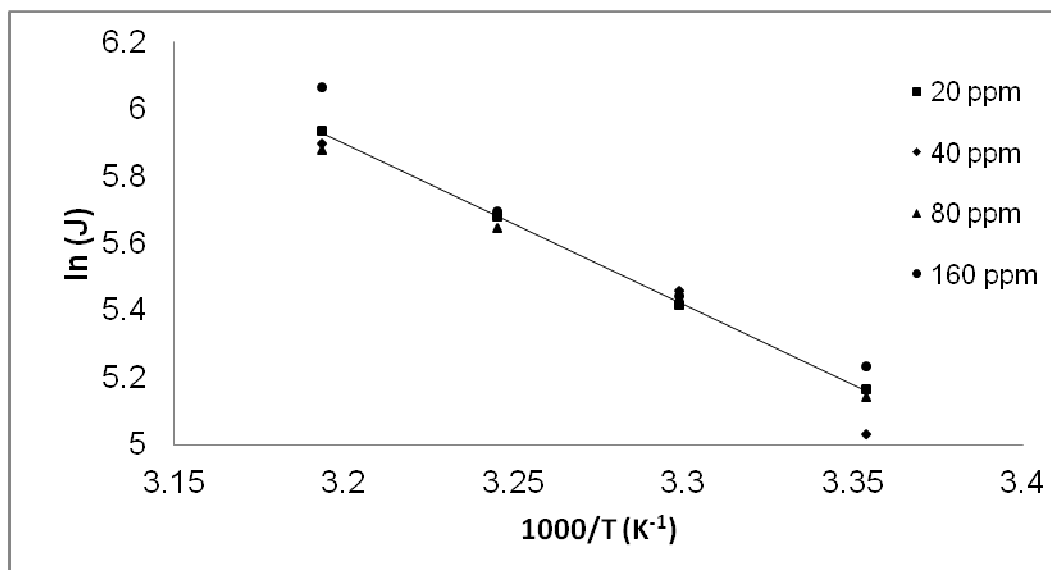


Figura 5.20 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i$  = acetato isoamílico

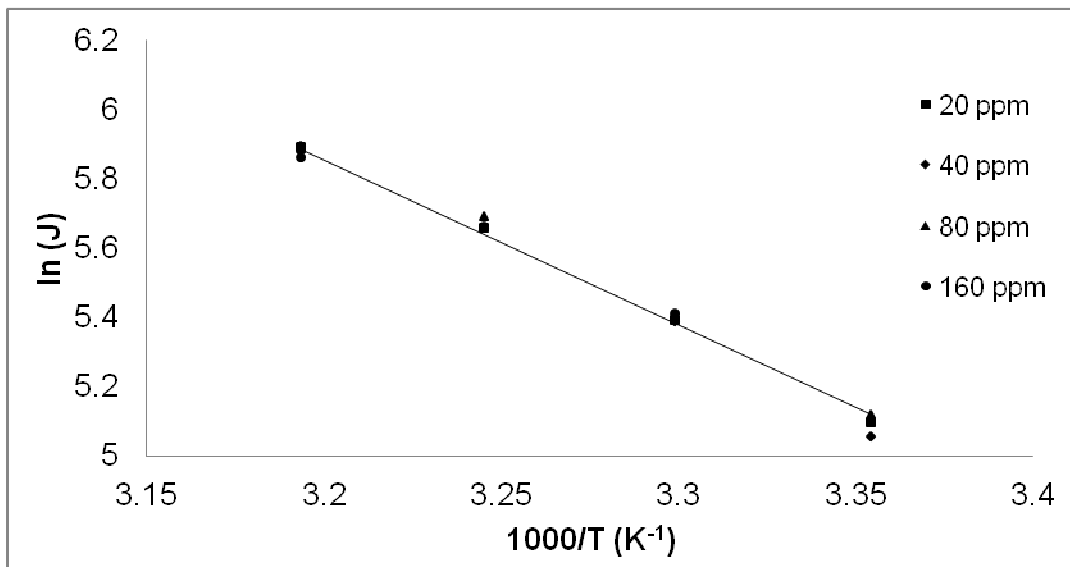


Figura 5.21 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i =$  hexanal

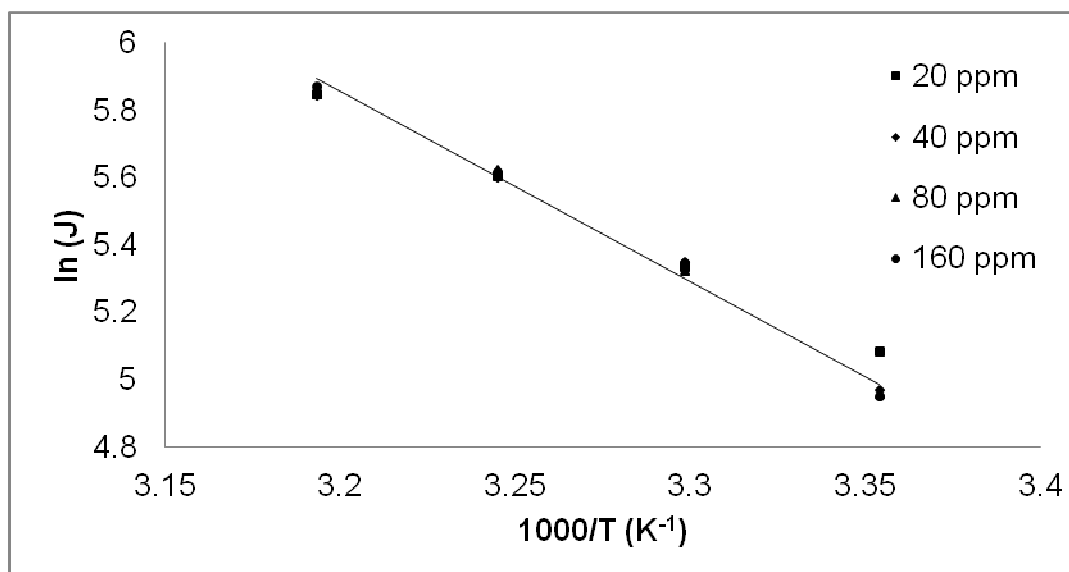


Figura 5.22 - Relação de Arrhenius para o fluxo total, em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i =$  2-fenil etanol

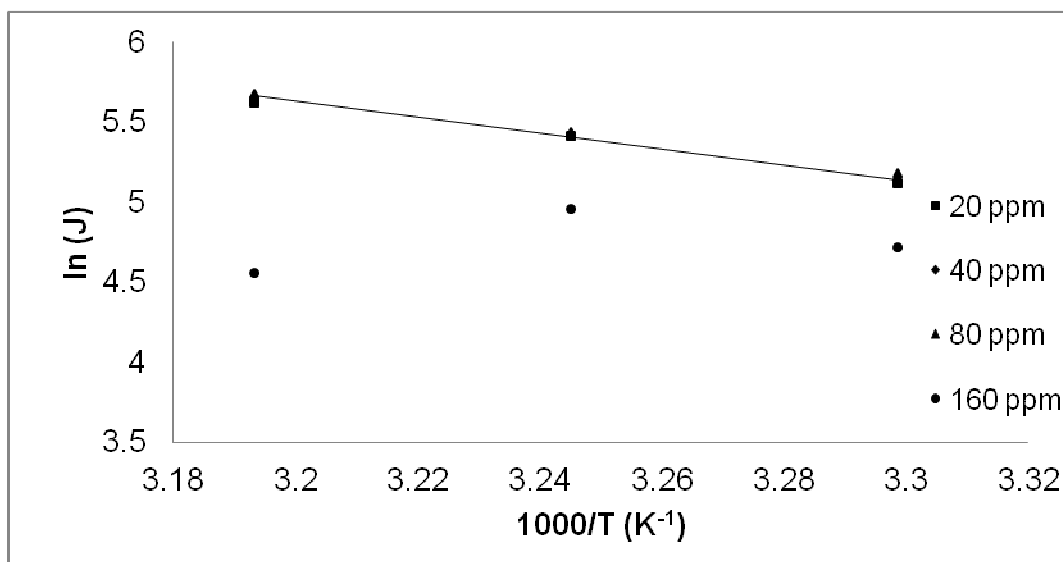


Figura 5.23 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i =$  butirato de etila

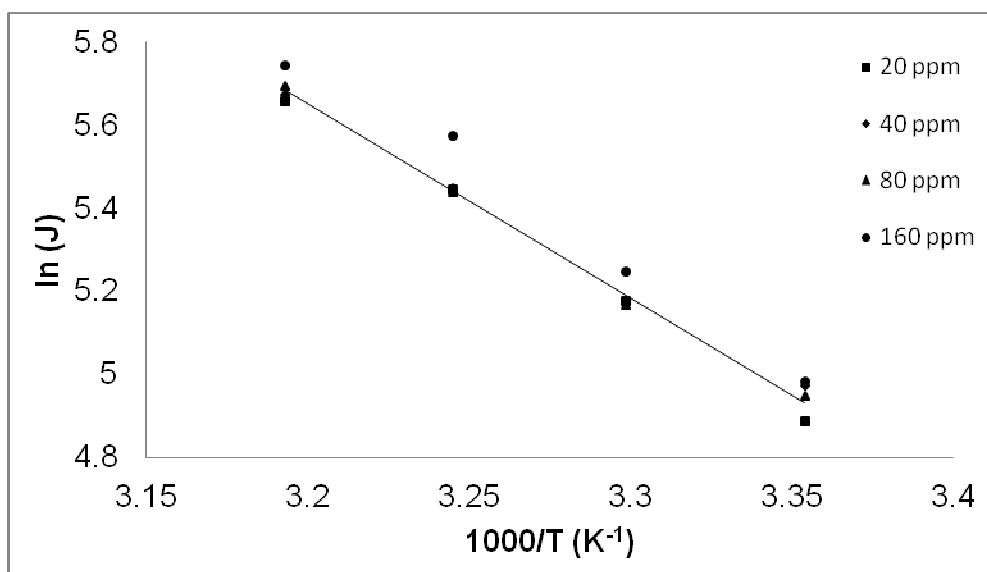


Figura 5.24 - Relação de Arrhenius para o fluxo total em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações para  $i =$  linalol

A Tabela 5.8 apresenta a valor da energia de ativação global para as diferentes misturas binárias estudadas em diferentes concentrações.



## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

Tabela 5.8 - Energia de ativação global para mistura binária em diferentes concentrações

Componente	Concentração (ppm)	Energia de ativação (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
Acetato isoamílico	20	39,9	0,99
	40	44,0	0,97
	80	37,6	0,99
	160	42,7	0,97
Hexanal	20	41,5	0,99
	40	43,3	0,99
	80	41,5	0,99
	160	41,5	0,99
2-fenil etanol	20	39,8	0,99
	40	44,6	0,99
	80	46,2	0,99
	160	47,0	0,99
Butirato de etila	20	40,3	0,99
	40	40,7	0,99
	80	40,1	0,99
	160	108,6	0,88
Linalol	20	40,0	0,99
	40	36,8	0,99
	80	38,9	0,99
	160	40,5	0,98

As Figuras 5.25 a 5.29 apresentam os gráficos de  $\ln(Q)$  vs o recíproco da temperatura absoluta para o fluxo parcial de cada componente estudado para as diferentes concentrações.

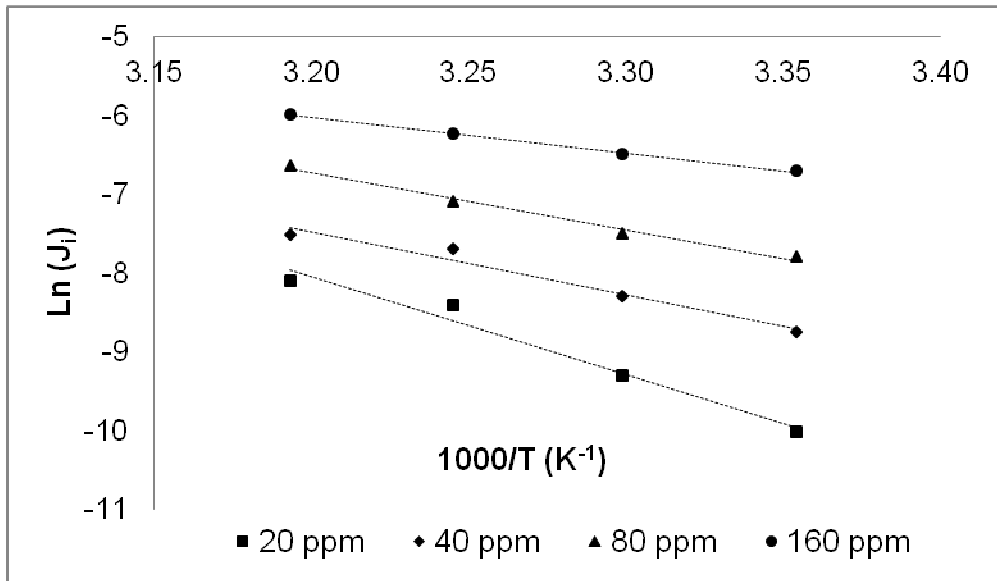


Figura 5.25 - Relação de Arrhenius para a substância i = acetato isoamílico em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

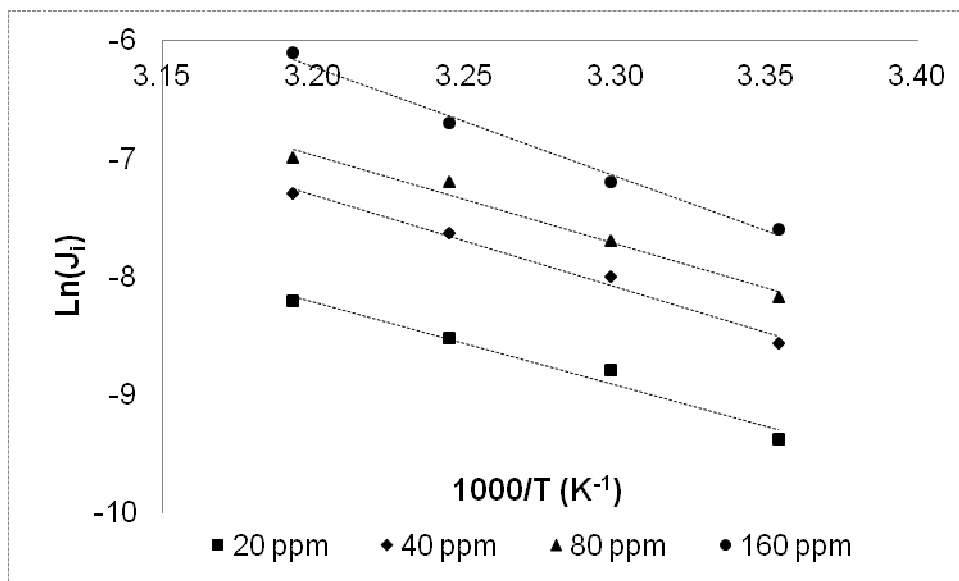


Figura 5.26 - Relação de Arrhenius para a substância i = hexanal em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

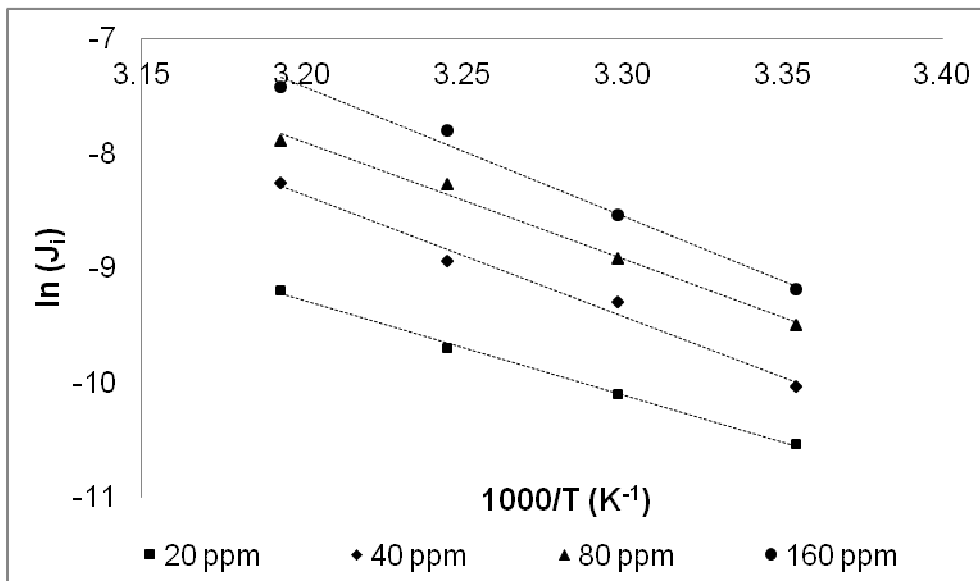


Figura 5.27 - Relação de Arrhenius para a substância  $i = 2$ -fenil etanol em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

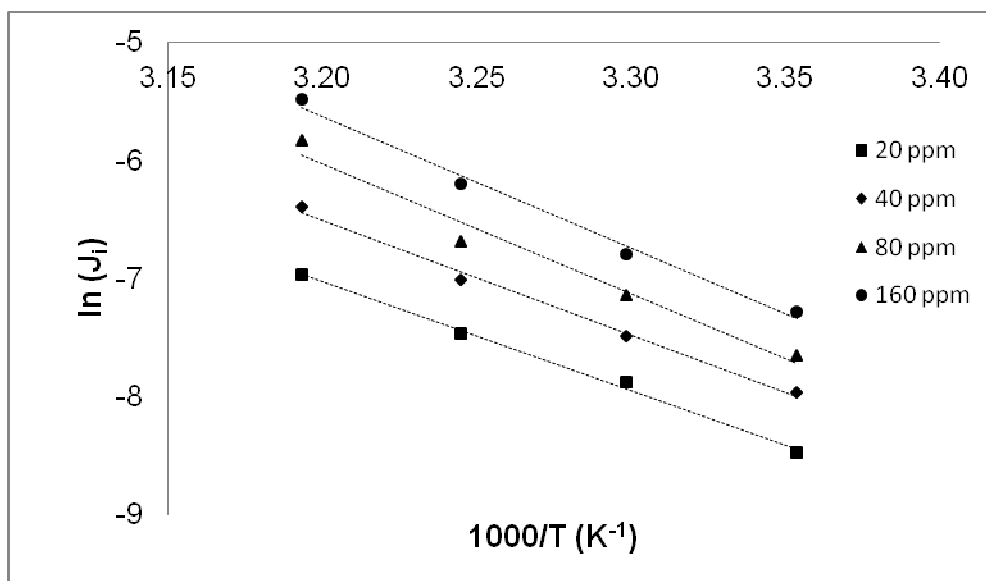


Figura 5.28 - Relação de Arrhenius para a substância  $i =$  linalol em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

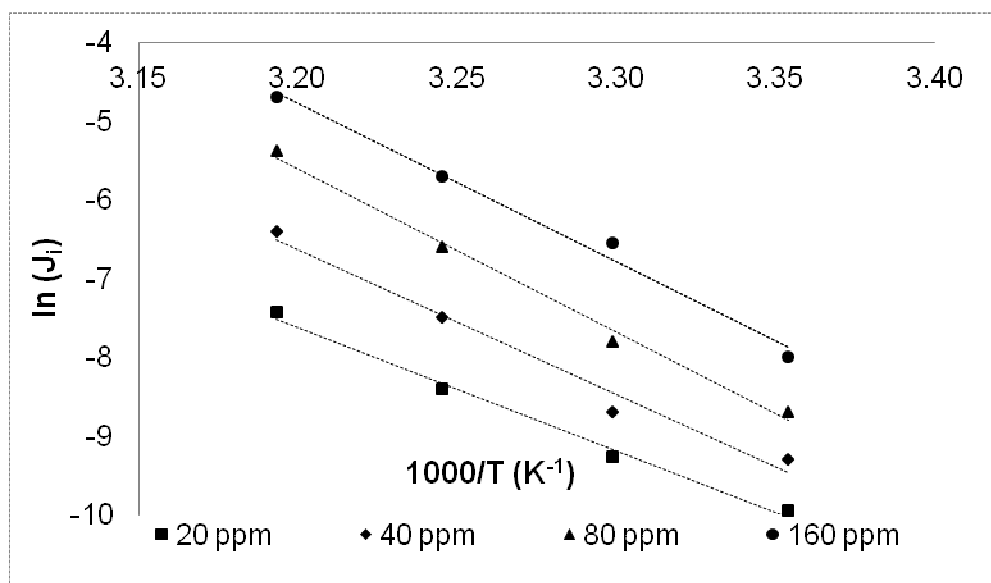


Figura 5.29 - Relação de Arrhenius para a substância  $i$  = butirato de etila em função do recíproco da temperatura para diferentes concentrações

A Tabela 5.9 apresenta a valor da energia de ativação global para as diferentes misturas binárias estudadas em diferentes concentrações.

Comparando as energias de ativação apresentadas nas Tabelas 5.7 e 5.8, constata-se que as energias de ativação para os componentes individuais (Tabela 5.8) são superiores às energias de ativação do fluxo global, as quais são basicamente relativas aos fluxos de água, uma vez que se tinham soluções muito diluídas. Esse fato é um indicador forte de que a permeação do componente orgânico, através da membrana, é mais dependente da temperatura, comparativamente com a permeação da água. Resultados semelhantes são reportados por Raisi *et al.* (2008) no estudo sobre a recuperação de multicomponente do suco de romã por pervaporação. As Figuras de 5.30 a 5.34 apresentam os gráficos de energia de ativação, em função da concentração de componente orgânico em solução.

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

Tabela 5.9 - Energia de ativação aparente para cada componente orgânico estudado em diferentes concentrações

Componente	Concentração (ppm)	Energia de ativação (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
Acetato isoamílico	20	103,3	0,97
	40	66,5	0,97
	80	60,0	0,99
	160	37,3	0,99
Hexanal	20	58,6	0,97
	40	64,8	0,98
	80	62,8	0,97
	160	77,1	0,99
2-fenil etanol	20	68,9	0,99
	40	88,2	0,98
	80	85,1	0,99
	160	94,2	0,99
Butirato de etila	20	132,9	0,99
	40	197,7	0,98
	80	169,2	0,99
	160	68,2	0,98
Linalol	20	76,9	0,99
	40	80,7	0,99
	80	91,4	0,97
	160	92,6	0,99

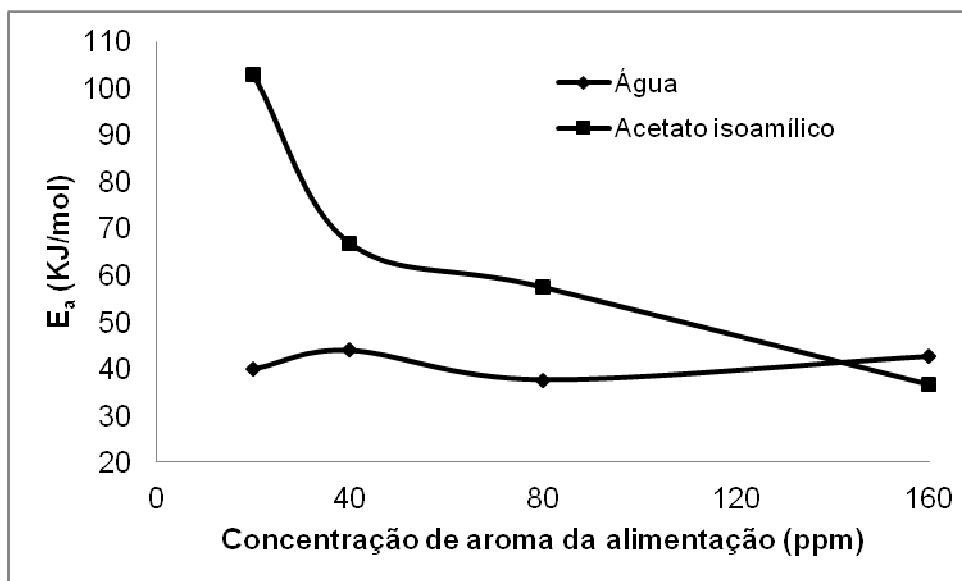


Figura 5.30 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o acetato isoamílico

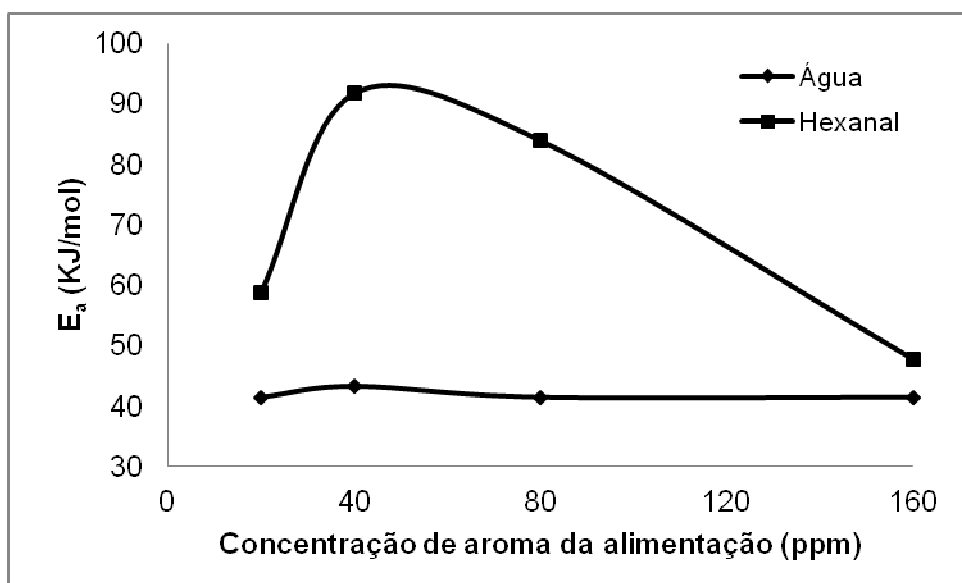


Figura 5.31 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o hexanal

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

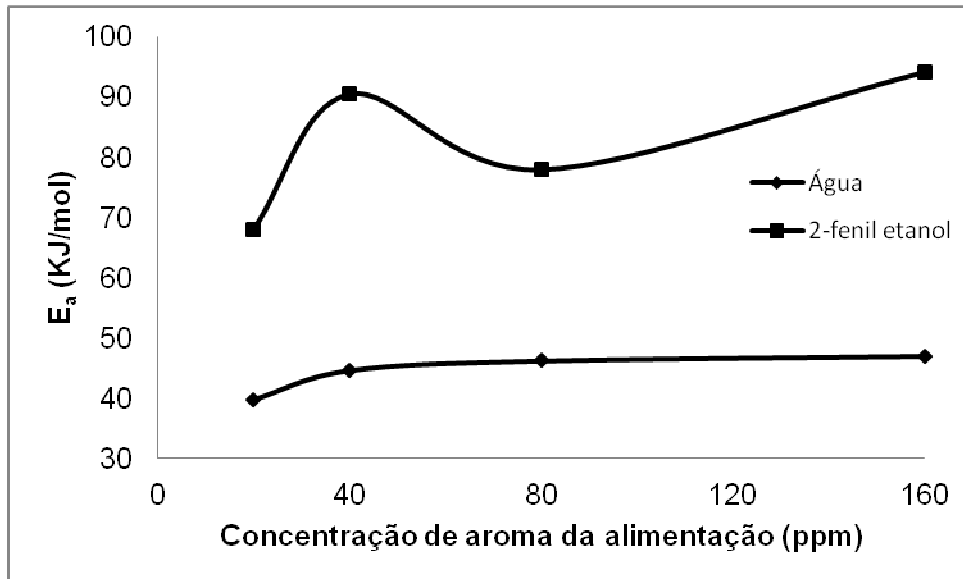


Figura 5.32 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o 2-fenil etanol

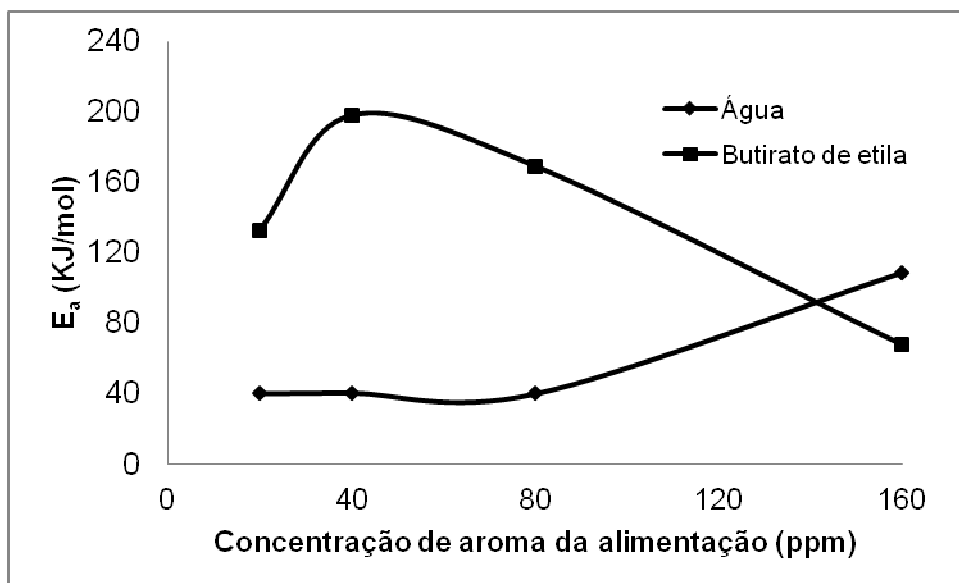


Figura 5.33 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o butirato de etila

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

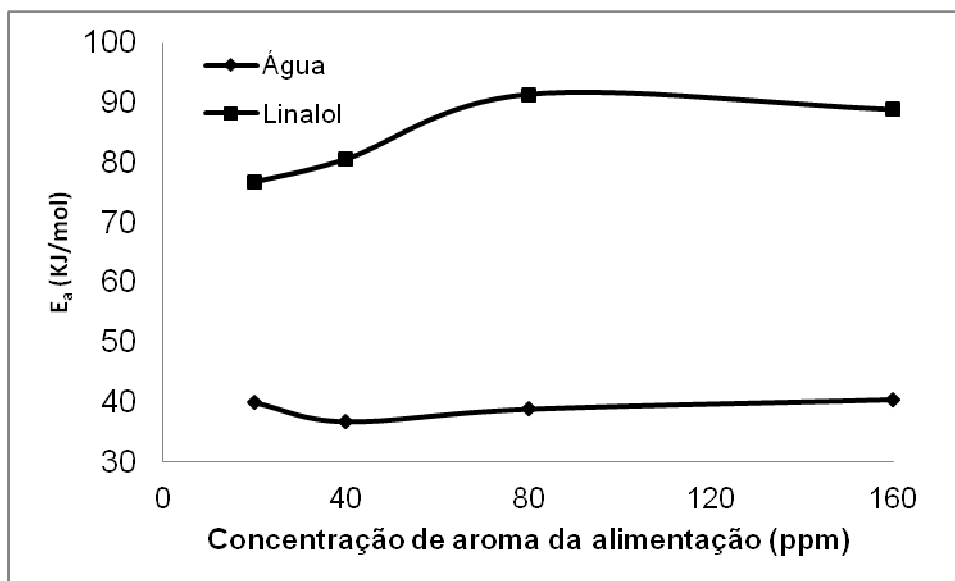
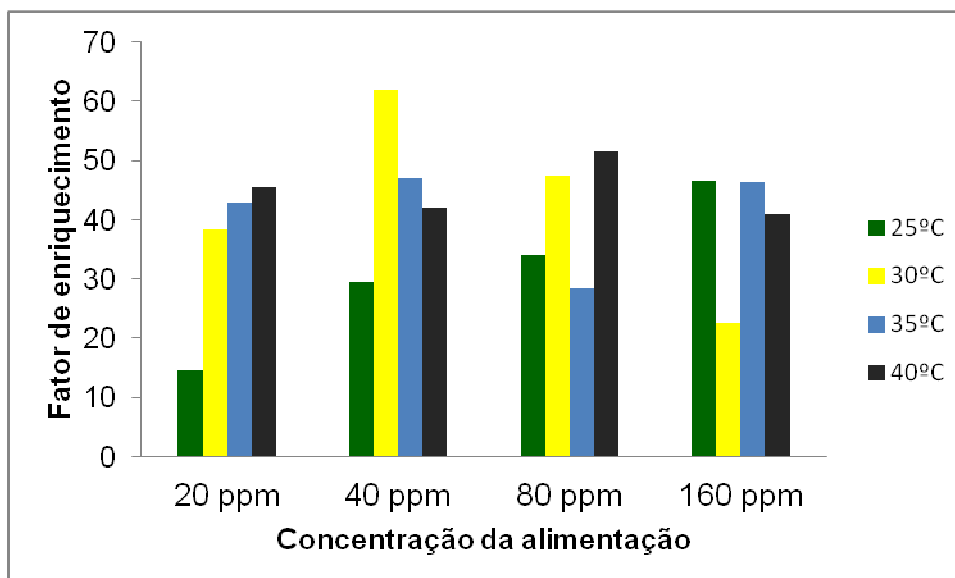


Figura 5.34 - Gráfico de energia de ativação em função da concentração de alimentação para o linalol

O fator de enriquecimento representa a habilidade da membrana em concentrar o componente orgânico, ou aroma, no caso deste trabalho, e esse fator depende das unidades de concentração, as quais sempre devem ser especificadas. No presente trabalho, os fatores de concentração foram calculados como a razão entre a concentração em volume do componente orgânico na alimentação sobre a concentração do componente orgânico (aroma) na corrente de alimentação e, em ambos os casos, foram medidas em ppm – parte por milhão.

As Figuras de 5.35 até 5.39 mostram o fator de enriquecimento em função da concentração de alimentação.





## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

Figura 5.35 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/acetato isoamílico em função da concentração de alimentação

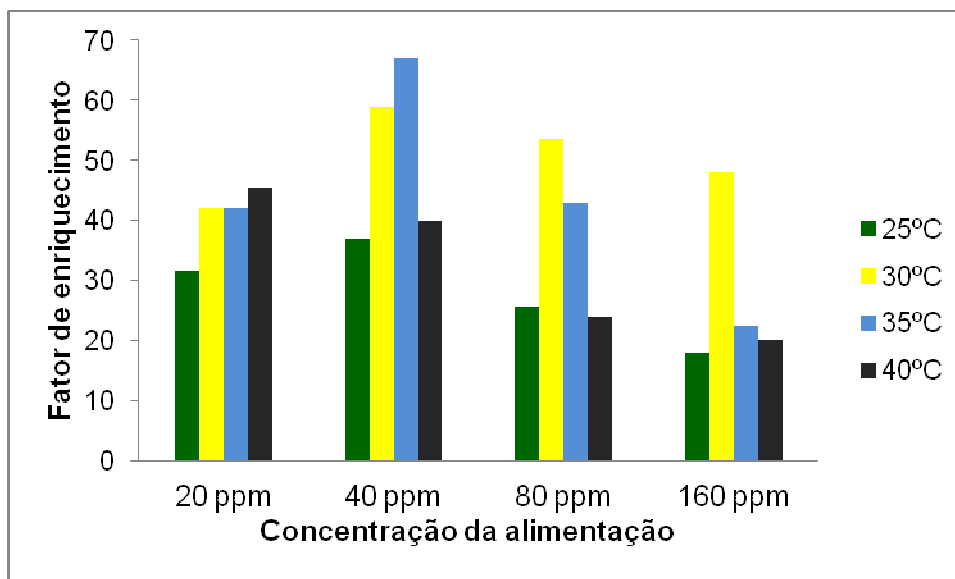


Figura 5.36 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/hexanal em função da concentração de alimentação

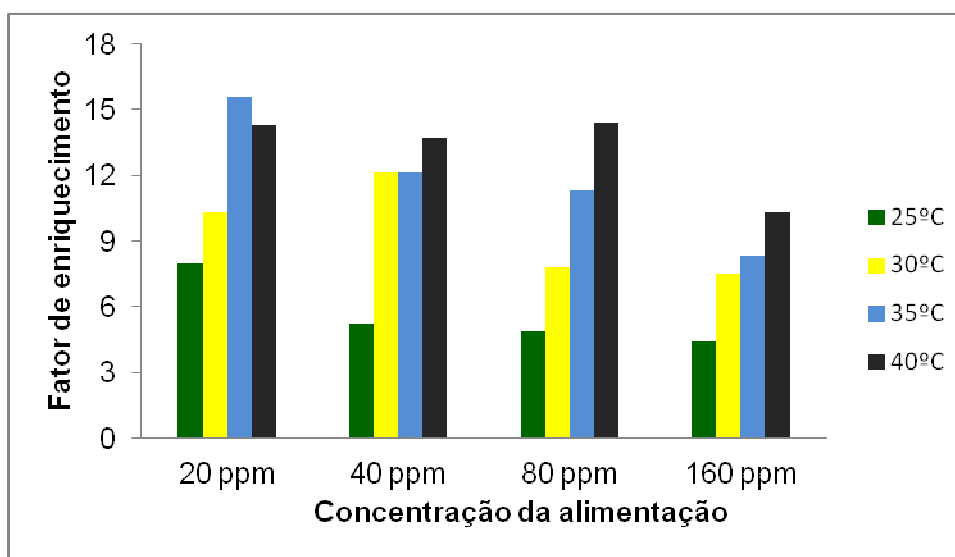


Figura 5.37 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/2-fenil-etanol em função da concentração de alimentação

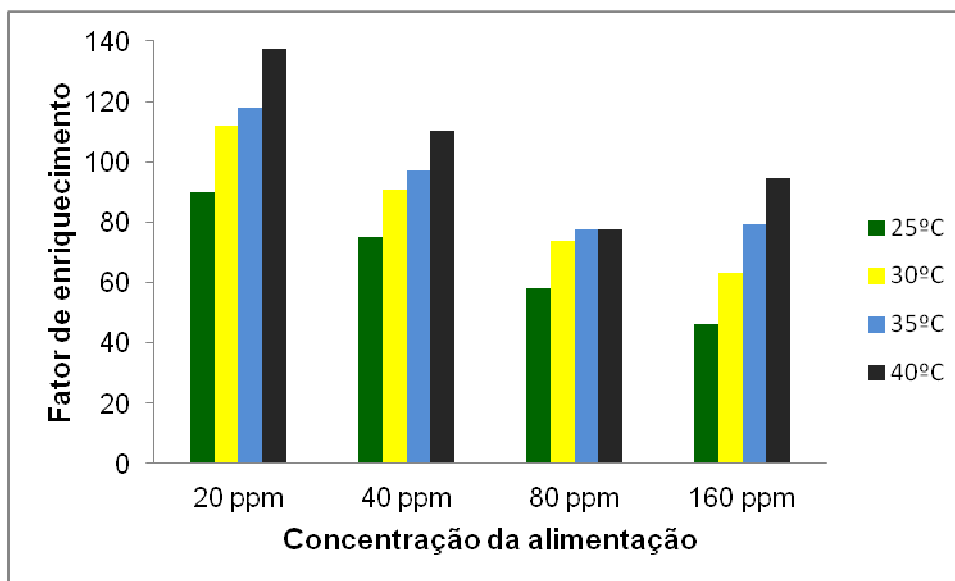


Figura 5.38 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/linalol em função da concentração de alimentação

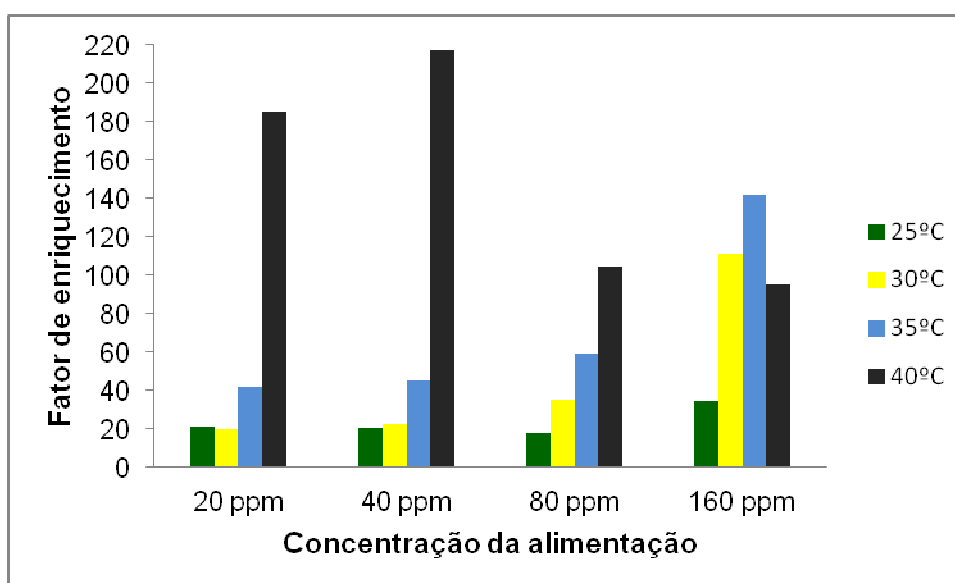


Figura 5.39 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/ butirato de etila em função da concentração de alimentação

Como era esperado, os componentes com maior solubilidade em água apresentaram menores fatores de enriquecimento, ao passo que, quanto mais insolúvel o componente em água tanto maior o fator de separação. Esse fato está associado à preferência da membrana em permear componentes com pouca afinidade com a água.

## Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação

Já as Figuras 5.40 até 5.44 apresentam o fator de enriquecimento como função da temperatura em diferentes concentrações.

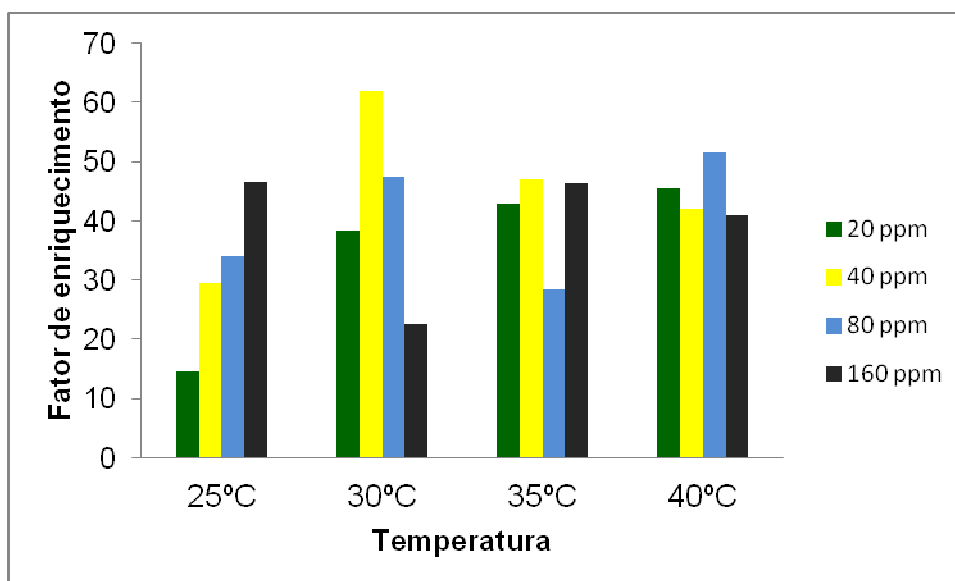


Figura 5.40 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/acetato isoamílico em função da temperatura

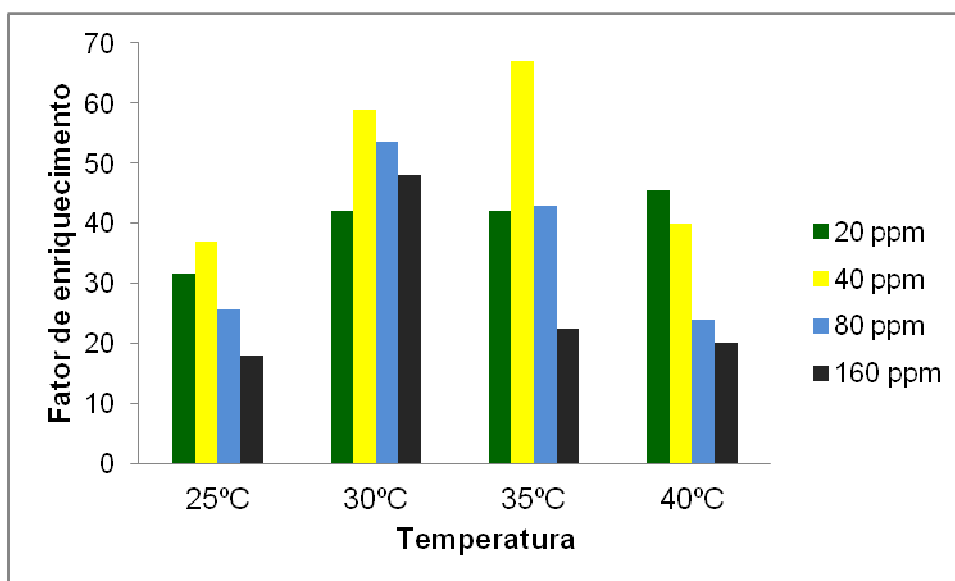


Figura 5.41 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/hexanal em função da temperatura

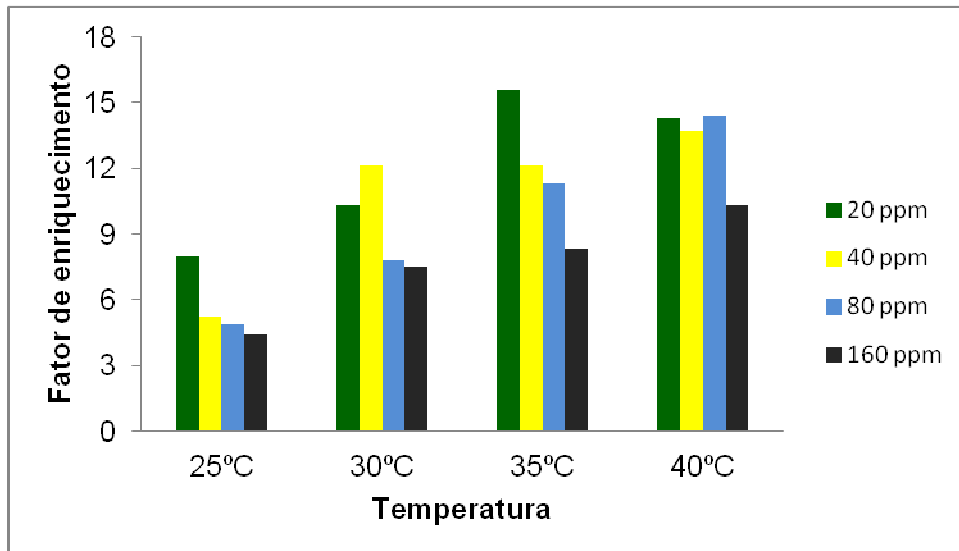


Figura 5.42 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/2-fenil etanol em função da temperatura

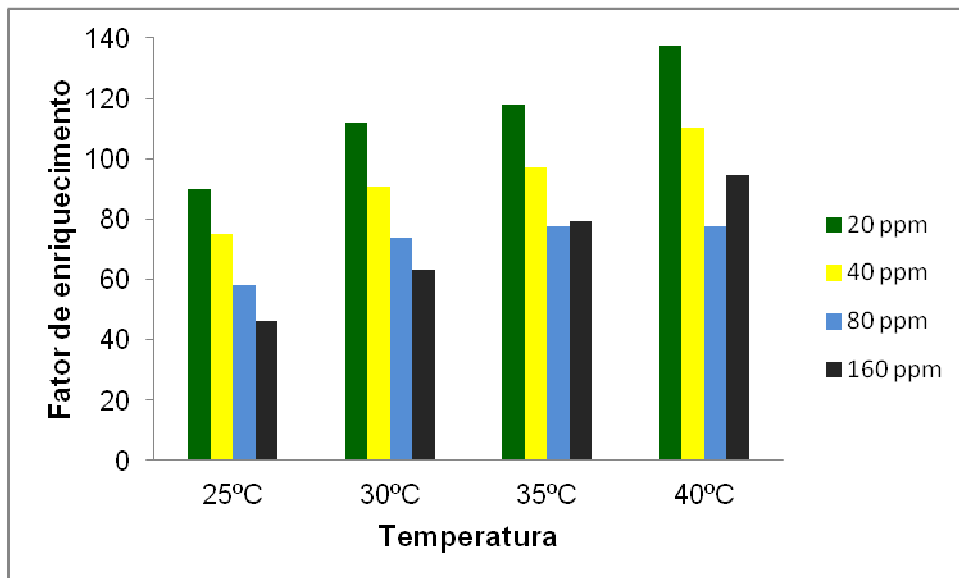


Figura 5.43 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/linalol em função da temperatura

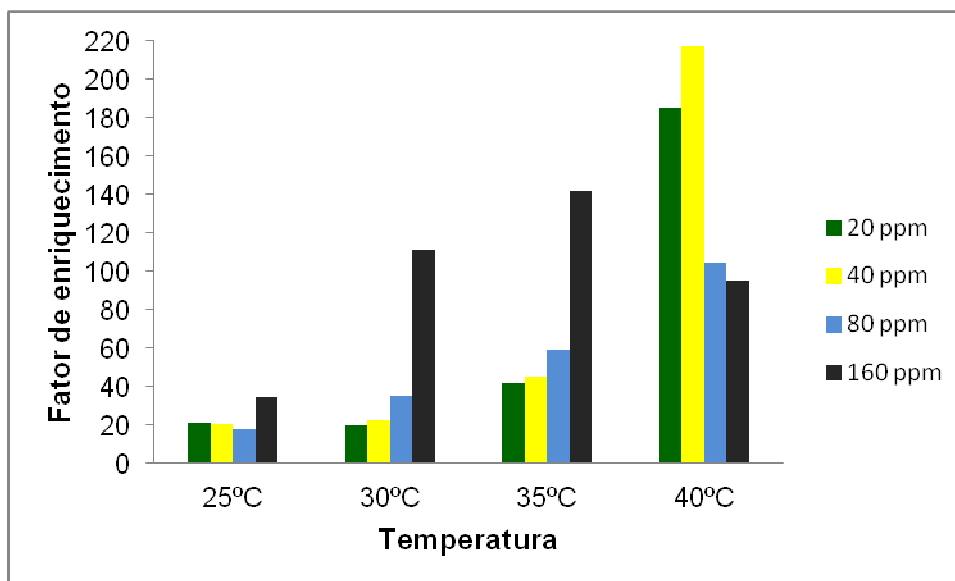


Figura 5.44 - Fator de enriquecimento para a mistura binária água/butirato de etila em função da temperatura

Constatou-se, nas Figuras 5.40 até 5.44, que não houve um padrão de comportamento (ou crescente ou decrescente) para o fator de enriquecimento como função da temperatura. Porém, quando se analisa as Figuras de 5.10 (b) até 5.14 (b) constata-se que o fluxo de aroma permeado aumenta com a temperatura, representando ao mesmo tempo o aumento na concentração do componente orgânico com o aumento de temperatura.

### 5.5 CONCLUSÕES

A recuperação dos componentes voláteis, presentes no suco de maracujá, foi realizada usando a pervaporação em escala laboratorial. A pervaporação de solução binária, com cada um dos componentes: acetato isoamílico, hexanal, 2-fenil etanol, butirato de etila e linalol, foi realizada em diferentes condições experimentais. A membrana empregada foi PEBA-2533.

Como esperado, o aumento da temperatura exerce efeito positivo e significativo para o fluxo de permeado, ou seja, ao proceder ao aumento da temperatura verificou-se o aumento do fluxo global de permeado, de componente orgânico e de água, em todos os ensaios de pervaporação.

O aumento da concentração também ocasionou aumento do fluxo global de permeado, porém não muito significativo. Entretanto, ao aumentar a concentração de alimentação, o fluxo de componente orgânico elevou-se com o aumento da concentração, como previsto pela literatura.

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

Os resultados indicam que a pervaporação é uma tecnologia alternativa e atraente para recuperação dos compostos voláteis presentes no suco de maracujá.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AROJALIAN, A. , RAISI, A. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, n.303, 2007, p. 154.

BINNING, R.C.; R.J. LEE, J.F. JENNING and E.C. MARTIN, **Separation of liquid mixtures by permeation, Ind. Eng. Chem.**, 53, 1961, p.45.

BORJESSON, J., H.O.E. KARLSSON, G. Tragardh, Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. **Journal of Membrane Science**, 119 1996, p.229.

BAUDOT, A. ;MARIN M. Pervaporation of aroma compounds: comparison of membrane performances with vapor-liquid equilibria and engineering aspects of process improvement. **Food Bioprod. Process.** 75 ,1997, p. 117.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA. Resolucao n.104, de 14 de maio de 1999b. Regulamento técnico sobre aditivos aromatizantes/aromas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasilia, DF, 17 maio, 1999.

CABRAL, L. M. C. ; ASSIS, André Von Randow de ; MOLL, Andrea ; BIZZO, Humberto R; MATTA, V. M. . Concentração dos componentes do aroma do suco de caju por pervaporação. Comunicado Técnico - **Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos**, v. 64, 2003, p.1-3.

CATARINO, M., FERREIRA, A., MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation, **Journal of Membrane Science**, 341 (1–2) (2009), pp. 51–59.

CEN, Y. ; STAUDT-BICKEL, C. ; LICHTENTHALER, R. N. Sorption properties of organic solvents in PEBA membranes, **Journal Membrane of Science**, 206 (2002), 341.

CUSSLER, E.L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. Cambridge University Press, Cambridge, England, 2<sup>nd</sup> ed, 1997, p. 343.

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

DAS, S., BANTHIA, A. K., ADHIKARI, B. Pervaporation Separation of Aqueous Chlorophenols by a Novel Polyurethane Urea-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Network Membrane – **Journal Membrane of Science**, 39, 2009, p. 1-9.

DUBEY, V., PANDEY, L. K., SAXENA, C. Pervaporation of Benzene/Cyclohexane Mixtures Through Supramolecular Containing Poly(vinyl acetal) Membranes – **Separation Purification Technology**, 5, 2005, p.1-6.

FENG, X. ; R.Y.M. HUANG, Concentration polarization in pervaporation separation processes, **Journal Membrane of Science**, 92 (1994), 201.

FENG , X.; HUANG, Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review – **Industrial and Engineering of Chemistry Research**, 36, 1997, p.1048- 1066.

FOUAD, E.A., FENG, X. Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: effects of operating conditions and concentration polarization. **Journal of Membrane Science**. n. 323, 2008, p. 428-435.

FOUAD, E.A., FENG, X. Pervaporative separation of n-butanol from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly(dimethyl siloxane) membranes. **Journal of Membrane Science**, n.339, 2009, p. 120-125.

GIMENES, M.L., LIU, L., FENG, X. Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of water/ethanol mixtures. **Journal of Membrane Science**, 295, 2007,71-79.

GEORGE, S.C.; THOMAS, S. Transport Phenomena Through Polymeric Systems– **Progress in Polymer Science**, 26, 2001, p.985-1017.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora E-papers, 2006.

HUANG, R.Y.M. (Ed.). **Pervaporation membrane separation processes**. Elsevier, Amsterdam, 1991.

HAO, X., PRITZKER, M., FENG, X. Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions. **Journal of Membrane Science**. n. 335,2009, p.96-102.

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

- HO, WSW, SIRKAR, KK. **Membrane Handbook**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- Hui, Y.H, Feng, C., Nollet, M.L.M, Guiné, R.R.F, Pessoa, F.L.P., Mosqueira, I.M. Handbook of fruit and vegetable favors.
- ISCI, A., SAHIN, S., SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, n. 75, 2006, p. 36-42.
- JI, W., SIKDAR, S.K.; HWANG, S.T. Sorption, diffusion and permeation of 1,1,1-trichloroethane through adsorbent-filled polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v.103 ,1995, p.243.
- JONQUIÉRES, A.; CLÉMENT, R.; LOCHON, P.; NÉEL, J.; DRESCH, M.; CHRÉTIEN, B. Industrial State-of-the-Art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries– **Journal Membrane Science**, 206, 2002, p.87-117.
- LIU, K.; TONG, Z.; LIU, L.; FENG, X. Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of *n*-butyl acetate via esterification by reactive distillation. **Journal of Membrane Science**, 256, 200, p. 193–201.
- LUE, S.J.; LIAW, T. Separation of Xylene Mixtures Using Polyurethane- Zeolite Composite Membranes. **Desalination**, 193,2006, 137-143.
- MARTINEZ, R.; SANZ, M.T. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. **Journal of Food Engineering**, n.105(1),2011, p. 98-104.
- MOON, G.Y. Synthesis and Preparation of Chitosan Based Membranes for Pervaporation Dehydration in Aqueous Systems of Industrial Interest. **PhD thesis**, the University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada, 2000.
- NEEL, J. Introduction to pervaporation, In: Huang, R.Y.M. (ed.).**Pervaporation membrane separation processes**. Elsevier: Amsterdam, 1991.
- PENG, F.B.; JIANG, Z.Y.; HU, C.L.; WANG, Y.Q.; LU, L.Y.; WU, H. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes without and with  $\beta$ -cyclodextrin. **Desalination**, 193, 2006, p.182.



## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

PEREIRA, C.C.; RIBEIRO, C.P.; NOBREGA, R.; BORGES, C.P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, n.274, 2006,p. 1–23.

PETERS, T.A.; POETH, C.H.S.; BENES, N.E.; BUIJS, H.C.W.M. Ceramic- Supported Thin PVA Pervaporation Membranes Combining High Flux and High Selectivity; Contradicting the Flux-Selectivity Paradigm. **Journal of Membrane Science**, 276,2006, p. 42-50.

RAJAGOPALAN, N.;CHERYAN, M. Pervaporation of grape juice aroma. **Journal of Membrane Science**, 104, 1995, p. 243.

RIBEIRO, C. P. J. **Desenvolvimento de um Processo Combinado de Evaporação por Contato Direto e Permeação de Vapor para Tratamento de Suco de Fruta.**2006. Tese (Doutorado). COPPE/UFRJ, 2006.

SHE, M.; HWANG,S.T. Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation. **Journal of Membrane Science J.**, 279, 2006, p. 86.

SMITHA, B.; SUHANYA, D.; SRIDHAR,S.; RAMAKRISHNA, M. Separation of Organic-Organic Mixtures by Pervaporation-Review. **Journal of Membrane Science**, 241,2004, p. 1-21.

SVANG-ARIYASKUL, A. **Pervaporation dehydration of isopropanol by using chitosan based membranes.** Editora University of Waterloo, 2005.

TU, C-H., LIU Y-L., LEE K-R., LAI J-Y. Hydrophilic Surface-Grafted Poly(tetrafluorethylene) Membranes Using in Pervaporation Dehydration Processes – **Journal of Membrane Science**, 274,2006, p. 47-55.

TUSEL, G.F.; BALLWEG, A. Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water. U.S. Pat., 1983, p. 405-409.

TRIFUNOVIC, O; TRAGARDH, G. Mass transport of aliphatic alcohols and esters through hydrophobic pervaporation membranes. **Separation and Purification Technology**, n.50, 2006, p.51–61.

## **Capítulo 5 - Extração dos aromas do suco de maracujá por pervaporação**

---

UPADHYAY, D. J.; BHAT, N. V. Separation of Azeotropic Mixture Using Modified PVA Membrane – **Journal of Membrane of Science**, 2005, p.181-186.

VILANI, C. Modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2006.

VILLALUENGA, J.P.G.; KHAYET, M.; GODINO, P.; SEOANE, B.; MENGUAL, J.I. Analysis of the Membrane Thickness Effect on the Pervaporation Separation of Methanol/Methyl Tertiary Butyl Ether Mixtures. **Separation and Purification Technology**, 47, 2005, 80-87.

WYNN, N.P.. Pervaporation. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, 2003.

WON, W.; FENG, X.; Lawless; D. Pervaporation with chitosan membranes: separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures. **Journal of Membrane Science**, n.209, 2002, p. 493–508.