



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**OBTENÇÃO DE CORANTE AZUL EM PÓ DE JENIPAPO:
ANÁLISE EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO
INDUZIDA E LEITO DE JORRO**

Elisangela Lima Andrade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria

Coorientadora: Cristiane Maria Leal Costa

Belém - PA

Dezembro de 2016

OBTENÇÃO DE CORANTE AZUL EM PÓ DE JENIPAPO: ANÁLISE
EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO INDUZIDA E
LEITO DE JORRO

Elisangela Lima Andrade

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovado por:

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ/UFPA - Orientador)

Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa
(FEQ/UFPA – Coorientadora)

Profa. Dra. Silvana Mattedi e Silva
(DEQ/UFBA – Membro Externo)

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(CRQ 6ª Região - Membro Externo)

Profa. Dra. Alessandra Santos Lopes
(FEA/UFPA - Membro)

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(FEA/UFPA - Membro)

Belém - PA
Dezembro de 2016

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

Ao meu amor-amigo e aos nossos lindos filhos, que são a minha base de sustentação, meu tudo.

Aos meus amados pais pelo amor incondicional, pela torcida constante, orações, pelo que fizeram e fazem por mim desde que nasci e por tudo que significam em minha vida.

Aos meus irmãos e sobrinhos, por acreditarem em mim e por estarem sempre ao meu lado, não importa a situação.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Lênio Faria, grande e insuperável mestre, pelo todo conhecimento compartilhado, paciência e apoio irrestrito. Lhe sou eternamente grata por tudo.

A minha Coorientadora, Profa. Dra. Cristiane Costa, sou muito grata pela amizade, incentivo, confiança e todo apoio dado a esta pesquisa. Pessoa e profissional admirável! Um exemplo a ser seguido.

À minha querida sogra D. Lúcia Faria, pessoa de muita personalidade e força. A qual sou muito grata pelo apoio com meus filhos e por tantos mais, sem o qual não teria conseguido realizar este trabalho.

À minhas amigas-irmãs Cristyane Mano, Keila Tuma, Keyla Otaviana, Lorena Corumbá e Raimunda Barata, pela amizade sincera e rara, diante dos inúmeros momentos já vividos, bons e ruins.

Aos queridos amigos do GEPRON: Maria Valente, Daniela Lira, Érika Milene, Rosilene Costa e Adriano Paixão pela amizade e principalmente à minha amiga Elza Brandão, pela amizade, apoio e parceria, sem falar nos incontáveis momentos de total descontração.

Aos colegas de curso: Mirosława Luczynski, Adriana Mendes, Alacid Neves, Eduardo Mafra, Narciso Cardoso (*in memoriam*) e Raimunda Maia, pelos descontraídos momentos de estudo e conversas, tornando esta caminhada mais suave.

Aos meus queridos orientados, Bruno Valle, Thiago Melo e Marla Veríssimo pelas muitas trocas de informações e convivência e à querida Carolina Coelho na ajuda da realização das corridas experimentais.

Ao amigo, Rafael Nascimento, pela ajuda nas análises realizadas na UNICAMP, importante apoio nas aulas de graduação e na obtenção dos dados experimentais no leito de jorro, pessoa de minha grande estima.

Às técnicas, Rafaela Pinheiro e Samara Menezes por todo apoio nas muitas análises e pela amizade.

Ao Dr. Matheus Furtado, caro amigo, por sempre poder contar com seu apoio e amizade.

Ao Eng. Lênio Jr, pelo auxílio nos desenhos dos esquemas do sistema de extração e leito de jorro.

Ao amigo querido, Sr. Ferdinando, nosso experiente e sagaz parobotânico, sempre disposto a ajudar nas coletas e identificação das plantas.

Ao Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG), pelas análises de MEV/EDS dos produtos em pó obtidos neste trabalho.

À UNICAMP por disponibilizar infraestrutura para realização de algumas análises.

À CAPES/CNPq pelo auxílio financeiro.

A UFPA e PRODERNA, pela infraestrutura, suporte e oportunidade.

*Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais
evidente fica nossa ignorância*

John F. Kennedy

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

OBTENÇÃO DE CORANTE AZUL EM PÓ DE JENIPAPO: ANÁLISE EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO INDUZIDA E LEITO DE JORRO

Elisangela Lima Andrade

Dezembro/2016

Orientadores: Lênio José Guerreiro de Faria
Cristiane Maria Leal Costa

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

RESUMO

Com o avanço de novas tecnologias no mercado de corantes, já é possível encontrar alternativas naturais em substituição as muitas variedades artificiais. Os corantes naturais a base de vegetais, como frutas, conferem ao produto uma aparência mais natural, ao contrário do que acontece com as tonalidades sintéticas. Em vista desse contexto, objetiva-se estudar o processo de secagem da mistura aquosa de corante extraído do fruto verde de jenipapo (*Genipa americana* L.) e agente carreador (amido de mandioca) em leite de jorro como uma alternativa viável para obtenção do corante em pó, com base em experimentos estatisticamente planejados, avaliando a eficiência de produção de pó, sua estabilidade, teores de umidade finais, bem como suas características físico-químicas. No intuito de favorecer o contato fluido-partícula e um movimento padrão cíclico, proporcionando um controle mais efetivo do processo, utilizou-se partículas inertes (polietileno de baixa densidade), pois esta técnica possibilita operar com partículas grandes. Inicialmente realiza-se a caracterização física de frutos verdes de jenipapo e se extrai um corante azul de seu endocarpo por meio dos processos de oxidação induzida e por solvente, utilizando-se água, oxigênio do ar e temperatura controlada, como catalisador. Neste sentido, a secagem em leite de jorro da solução composta pela mistura corante azul de jenipapo e amido de mandioca, propicia redução significativa da atividade de água e consequentemente, na sua conservação e estabilização das suas propriedades corantes que o torna uma alternativa bastante viável como sucedâneo aos corantes azuis artificiais. Avalia-se a estabilidade do extrato corante frente a fatores degradativos como luz e temperatura, e estuda-se o comportamento reológico de suspensões aquosas do corante, em função da concentração e temperatura, visando estabelecer as condições para seu transporte em tubulações, caso seja industrializado.

Palavras-chave: *Genipa americana* L., jenipapo, corante azul, leite de jorro, oxidação induzida, planejamento Box-Behnken

Abstract of de Tesis presented to the PRODERNA/UFPA as a part of the requirements for obtaining the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

OBTAINING BLUE DYE IN POWDER FROM GENIPAP:
EXPERIMENTAL ANALYSIS OF INDUCED OXIDATION AND
SPOUTED BED PROCESSES

Elisangela Lima Andrade

Dezembro/2016

Advisors: Lênio José Guerreiro de Faria

Cristiane Maria Leal Costa

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

ABSTRACT

With the advancement of new technologies in the dye market, it is already possible to find substitute alternatives like many artificial variations. Dyes are a vegetable base, like fruits, give the product a more natural appearance, as opposed to synthetic shades. In view of the context, the objective is to study the drying process of the aqueous dye mixture extracted from the unripe genipap fruit (*Genipa americana* L.) and the transport agent (cassava starch) in the spouted bed as a viable alternative to obtain dye powder, based on statistically planned experiments, evaluating the efficiency of powder production, stability, final moisture contents, as well physicochemical characteristics. In order to favor the fluid-particle contact and a cyclic standard movement, providing a control over the effective of the process, the inert particles (low density polyethylene) were used, for this technique it is possible to operate with large particles. Initially a physical characterization of unripe fruits of genipap is carried out and it extracts a blue dye from its endocarp by means of processes of induced oxidation and solvent, using water, oxygen and controlled temperature, like catalyst. In this sense, spouted bed drying of the solution composed of the blue dye mixture of genipap and cassava starch, leads to a significant reduction in water activity and, consequently, in its conservation and stabilization of its coloring properties, which makes it a viable alternative as It happens to the artificial blue dyes. To evaluate the stability of the dye extract against temperature and temperature degrades, and to study the rheological behavior of aqueous dye suspensions, as a function of concentration and temperature, aiming to establish as conditions for their transport in pipelines.

Keywords: *Genipa americana* L., genipap, blue dye, spouted bed, induced oxidation, Box-Behnken design

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Ilustração externa e interna dos frutos do jenipapeiro, verde e maduro.....	23
Figura 2.2 – Vista parcial da árvore de jenipapo	24
Figura 2.3 – Espectro de energia radiante.....	29
Figura 2.4 – Representação parcial do sistema de cor Munsell.....	29
Figura 2.5 – Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIEL *a*b*.....	30
Figura 2.6 – Estrutura molecular em 3D do pigmento azul (a) e da genipina (b).....	39
Figura 2.7 – Estruturas químicas dos iridóides da <i>Genipa americana</i> L.....	41
Figura 2.8 – Reação de formação do pigmento azul a partir do geniposídeo.....	42
Figura 2.9 – Leito de jorro com suas regiões características.....	45
Figura 2.10 – Diagrama geral dos regimes de escoamento.....	46
Figura 2.11 – Diagrama de Geldart (1973).....	49
Figura 2.12 – Curva característica de um leito de jorro.....	50
Figura 2.12 – Ciclo de recobrimento, secagem e rompimento do filme da suspensão no inerte.....	55
Figura 3.1 – Exsicata de <i>G. americana</i> L.	59
Figura 3.2 – Registro no herbário do MPEG.....	59
Figura 3.3 – Fluxograma geral dos processos e operações para a extração, caracterização e análise dos corantes de jenipapo.....	61
Figura 3.4 – Jenipapo: (a) flor e fruto verde, (b) árvore e frutos, (c) fruto verde recentemente seccionado, (d) fruto verde com o endocarpo oxidado.....	62
Figura 3.5 – Esquema do tambor rotativo para determinação do ângulo de repouso dinâmico das partículas do corante total de jenipapo.....	65
Figura 3.6 – Tambor rotativo contendo amostra do corante azul.....	65
Figura 3.7 – Esquema da montagem experimental de extração por solvente	66
Figura 3.8 – Detalhe do extrator contendo o corante azul de jenipapo.....	67
Figura 3.9 – Esquema do leito de jorro utilizado para a obtenção do pigmento em pó.....	70
Figura 3.10 – Esquema do jorro convencional e foto.....	72
Figura 3.11 – Câmaras para testes de estabilidade à luz.....	83
Figura 4.1 – Histograma de distribuição normalizada da massa do endocarpo dos frutos.....	85
Figura 4.3 – Histograma dos resíduos (A) e dos resíduos padronizados (B) para estimativa da massa M (g) de frutos de jenipapo	87
Figura 4.4 – Distribuição de resíduos e de resíduos padronizados em função dos valores preditos pelo modelo de regressão (A) e observados (B) para a massa M (g) de frutos de jenipapo	88
Figura 4.5 – Probabilidade normal dos resíduos para a estimativa da massa M (g) de frutos de jenipapo	88
Figura 4.6 – Corante em pó obtido do fruto de jenipapo verde	89
Figura 4.7 – Extratos corantes de jenipapo: (A) término do processo, (B) após uma semana de armazenamento ao abrigo da luz e em ambiente refrigerado	89
Figura 4.8 – AGA de retidos.....	92
Figura 4.9 – Gráfico de barras da análise granulométrica diferencial.....	92
Figura 4.10 – Cubetas contendo soluções corantes	94

Figura 4.11 – Microscopia eletrônica de varredura para o corante de jenipapo em pó obtido por oxidação induzida.....	96
Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura do corante de jenipapo em pó obtido em leite de jorro.....	97
Figura 4.13 – EDS da amostra corante sem adição de agente carreador na suspensão.....	98
Figura 4.14 – EDS da amostra corante com adição de 15% de amido na suspensão.....	98
Figura 4.15 – EDS da amostra corante com adição de 30% de amido na suspensão.....	99
Figura 4.16 – (A):Curvas de tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulkley; (B) Curvas de viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação, ambas para o extrato corante de jenipapo a 45°C em função da concentração.....	101
Figura 4.17 – Curvas de viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de deformação para o extrato corante de jenipapo em função da temperatura. (A): na concentração de 15%; (B): na concentração de 5%.....	102
Figura 4.18 – Partículas inertes aglutinadas.....	103
Figura 4.19 – Partículas inertes aderidas ao leite.....	103
Figura 4.20 – Curvas da fluidodinâmica dos inertes (Ida).....	104
Figura 4.21 – Curvas da fluidodinâmica dos inertes (Volta).....	104
Figura 4.22 – Curvas da fluidodinâmica dos inertes (Ida e Volta).....	105
Figura 4.23 – (a) Gráfico de Pareto para Xfbu; (b) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para Xfbu.....	110
Figura 4.24 – Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Xfbu: (a) Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores preditos; (b) Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores observados; (c) Gráfico de resíduos padronizados <i>versus</i> valores observados; (d) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.....	114
Figura 4.25 – (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível para Xfbu (umidade final do pó em percentagem, base úmida) de X3 (concentração de agente carreador) <i>versus</i> X1 (temperatura do ar de entrada) para X2 = 0 (pressão de atomização no ponto central).....	115
Figura 4.26 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para Epp.....	117
Figura 4.27 – Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Epp: (a) Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores preditos; (b) Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores observados; (c) Gráfico de resíduos padronizados <i>versus</i> valores observados; (d) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.....	120
Figura 4.28 – (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de nível para Epp (eficiência de produção de pó em percentagem) de X3 (concentração de agente carreador) <i>versus</i> X1 (temperatura do ar de entrada) para X2 = 0 (pressão de atomização no ponto central).....	121
Figura 4.29 – (a) Gráfico de Pareto; (b) Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para AzG.....	122
Figura 4.30 – Distribuição de resíduos e teste de normalidade para AgZ: (a) Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores preditos; (b) Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores observados; (c) Gráfico de resíduos padronizados <i>versus</i> valores observados; (d) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.....	126
Figura 4.31 – (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível para AzG (concentração de azul de genipina, mg/L) de X3 (concentração de agente carreador) <i>versus</i> X1 (temperatura do ar de entrada) para X2 = 0 (pressão de atomização no ponto central).....	127
Figura 4.32 – Gráfico da função desejabilidade para as respostas teor de umidade final, eficiência de produção de pó e concentração de corante azul de genipina.....	133

Figura 4.33 – Concentração de pigmento azul versus tempo, em função do iluminamento da amostra na presença de oxigênio.....	136
Figura 4.34 – Concentração de pigmento azul versus tempo em função da temperatura, na presença de oxigênio e ausência de luz.....	138
Figura 4.35 – Tubos de ensaio no interior de uma câmara (a esquerda), contendo amostras do corante na diluição compatível às análises espectrofotométricas (translúcidas), a partir da solução corante recém extraída (a direita), para o início dos ensaios (t=0).....	141
Figura 4.36 – Tubos de ensaio no interior de uma câmara, contendo amostras ao final dos ensaios de estabilidade à luz (t = 27 dias).....	141
Figura 4.37 – Tubos de ensaio no interior de uma câmara, contendo amostras ao final dos ensaios de estabilidade à temperatura (t = 10 dias).....	142
Figura 4.38 – Aspecto das amostras corantes na região de maior síntese do pigmento, nos testes de estabilidade à luz.....	142
Figura 4.39 – Aspecto das amostras corantes na região de maior síntese do pigmento, nos testes de estabilidade à temperatura.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química dos frutos de jenipapo verde, de vez e maduro	25
Tabela 2.2 – Características físico-químicas do mesocarpo e endocarpo de jenipapo.....	26
Tabela 2.3 – Corantes naturais e suas atribuições.....	33
Tabela 2.4 – Classificação de partículas de acordo com Geldart (1973).....	49
Tabela 2.5 – Correlações para queda de pressão máxima (ΔPM).....	51
Tabela 2.6 – Correlações para queda de pressão no mínimo jorro (ΔPms).....	51
Tabela 2.7 – Correlações para queda de pressão no jorro estável (ΔPs).....	52
Tabela 2.8 - Correlações para velocidade no mínimo jorro (Ums).....	53
Tabela 3.1 – Propriedades físicas dos frutos verdes de jenipapo.....	60
Tabela 3.2 – Propriedades físicas do corante de jenipapo em pó.....	63
Tabela 3.3 – Classificação de sólidos particulados.....	64
Tabela 3.4 – Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso.....	65
Tabela 3.5 – Escoabilidade em relação ao ângulo de repouso.....	75
Tabela 3.6 – Classificação da escoabilidade do pó baseada no índice de Carr (IC).....	78
Tabela 3.7 – Modelos reológicos (RAO, 2010).....	79
Tabela 4.1 – Distribuição de frequência para a massa do endocarpo dos frutos de jenipapo verdes, mE (g).....	85
Tabela 4.2 – Estatísticas descritivas para valores amostrais tabelados da massa do endocarpo dos frutos de jenipapo verdes, mE (g).....	85
Tabela 4.3 – Caracterização física dos frutos de jenipapo.....	86
Tabela 4.4 – Sumário da regressão para a resposta massa de jenipapo: M (g)	87
Tabela 4.5 – Análise de variância para a resposta massa de jenipapo: M (g).....	87
Tabela 4.6 – Análise granulométrica diferencial (AGD)	90
Tabela 4.7 – Análise granulométrica acumulada (AGA)	91
Tabela 4.8 – Propriedades do endocarpo do fruto, suspensão e do corante em pó oxidado.....	92
Tabela 4.9 – Concentrações de pigmento azul e absorbâncias médias das amostras de corantes	94
Tabela 4.10 – Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley ajustado aos pontos experimentais de tensão versus deformação para o corante de jenipapo em função da concentração e temperatura.....	101
Tabela 4.11 – Características das partículas inertes.....	104
Tabela 4.12 – Propriedades físicas do corante da suspensão corante/agente carreador.....	107
Tabela 4.13 – Propriedades físicas do corante de jenipapo em pó.....	107
Tabela 4.14 – Variáveis de entrada e respectivos níveis.....	109
Tabela 4.15 – Matriz de Experimento de Box-Behnken.....	109
Tabela 4.16 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para Xfbu.....	110
Tabela 4.17 – Análise de variância (ANOVA) para Xfbu.....	112
Tabela 4.18 – Valores observados, preditos, resíduo e resíduo padronizado para Xfbu.....	113
Tabela 4.19 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para Epp.....	117
Tabela 4.20 – Análise de variância (ANOVA) para Epp.....	118
Tabela 4.21 – Valores observados, preditos, resíduo e resíduo padronizado para Epp.....	119
Tabela 4.22 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para AzG.....	122
Tabela 4.23 – Análise de variância (ANOVA) para AzG.....	123
Tabela 4.24 – Valores observados, preditos, resíduo e resíduo padronizado para AzG.....	124
Tabela 4.25 – Efeito dos fatores X1, X2 e X3 sobre as respostas Xfbu, Epp e AzG.....	127
Tabela 4.26 – Valores atribuídos à função desejabilidade global.....	130

Tabela 4.27 – Escala de desejabilidade segundo Lazic (2004).....	130
Tabela 4.28 – Otimização das respostas utilizando a função desejabilidade.....	132
Tabela 4.29 – Características das câmaras de estabilidade.....	133
Tabela 4.30 – Absorvâncias e respectivas concentrações de pigmento azul em função do iluminamento incidente.....	133
Tabela 4.31– Comparação das médias da concentração de pigmento azul (mg/L) sob influência do iluminamento, em função do tempo.....	134
Tabela 4.32 – Absorvâncias e respectivas concentrações de pigmento azul em função da temperatura (valores médios).....	136
Tabela 4.33 – Comparação de médias da concentração de pigmento azul (mg/L) sob influência da temperatura, em função do tempo.....	137
Tabela 4.34 – Estabilidade à luz e à temperatura do corante azul de genipina.....	138
Tabela 4.35 – Parâmetros de cor (CIEL*a*b*) e aspectos visuais do extrato corante de jenipapo, antes e após os ensaios de estabilidade.....	139

SUMÁRIO

CAPITULO 1 INTRODUÇÃO	18
1.1 – OBJETIVOS	19
1.1.1 – Objetivo geral.....	19
1.1.2 – Objetivos específicos.....	19
CAPITULO 2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 – JENIPAPO (<i>Genipa americana</i> L.)	21
2.1.1 – Origem e ocorrência	21
2.1.2 – Taxonomia e etimologia	22
2.1.3 – Características botânicas e plantio	22
2.1.4 – Ataque de pragas	26
2.1.5 – Utilização e sua importância econômica	27
2.2 – A IMPORTÂNCIA DA COR.....	27
2.2.1 – Conceituação de cor	28
2.2.2 – Medição de cor.....	29
2.3 – CORANTES	31
2.3.1 – Definição e classificação	31
2.3.1.1 – Corantes naturais.....	32
2.3.1.2 - Corantes artificiais idênticos aos naturais	33
2.3.1.3 – Corantes artificiais.....	34
2.3.2 – Corantes naturais versus corantes artificiais.....	34
2.3.2.1 – Vantagens e desvantagens dos corantes artificiais e naturais	35
2.3.3 – O mercado de corantes no Brasil	36
2.3.4 – A utilização de corantes no mundo	38
2.4 – GENIPINA	39
2.4.1 – Formação do pigmento azul.....	39
2.4.2 – Estudo da Química dos Iridóides	40
2.5 – EXTRAÇÃO DE CORANTES VEGETAIS AZUIS	42

2.6 – SECAGEM	43
2.6.1 – Aspectos gerais	43
2.6.2 – Leito de Jorro	44
2.6.3 – Publicações relacionadas a secagem em leito de jorro.....	46
2.6.4 – Classificação das partículas e curva característica de leito de jorro	49
2.6.5 – Secagem de pastas em leito de jorro	53
2.7 – REOLOGIA DE SUSPENSÕES AQUOSAS	55
2.8 – PLANEJAMENTO, ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	56
CAPÍTULO 3 MATERIAL E METODOLOGIA.....	59
3.1 – MATERIAL.....	59
3.1.1 – Procedência e Identificação	59
3.1.2 – Caracterização física do fruto de jenipapo.....	60
3.2 – PRÉ-PROCESSAMENTO DOS FRUTOS DE JENIPAPO	60
3.3 – PROCEDIMENTO GERAL PARA A OBTENÇÃO DO PIGMENTO EM PÓ E PARA OS EXPERIMENTOS COM O PRODUTO	61
3.4 – OBTENÇÃO DE CORANTE AZUL EM PÓ POR OXIDAÇÃO INDUZIDA ...	62
3.4.1 – Caracterização física do corante em pó obtido por oxidação	63
3.4.2 – Análise granulométrica do corante em pó por peneiramento	63
3.4.3 – Escoabilidade do corante em pó (ângulo de repouso).....	64
3.5 – EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	65
3.6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA SOLUÇÃO CORANTE	67
3.6.1 – Sólidos totais.....	67
3.6.2 – Massa específica.....	68
3.6.3 – Índice de refração e sólidos solúveis (°Brix).....	68
3.6.4 – Formulação das pastas	68
3.6.5 – Partículas inertes utilizadas no leito de jorro	69
3.7 - UNIDADE EXPERIMENTAL – LEITO DE JORRO	69
3.6.6 – Testes preliminares com o sistema operacional em leito de jorro	72
3.7 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA PASTA PARA OBTENÇÃO DO PIGMENTO EM PÓ NO LEITO DE JORRO.....	72

3.7.1 – Concentração de sólidos	72
3.7.2 – Massa específica.....	72
3.7.3 – Tensão superficial	72
3.8 – CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INERTES	73
3.8.1 – Granulometria	73
3.8.2 – Massa específica real.....	74
3.8.3 – Porosidade do leito	74
3.8.4 – Esfericidade das partículas	74
3.8.5 – Ângulo de repouso das partículas de corante de jenipapo.....	75
3.9 – PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO EM LEITO DE JORRO.....	75
3.10 – CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO CORANTE DE JENIPAPO/AMIDO DE MANDIOCA EM PÓ	77
3.10.1 – Morfologia das partículas do corante em pó por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)	77
3.10.2 – Escoabilidade do corante em pó.....	77
3.10.3 – Solubilidade corante em pó.....	78
3.10.4 – Tempo de instantaneização do corante em pó	78
3.11 – REOLOGIA DA SUSPENSÃO AQUOSA DE CORANTE EM PÓ OBTIDO PELO PROCESSO OXIDATIVO.....	79
3.11.1 – Modelos reológicos	79
3.11.2 – Medida dos parâmetros reológicos.....	80
3.12 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO CORANTE TOTAL.....	81
3.13 – ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA (CORANTE TOTAL E SUSPENSÃO CORANTE).....	81
3.14 – ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO: ÁGUA/PIGMENTO EM PÓ OBTIDO NO LEITO DE JORRO	82
3.14.1 – Estabilidade à luz	82
3.15.2 Estabilidade à temperatura.....	83
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84

4.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS FRUTOS DE JENIPAPO	84
4.1.1 – Análise de regressão para a massa total em função dos diâmetros longitudinal e transversal de frutos de jenipapo	86
Com os dados da Tabela 4.5 a equação de regressão toma a forma da Equação 4.2, que consiste do modelo representativo da massa total (M) em função dos diâmetros.....	87
4.2 – OBTENÇÃO DO PÓ POR OXIDAÇÃO E DO EXTRATO AQUOSO DO CORANTE DE JENIPAPO	89
4.2.1 – Obtenção do corante em pó por oxidação induzida	89
4.2.2 – Obtenção do extrato corante por solvente	90
4.3 – GRANULOMETRIA DO CORANTE DE JENIPAPO OBTIDO POR OXIDAÇÃO INDUZIDA	90
4.4 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO FRUTO, SUSPENSÃO AQUOSA E CORANTE EM PÓ OXIDADO.....	93
4.5 – VARIAÇÃO DA COLORAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO PIGMENTO AZUL DE GENIPINA	93
4.6 – RESULTADO DA ANÁLISE POR MEV E EDS DO CORANTE EM PÓ.....	95
4.6.1 – MEV e EDS do corante em pó obtido por oxidação induzida.....	95
4.6.2 – MEV e EDS do corante em pó obtido em leite de jorro a partir da suspensão pigmento/agente carreador	96
4.6.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	97
4.6.2.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia.....	98
4.7 – AVALIAÇÃO REOLÓGICA DA SUSPENSÃO: ÁGUA/CORANTE DE JENIPAPO EM PÓ POR OXIDAÇÃO	99
4.8 – PROCESSAMENTO EM LEITO DE JORRO: ESTUDOS PRELIMINARES .	103
4.8.1– Definição do agente carreador para a preparação da pasta.....	103
4.8.2– Caracterização física das partículas inertes	104
4.8.3– Comportamento fluidodinâmico das partículas inertes	105
4.8.4 – Caracterização da suspensão corante de jenipapo/agente carreador	106
4.8.5 – Propriedades físicas do corante de jenipapo em pó.....	107
4.9 – ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO CORANTE DE JENIPAPO EM LEITO E JORRO	108

4.9.1 – Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta X_{fbu} (umidade final do pó em percentagem, base úmida).....	109
4.9.1.1 – Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão	109
4.9.1.2 – Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta X_{fbu} ...	112
4.9.1.3 – Análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto para X_{fbu}	113
4.9.1.4 – Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta X_{fbu}	115
4.9.2 – Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta Epp (eficiência de produção de pó, %):	117
4.9.2.1 – Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão	117
4.1.3.2 – Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta Epp ...	119
4.1.3.3 – Análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto para Epp.....	119
4.9.3.4 – Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta Epp	121
4.9.3 – Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta AzG (concentração de azul de genipina no corante final em pó, mg/L):	123
4.9.3.1 – Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão	123
4.9.3.2 – Análise de regressão: modelo matemático proposto para a resposta AzG	125
4.9.3.3 – Análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto para AzG.....	125
4.9.3.4 – Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta AzG	127
4.9.4 – Resumo da influência dos fatores sobre as respostas e interpretação física desses efeitos	129
4.9.5 – Otimização utilizando a função desejabilidade.....	131
4.10 – ESTABILIDADE À LUZ E TEMPERATURA DO EXTRATO CORANTE DE JENIPAPO.....	134
4.10.1 Estabilidade à luz	135
4.10.2 Estabilidade à temperatura.....	138
4.10.3 – Avaliação da cor.....	141
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	145
REFERÊNCIAS	147

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Tendo em vista o aumento da demanda do mercado consumidor por corantes naturais, e as restrições impostas pelos órgãos de controle internacionais à utilização dos corantes artificiais na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica, cresce a importância e o interesse pelos corantes naturais, como sucedâneos de muitos aditivos sintéticos empregados atualmente nesses segmentos industriais. O Brasil, em especial a região amazônica, se apresenta como produtor de algumas plantas fornecedoras de corantes que poderia garantir grandes faturamentos nesse segmento e de seus derivados, tanto no mercado externo como no interno. Contudo, existe a necessidade de pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias de extração e a otimização das operações e processos pós-colheita de modo a melhorar a qualidade dos produtos obtidos com interesse em aplicações tecnológicas e industriais. Esses procedimentos incluem a otimização da secagem de matérias primas corantes, extração e análise, além de estudos sobre a estabilidade e teores de umidade dos pigmentos obtidos.

Nesse sentido o fruto de jenipapo (*Genipa americana* L.) surge como uma importante e potencial fonte de corante natural para diversas aplicações, com o diferencial de promover coloração azul, incomum em matéria primas vegetais, a partir do endocarpo de frutos no estágio de maturação verde.

O corante azul, resultado da reação da genipina contida principalmente no endocarpo do fruto com aminoácidos presentes no meio, pode ser obtido diretamente por oxidação, em presença do ar atmosférico e acelerado por aquecimento em estufa, ou por meio do contato com solvente apropriado utilizando-se oxigênio como catalisador. O resultado é um corante azul marinho, denominado azul de genipina, que tende a ficar na coloração azul intensa e finalmente na cor quase negra com o tempo, devido ao processo de oxidação.

Existem múltiplas razões para secar uma matéria prima ou um produto. Contudo, se podem considerar duas razões principais, que são as econômicas e tecnológicas. Dentre estas, destaca-se a redução de volume e de peso, o que diminui os gastos com transporte e estocagem, onde um produto mais seco, conseqüentemente mais “puro”, tem normalmente o maior valor de mercado e em termo de conservação do produto (caso mais

frequente) e estabilização de certas propriedades. Obtendo-se assim um produto com atividade de água reduzida, baixa taxa de proliferação de microrganismos e maior valor agregado.

O processo de secagem em leito de jorro vem sendo utilizado amplamente devido às suas vantagens, como proporcionar um maior contato gás sólido e um alto coeficiente convectivo de calor e de transferência de massa entre as fases. Neste trabalho, a secagem do corante azul de jenipapo verde consiste na aspersão da solução, adicionada de um agente carreador (amido de mandioca), no intuito de se aumentar a concentração de sólidos e melhorar a eficiência do produto final obtido, sobre um leito de inertes (Polietileno de Baixa Densidade - PEBD), pois a utilização destes inertes favorece o contato fluido-partícula e um movimento padrão cíclico, proporcionando um controle mais efetivo do processo.

1.1 – OBJETIVOS

1.1.1 – Objetivo geral

Obter e analisar experimentalmente o corante extraído do endocarpo do fruto verde de jenipapo (*Genipa americana* L.) por meio dos processos de oxidação induzida e leito de jorro, utilizando experimentos estatisticamente planejados.

1.1.2 – Objetivos específicos

- Caracterizar fisicamente os frutos verdes de jenipapo;
- Obter o corante de jenipapo em pó pelo processo de oxidação induzida a partir do endocarpo do fruto verde e caracterizá-lo fisicamente ;
- Realizar a extração do corante contido no endocarpo do fruto de jenipapo por solvente em condições estabelecidas e controladas;
- Preparar e avaliar a adequação do uso de suspensões aquosas corante/agente carreador, no processamento em leito de jorro;

- Obter o corante em pó em leite de jorro a partir da suspensão aquosa composta por extrato corante de jenipapo e agentes carreadores, com base em experimento estatisticamente planejado,
- Pesquisar em que condições de processamento no leite de jorro a produção de corante em pó, sua umidade e concentração de pigmento azul de genipina, podem ser otimizadas;
- Analisar a reologia de suspensões aquosas com o pigmento azul em função da temperatura e teor de sólidos, avaliar o ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais e caracterizar seu comportamento reológico;
- Avaliar a estabilidade de extratos aquosos do pigmento azul, em condições controladas de iluminação e temperatura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo é apresentada primeiramente uma pesquisa bibliográfica sobre o fruto de jenipapo (*Genipa americana* L.), abordando os assuntos: generalidades sobre a planta e o fruto incluindo origem e ocorrência. Uma breve explanação sobre taxonomia, etimologia, características botânicas e plantio, ataque de pragas, utilização do fruto e aspectos econômicos, como também aspectos gerais sobre processos de extração de corantes do endocarpo do fruto, utilização atual e potencialidades de aplicações tecnológicas e industriais. Trabalhos sobre genética, melhoramento, clima e solo, propagação, preparo do terreno, tratos culturais, fungos associados, sistemas de cultivo e formação de mudas, que constituem assuntos comuns a serem abordados, principalmente em se tratando de uma cultura carente de informações, foram preteridos por não estarem diretamente relacionados com o tema em questão.

Em seguida, são abordados os conceitos de cor e da técnica secagem em leito de jorro e sua importância para o processamento, transporte, armazenamento e aplicação de produtos naturais, especificamente corantes. Aspectos referentes à estabilidade a luz e a temperatura e às características dos trabalhos sobre foto e termodegradação de princípios ativos de produtos naturais estão também indicados.

Concluindo, trata-se sucintamente dos métodos de análise estatística aplicada, particularmente planejamento e análise de experimentos, metodologia de superfície de resposta e função desejabilidade, com ênfase no planejamento de Box-Behnken (1960).

2.1 – JENIPAPO (*Genipa americana* L.)

2.1.1 – Origem e ocorrência

Árvore originária da Amazônia, o jenipapeiro é de ocorrência em áreas com florestas abertas e de vegetação secundária de várzeas, situada em locais temporária ou permanentemente inundados. Com ampla distribuição pelas regiões tropicais úmidas e subtropicais da América Latina, se desenvolvendo melhor em áreas com alta pluviosidade (FAO, 1986; Lorenzi, 1992).

Sua distribuição geográfica no Brasil abrange desde a Guiana e Pará até São Paulo e Mato Grosso. Fora do Brasil, sua distribuição também é vasta, estendendo-se do México às Antilhas (Gomes, 1982).

2.1.2 – Taxonomia e etimologia

De acordo com o Sistema de Classificação de Cronquist (1988), a taxonomia de *Genipa americana* obedece à seguinte hierarquia:

Divisão: Magnoliophyta (Angiospermae)

Classe: Magnoliopsida (Dicotyledonae)

Ordem: Rubiales

Família: Rubiaceae

Espécie: *Genipa americana* Linnaeus; Syst. Ed.'X. 931.

Sinonímia botânica: *Genipa americana* varo *ceruto* (H.B.K.) K. Schum.

Genipa significa mancha-escuro, em tupi, ou fruto-de-esfregar; *americana* por ser próprio das Américas. O nome popular jenipapo vem da língua tupi, uma corruptela de yanipab ou yandípab, que significa "fruto das extremidades que dá suco" e *Linnaeus* por seguir a classificação biológica instituída por Carl Linnaeus (BRAGA, 1960).

2.1.3 – Características botânicas e plantio

O jenipapeiro pertence à família Rubiaceae, cientificamente é conhecida por *Genipa americana* L. Árvore de caule reto, podendo atingir até 20 metros de altura, com aproximadamente 60 cm de diâmetro, ramos numerosos, formando copa grande e arredondada com folhagem característica, casca lisa pouco espessa, verde – acinzentada. Ramificação dicotômica, as folhas são curto pecioladas, estreitas na base, de coloração verde lustrosa, com tamanho entre 10 e 35 cm de comprimento, flores hermafroditas campanadas, brancas a amarelas com o passar do tempo sendo suavemente aromáticas. Sementes de forma ovóide, achatadas com uma polpa comestível abundante, o fruto é do tipo baga subglobosa ou ovóide e quando maduro apresenta tamanho variando na faixa de 10 a 12 cm por 7 a 9 cm e peso entre 200 e 400 g (ANDERSEN; ANDERSEN, 1988). Somente nos frutos verdes há a ocorrência da coloração azul, que surge no endocarpo.

Quando amadurecem a coloração azul se perde (ou não mais aparece) prevalecendo a coloração amarelada, como é possível constatar na Figura 2.1:

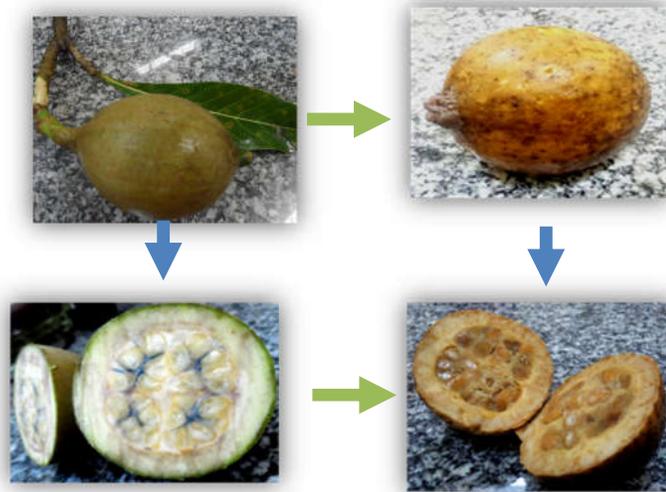


Figura 2.1 – Ilustração externa e interna dos frutos do jenipapeiro, verde e maduro.

Ducke (1946) descreve o jenipapeiro como uma árvore frutífera que ocorre no estado espontâneo e subespontâneo, raramente cultivada; todavia é muito freqüente na natureza. Ocorre no seu habitat natural, que são as várzeas úmidas em quase todo o território brasileiro. Pode ser conhecida por outros nomes como: jenipá, jenipaba, janipapo, jenipadeiro, janapabeiro, janipaba, jenipapinho, dentre outros. O jenipapeiro adapta-se muito bem ao clima tropical, não existindo restrições quanto a altas temperaturas, crescendo com mais facilidade em regiões de clima quente, como os estados do nordeste e do norte do Brasil, mas não é aconselhável o seu plantio onde o inverno for rigoroso e onde ocorram geadas (XAVIER; XAVIER, 1976). Também são de fácil adaptação nos mais variados tipos de solo, apresentando as seguintes variedades: jenipapo grande, médio e pequeno, jenipapo sempreflorens (variedade que produz o ano todo), jenipapo macho (variedade andrógena) e jenipapeiro fêmea (produtor de frutos).

O jenipapeiro apresenta intensa regeneração em capoeirões, alta plasticidade ecológica, ocorrendo em várias formações florestais de toda a América Tropical. A árvore pode ser plantada em plantio misto, associada com espécies pioneiras e secundárias, em vegetação matricial arbórea, em faixas abertas na floresta secundária e plantadas em linhas. No Estado do Pará, esse método é recomendado, por causa do ataque de insetos no broto terminal, quando a espécie é plantada a pleno sol (CARVALHO FILHO;

MARQUES, 1979). Na Figura 2.2 têm-se a vista parcial da árvore do jenipapeiro, localizado no *campus* da Universidade Federal do Pará, em Belém.



Figura 2.2 – Vista parcial da árvore de jenipapo

O fruto apresenta quantidade considerável de polpa, sendo a relação de 12,05% de casca, 47,81% de polpa e 40,61% de caroço (CRUZ; PEREIRA, 1985). A polpa do jenipapo apresenta baixa acidez, alto conteúdo de umidade, baixo percentual de proteína e lipídio, alto conteúdo de açúcares, regular teor de ferro, boa taxa de cálcio e fósforo, alto conteúdo de taninos, e apenas traços de vitamina C e pectina (FIGUEIREDO et al., 1986a). A Tabela 2.1 apresenta a composição dos frutos de jenipapo em diferentes estágios de maturação, conforme Figueiredo et al.(1986a):

Tabela 2.1 – Composição química dos frutos de jenipapo verde, de vez e maduro

Determinações	Estádio de maturação		
	Verde	de vez	maduro
pH	4,20	4,00	4,00
Acidez titulável total (% ácido cítrico)	0,93	0,98	0,94
Sólidos solúveis (°Brix)	14,00	20,00	20,00
Vitamina C (mg/100 g)	Traços	Traços	Traços
Taninos (mg/100 g)	609,55	280,00	254,55
Umidade (%)	74,67	74,14	74,81
Cinza (%)	1,02	0,86	0,85
Proteína (% N x 6,25)	0,74	0,62	0,68
Lipídios (%)	0,27	0,32	0,35
Fibra (%)	1,80	2,03	2,08
Glicídios redutores (%)	8,46	8,00	11,39
Glicídios não redutores (%)	5,27	7,23	4,33
Amido (%)	6,44	5,62	4,62
Pectina (mg/100 g)	Traços	Traços	Traços
Cálcio (mg Ca/100 g)	46,33	33,40	45,82
Ferro (mg Fe/100 g)	0,79	0,73	0,80
Fósforo (mg P ₂ O ₅ /100 g)	47,70	41,40	33,50

Fonte: Figueiredo et al. (1986a)

Figueiredo et al. (1986a) avaliaram as características físicas e químicas do jenipapo em diversos estágios de maturação. O teor de proteínas encontrado na polpa do fruto verde foi superior aos encontrados para o fruto de vez e maduro, provavelmente devido às diferenças no grau de reorganização de sistemas celulares no período climatérico. No teor de amido houve uma diminuição à medida que o fruto amadureceu, provavelmente porque muitos carboidratos solúveis, ao lado do amido, são completamente metabolizados com o amadurecimento do fruto.

A polpa do fruto verde apresenta maior quantidade de cálcio e fósforo, enquanto a do maduro mostra-se superior em ferro. A exemplo da maioria das frutas tropicais, o jenipapo é altamente perecível, deteriorando-se em poucos dias, fato que dificulta a sua comercialização, aumentando as perdas. A industrialização surge, portanto, como alternativa para reduzir as perdas, principalmente no pico da safra quando alcançam menores preços pelo excesso de oferta e pela concorrência de outras frutas.

Silva et al. (1998) observaram que os frutos de jenipapo perdem grande quantidade de água durante o armazenamento, tanto em condições ambientais quanto sob refrigeração, concomitantemente com o aumento no teor de sólidos solúveis totais. Porém, a refrigeração se mostrou mais eficaz na manutenção da vitamina C (apesar de muito baixos) em níveis comerciais, bem como na manutenção da integridade física dos frutos durante o armazenamento, refletindo na firmeza da polpa. De modo geral, concluiu

que a refrigeração a 10°C retarda acentuadamente as alterações físico-químicas características do amadurecimento.

Bentes (2010) analisou as características físico-químicas do fruto de jenipapo (mesocarpo e endocarpo) e seus resultados encontram-se na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Características físico-químicas do mesocarpo e endocarpo de jenipapo

Característica	Mesocarpo (média ± DP)	Endocarpo (média ± DP)
Umidade (%)	80,87 ± 0,42	68,01 ± 1,38
Cinzas (%)	0,95 ± 0,04	0,88 ± 0,07
Proteínas (%)	0,62 ± 0,02	3,19 ± 0,08
Lipídios (%)	0,29 ± 0,03	0,54 ± 0,06
Açúcares redutores (%)	3,20 ± 0,08	2,87 ± 0,07
Açúcares totais (%)	10,69 ± 0,20	9,63 ± 0,08
Sólidos solúveis (°Brix)	10,36 ± 0,00	10,43 ± 0,00
Fibras totais (%)	7,88 ± 0,39	16,76 ± 0,65
Fibras insolúveis (%)	7,10 ± 0,26	14,73 ± 1,31
Atividade de água	0,99 ± 0,00	0,98 ± 0,00
pH	4,49 ± 0,02	5,21 ± 0,01
Acidez total titulável (meq NaOH/100 g)	0,55 ± 0,02	0,63 ± 0,01

DP: desvio-padrão

Verificou-se na Tabela 2.2 que os valores de umidade encontrados por Bentes (2010) variaram de 68,01% no endocarpo a 80,87% no mesocarpo, o que representa um teor de água, nesta porção, 16% acima da encontrada no endocarpo. Entretanto, Bentes (2010) ressaltou que apesar da significativa diferença no conteúdo de umidade, em relação à atividade de água (aw), as duas porções do fruto não diferem significativamente e apresentaram valores elevados para atividade de água: 0,99 e 0,98 para mesocarpo e endocarpo, respectivamente. Isso se traduz em suscetibilidade a ocorrência de reações químicas, enzimáticas e desenvolvimento de microorganismos.

2.1.4 – Ataque de pragas

As folhas do jenipapeiro são atacadas por *Pseudococcus* sp, causando enrolamento em forma de charuto e de coloração escura. Reis et al. (2000) detectaram 14 gêneros de fungos nas sementes dessas espécies. Os gêneros *Aspergillus*, *Cledosporium*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Pbome*, *Phomopsis* e *Torule* foram comuns às sementes de frutos imaturos, frutos intermediários e frutos maduros. Segundo Reis et al. (2000) esses fungos não

comprometeram significativamente o poder germinativo das sementes.

2.1.5 – Utilização e sua importância econômica

Os frutos do jenipapeiro são comestíveis e muito apreciados em algumas regiões, podendo ser utilizado *in natura* e/ou utilizados para produção de doces e licores. No estágio de maturação verde, fornecem um suco inicialmente de coloração azulada, posteriormente preta, muito consumido e utilizado pelos povos indígenas como corante para o corpo (FIGUEIREDO et al., 1986b).

Sendo considerada uma espécie que apresenta potencialidade econômica, tanto pela sua essência florestal, fornecendo madeira moderadamente pesada (massa específica igual a 0,68 g/cm³) de boa qualidade para construção civil, confecção de móveis e peças artesanais, quanto pela produção de alimentos (BARROS, 1970). A árvore é sensível ao fogo e muito útil para plantios mistos em áreas brejosas e degradadas devido às características adaptativas ao ambiente ciliar, combinadas com o rápido crescimento e abundante produção de sementes, de preservação permanente fornecendo abundante alimentação para a fauna em geral (LORENZI, 1992; SEBBENN, 1997). Além disso, o jenipapo possui substâncias utilizadas como corantes, onde o suco retirado da polpa apresenta cor citrina, que passa ao verde, ao azul violáceo, ao azul intenso, atingindo o negro-esverdeado, após oxidação (PENALBER et al., 1996).

Segundo Francis (1993), a substância ativa produtora de corante é denominada genipina, que reage com proteínas e aminoácidos para produzir a coloração característica azul.

Ainda não são encontrados dados estatísticos sobre produção e comercialização em nível nacional e internacional, ratificando o que Rizzini e Mors (1995) afirmaram: “A matéria corante de jenipapo nunca ultrapassou os limites do emprego pelos indígenas”.

2.2 – A IMPORTÂNCIA DA COR

A noção de cor está fortemente relacionada com o sistema visual, de como os seres humanos percebem as cores, esse é o principal propósito da ciência das cores. Conforme Babitha, Soccol e Pandey (2006), a cor é ainda o principal atributo que desperta o interesse dos consumidores de alimentos e outros produtos, seguido pelo aroma.

Nos alimentos a coloração traz uma perspectiva saudável para quem vai consumi-los. Cor e aroma são os sinais que são imediatamente percebidos pelos sensores químicos e óticos dos seres humanos, que determinam se o alimento é atraente, sendo traduzidos no aumento do consumo, que é a principal resposta de comportamento. Entretanto, cor e aroma são muitas vezes sensíveis ao calor, ao oxigênio, luz e acidez e ocorrem mudanças ou perdas durante o processamento e a estocagem. Corantes e aromas naturais derivados de plantas e corantes sintéticos são usados principalmente pelas indústrias de alimentos, e para completar e melhorar as características originais. O uso de corantes como aditivos estéticos na indústria de alimentos é um fator significativo para fabricantes de produtos alimentícios e consumidores na determinação da aceitabilidade dos alimentos processados (MULTON, 1999; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2007).

2.2.1 – Conceituação de cor

A cor é um atributo de percepção visual que consiste em qualquer combinação de conteúdo cromático e acromático. Este atributo pode ser descrito por nomes de cores, tais como amarelo, laranja, marrom, vermelho, rosa, verde, azul, roxo, entre outros, ou por nomes de cores acromáticas tais como branco, cinza, preto. De acordo com Delgado-Vargas e Paredes-López (2003) a cor é produzida pela combinação do efeito de características físicas e aspectos químicos. A percepção da cor é um processo complexo que implica fenômenos físicos como transmissão, refração, absorção, dispersão, entre outros. Os humanos deixam-se fascinar pela cor, sendo a cor uma característica fundamental como elemento atrativo para o consumidor, qualquer que seja o produto. Assim, a cor é uma das características sensoriais mais importantes para a aceitabilidade do consumidor.

Dados os principais fatores, conclui-se então, que a cor não é meramente um fenômeno físico ou psicológico, mas sim o resultado da avaliação da energia radiante (física) em termos de correlação com a percepção visual (psicológica), a qual, por sua vez é baseada nas propriedades do olho (JUDD e WYSZECKI, 1975). Na Figura 2.3 visualizam-se todas as frequências de energia onde a faixa de comprimento visível a olho nu compreende uma pequena parte do espectro eletromagnético inteiro, que vai de aproximadamente 380 a 750 nm.

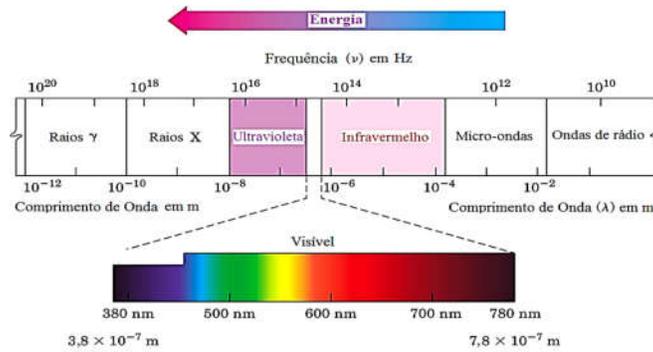


Figura 2.3 – Espectro de energia radiante.
Fone: Adaptado de Murry, 2007.

2.2.2 – Medição de cor

Existem vários tipos de cores com uma infinidade de propósitos. Francis e Clydesdale (1975) citam três aspectos em comum nas utilidades das cores: devem ter um arranjo ordenado das placas coloridas, as placas devem ser igualmente espaçadas, e devem referir-se a um sistema fundamental, de modo a poderem ser reproduzidas.

A Figura 2.4-A representa um sistema de sólido de cor Munsell, que é um dos melhores existentes e, normalmente, é padrão para o julgamento da uniformidade de outros sólidos, os três atributos das cores são sempre descritos em termos de tom, valor e saturação. Na Figura 2.4-B têm-se a organização dos tons e cromas no sólido de cor Munsell.

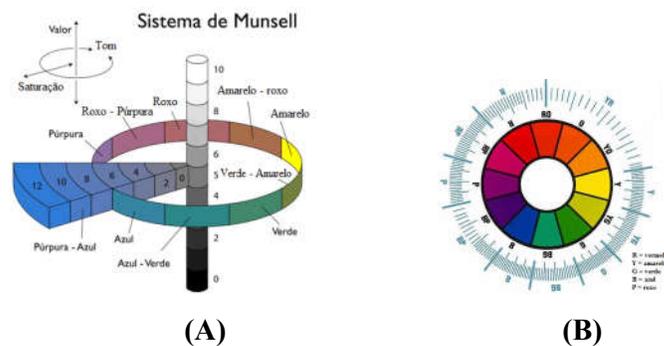


Figura 2.4 – Representação parcial do sistema de cor Munsell
Fonte: Adaptado de Munsell (1975)

A maior vantagem dos sistemas visual e matemático dos sólidos de cor é a de designar com precisão as cores.

Para medição de cor, a espectrofotometria considera a porção visível (380-750 nm) entre o ultravioleta e o infravermelho do espectro eletromagnético, por meio de um espectrofotômetro, onde uma fonte de luz branca passa através de um prisma de difração, de modo a produzir um espectro, seguido de um orifício para seleção de porções monocromáticas de luz que atravessam (transmitância) ou são refletidas (reflectância) pela amostra e por fim, há um fototubo que analisa a luz refletida ou transmitida, para então ser mostrado o valor do comprimento de onda (LENS, 2011).

O método mais utilizado na indústria de alimentos para medição de cor não é o espectrofotométrico, mas sim o de colorimetria triestímulos que não requer muita manipulação manual ou integradores caros. De forma simplificada o colorímetro pode ser descrito como uma luz branca de uma fonte padrão de CIE, que incide sobre a amostra sob um ângulo de 90° e é refletida a um ângulo de 45° (reflexão difusa) ou vice-versa. A luz refletida passa através dos filtros triestímulos X, Y e Z sendo medida por uma fotocélula (FERREIRA, 1991).

A Comissão Internacional da Iluminação (CIE) definiu padrões que permitem definir uma cor independentemente dos periféricos utilizados. Foram desenvolvidos critérios baseados na percepção da cor pelo olho humano, graças a um triplo estímulo, que consiste em um elaborado digrama de cromaticidade, colorimétrico $xy\lambda$, que representa as cores de acordo com a sua cromaticidade (eixos x e y) e a sua luminância (eixo λ). O diagrama de cromaticidade, que é uma representação gráfica de coeficientes tricromáticos, proposta pela CIE em 1931, mostra comprimentos de onda dominantes (λ), complementar (λ_c), pureza e os iluminantes A, B e C. Todo ponto interior do diagrama de cromaticidade possui uma coordenada (x,y) dos coeficientes tricromáticos.

Há os espaços recomendados pela CIE, denominados $L^*a^*b^*$, descritos como espaços psicométricos CIE $L^*a^*b^*$, nestes as cores são descritas ou por luminosidade (L^*), coordenada a^* (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b^* (conteúdo de amarelo a azul) ou pelo uso de coordenadas cilíndricas de luminosidade (L^*), tonalidade (h°) e croma (C^*), relacionadas diretamente com as coordenadas de Munsell (FERREIRA, 1991), conforme Figura 2.5:

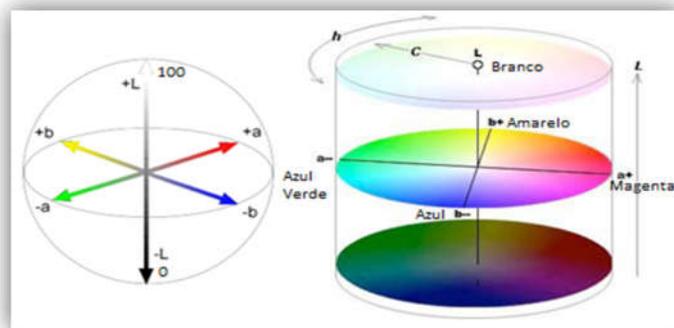


Figura 2.5 – Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIE L*a*b*
Adaptado de sametbulu.wordpress.com

2.3 – CORANTES

2.3.1 – Definição e classificação

Segundo o Item 1.2 da Portaria SVS/MS 540/97, corantes são definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura cor. De acordo com Resolução nº4 de 24 de novembro de 1988, do Conselho Nacional de Saúde do Ministério da Saúde, os corantes são classificados em cinco diferentes classes e respectivos códigos de rotulagem: corantes naturais (CI), corantes artificiais (CII), corantes sintéticos idênticos aos naturais (CIII), corantes caramelo (CIV) e corantes inorgânicos (CV).

Pela Resolução - CNNPA nº 44, de 1977 da ANVISA, os corantes são classificados em:

- a) corante orgânico natural: aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
- b) corante orgânico sintético: aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo adequado;
- c) corante artificial: é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;
- d) corante orgânico sintético idêntico ao natural: é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;
- e) corante inorgânico: aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento;

f) caramelo: o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão;

g) caramelo (processo amônia): é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a 200 mg/kg.

O uso de corantes como aditivos estéticos na indústria de alimentos é um fator significativo para fabricantes de produtos alimentícios e consumidores na determinação da aceitabilidade dos alimentos processados. A União Européia, em 2005, autorizou aproximadamente 43 corantes como aditivos de alimentos, enquanto aproximadamente 30 aditivos corantes são aprovados para uso nos Estados Unidos. A legislação não distingue entre aditivos corantes sintéticos e naturais; entretanto, na Europa e nos EUA muitos dos aditivos corantes listados são derivados de fontes naturais por meio de extração física e/ou química (MAPARI et al, 2005).

2.3.1.1 – Corantes naturais

São aqueles obtidos a partir de vegetais, ou eventualmente de animais. Tecnicamente, os corantes naturais são mais complexos que os artificiais, pois são normalmente mais sensíveis a influência da luz, pH, temperatura, umidade relativa e composição gasosa (MACDOUGALL, 2002).

Na Tabela 2.3 têm-se os corantes naturais mais utilizados e suas principais características, de acordo com a literatura (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

Tabela 2.3 – Corantes naturais e suas atribuições

Corantes	Atribuições
Urucum	Corantes hidrossolúveis à base de norbixina e lipossolúveis à base de bixina, extraídos das sementes de <i>Bixa orellena</i> L.
Clorofila	Pigmento vegetal mais abundante encontrado na natureza, existe em todas as plantas verdes e em muitas algas
Carmim de cochonilha	Extraído do extrato seco advindo do estômago de fêmeas do inseto <i>Coccus cactis</i> , de cor vermelho-violeta, com ótima estabilidade ao calor, pH e oxidação
Páprica	Extraído da páprica doce, corante oleoresina, de cor vermelho-alaranjado, contendo principalmente capsorrubina e a capsantina
Curcumina	Extraído de rizomas da <i>Curcuma longa</i> L. ou açafrão brasileiro, de cor amarelo-alaranjada
Antocianinas	Grande grupo de pigmentos hidrossolúveis responsáveis pela maioria das frutas vermelhas: batata roxa, açaí, mangostão entre outros.
Betalainas	Extraído principalmente da beterraba roxa, de coloração vermelho-vinho intensa, encontrado também na Pitaya vermelha
Azul de genipina	Extraído do fruto da Gardênia (<i>Gardenia jasminoides</i>) e do fruto verde de jenipapo (<i>Genipa americana</i> L.) de coloração azul marinho

A notoriedade que os corantes naturais vêm assumindo deve-se não só à tendência mundial de consumo de produtos naturais, mas também às propriedades funcionais atribuídas a alguns desses pigmentos. O apelo mercadológico estimula cada vez mais o desenvolvimento de novos estudos com o intuito de superar as limitações tecnológicas existentes (CONSTANT, STRINGHETA e SANDI, 2002).

Devido à sua solubilidade, os corantes permitem uma distribuição homogênea sobre fibras vegetais ou sintéticas, razão pela qual podem ser utilizados para tingimento. De acordo com Weintz (1993) a área de aplicação dos pigmentos fica restrita às lacas e tintas para pintura. Oliveira (1997) relata uma aplicação técnica dos pigmentos gerados por oxidação existentes no jenipapo verde, na elaboração de revestimento orgânico de superfícies (tintas e vernizes) na indústria automotiva. Concluiu que este pigmento não é recomendado para esta aplicação devido às instabilidades e as variações que induz nos filmes onde é adicionado.

2.3.1.2 - Corantes artificiais idênticos aos naturais

Os corantes orgânicos artificiais idênticos aos naturais são aqueles iguais ao princípio ativo, obtido do corante natural, mas são obtidos por síntese orgânica.

Os corantes idênticos aos naturais permitidos pela legislação brasileira são: beta-caroteno, beta apo-8-caroteno, éster etílico de beta apo-8-caroteno, riboflavina e xantofila.

Dentre as aplicações dos corantes artificiais idênticos aos naturais, destaca-se o beta-caroteno, que dá cor a margarinas e o caramelo que tem grande aplicação em indústrias de cerveja, refrigerantes e bebidas em geral (FURTADO, 2007).

2.3.1.3 – Corantes artificiais

São aqueles obtidos por processo de síntese, com composição química definida, sem valor nutritivo. Especula-se, principalmente na Europa e Estados Unidos, que corantes artificiais causem danos sérios à saúde humana, como câncer. No entanto, estudos sobre esses efeitos ainda não são suficientemente conclusivos. Alguns desses estudos apenas demonstraram que uma boa parte dos corantes artificiais apresenta determinadas reações alérgicas. Os aditivos podem ser inofensivos à saúde, desde que se obedeça aos percentuais máximos de Ingestão Diária Alimentar (IDA) estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e/ou pelo *Codex Alimentarius*, embora esses valores estejam sujeitos a alterações contínuas, dependendo dos resultados de estudos toxicológicos.

2.3.2 – Corantes naturais versus corantes artificiais

Os corantes artificiais são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor, tornando-os mais atrativos.

Com a descoberta dos corantes sintéticos nos séculos XVIII e XIX, bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou, inclusive na tentativa de mascarar alimentos de baixa qualidade. Desde então, os corantes sintéticos foram cada vez mais usados, especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação às substâncias naturais, incentivando novas descobertas. O emprego de materiais sintéticos, principalmente para colorir, teve início em 1856, com a síntese do primeiro corante derivado da hulha. Desde então, nos Estados Unidos e Europa, mais de uma centena de corantes foram desenvolvidos e lançados no mercado. Nas primeiras décadas do século XX já existiam

em todo o mundo mais de 80 corantes sintéticos disponíveis para alimentos (CORANTES, 2000).

A literatura é farta em apontar cuidados com a ingestão de corantes sintéticos, apesar do ainda grande uso deles pelos produtores de alimentos e bebidas processadas. Esses corantes são pigmentos ou tintas sintéticas do grupo azóico, sendo a maior parte delas sintetizada a partir do alcatrão do carvão mineral. Aproximadamente 20% das pessoas são alérgicas a esses corantes artificiais. Em geral, trata-se de pessoas também alérgicas à aspirina (ácido acetilsalicílico). Há estudos ainda que associem os corantes azo com casos de hiperatividade em crianças, urticária, indisposição gástrica e vômitos. A quantidade dos corantes sintéticos em produtos não é muito grande (em frações médias de 0,01%), mas preocupam os especialistas a frequência do expressivo consumo diário nos mais variados alimentos e bebidas, desde balas, laticínios, sobremesas até refrigerantes e sucos (CONSTANT, STRINGHETA e SANDI, 2002; DUFOSSÉ, 2006; FURTADO, 2007).

2.3.2.1 – Vantagens e desvantagens dos corantes artificiais e naturais

Existem significativas vantagens e desvantagens entre essas duas classes de corantes. Entre os corantes artificiais, segundo Hunger (2003); Damodaran, Parkin Fennema (2007) e UNCTAD (2005), suas vantagens são:

- Possuem bom poder tintorial;
- Apresentam uniformidade na coloração;
- Há grande disponibilidade no mercado;
- Considerável variedade de cores.

Numa avaliação tecnológica, encontram-se argumentos que beneficiam as duas classes de pigmentos. Os pigmentos artificiais são mais estáveis que os naturais. A força de pigmentação é geralmente mais forte nos pigmentos artificiais que nos naturais. A matiz de cor fornecida pelos pigmentos artificiais é maior que a fornecida pelos pigmentos e corantes naturais, todavia estes últimos apresentam uma coloração mais natural. Com relação a denominação pigmentos e corantes, considera-se que os corantes são, de modo geral, orgânicos e solúveis, enquanto os pigmentos são inorgânicos e em sua maioria insolúveis (FARIA, 1998).

No entanto, mesmo com a alta demanda por novas fontes de corantes naturais, alguns empecilhos dificultam a rápida emergência de novos pigmentos: o tempo e o custo de testes de segurança e o lento processo de aprovação legal. Para que os pigmentos naturais possam competir igualmente com os sintéticos, são necessários maiores investimentos em pesquisas com novas fontes e métodos de extração mais eficientes de corantes naturais (MACDOUGALL, 2002; SOCACIU, 2007).

Apesar de todas essas vantagens, os corantes artificiais ainda são derrotados no principal aspecto, que é o mercadológico. Desde o início dos anos 1990 a exigência do consumidor por alimentos sem aditivos químicos era a grande vantagem que os pigmentos naturais tinham sobre os corantes artificiais (CARVALHO, 1992). Em anos mais recentes, ainda é este o principal motivo pelo qual os corantes artificiais estão cada vez mais sendo substituídos pelos corantes naturais (BECHTOLD e MUSSAK (2010).

2.3.3 – O mercado de corantes no Brasil

É notório que devido à sua rica biodiversidade o Brasil é um país promissor na produção de corantes, em especial na obtenção de corantes naturais de diversas fontes.

Dufossé (2006), já havia sinalizado que o mercado de corantes para a indústria de alimentos tem evoluído em consonância com o setor alimentício. O crescente interesse pelos corantes naturais se deve à preocupação dos consumidores sobre efeitos prejudiciais dos pigmentos sintéticos à saúde, por essa razão estão crescendo as pesquisas sobre esses corantes no Brasil. Na década de 90, o mercado internacional de corantes naturais era avaliado em US\$ 250 milhões de dólares, com US\$125 milhões pertencentes aos EUA.

A indústria de corantes naturais para alimentos na época, já apresentava um crescimento anual de 5 a 10% (comparados a faixa de 3 a 5% dos sintéticos). Os líderes internacionais de corantes naturais desde então, a CHR Hansen (Dinamarca), Warner-Jenkinson Europe Ltda. (UK), Kalsec Inc. (USA) e a Quest International (Holanda) são as principais corporações responsáveis pelo crescimento deste setor. A demanda por corantes naturais deve continuar. Segundo Wissgott e Bortlik (1996), desde então produtores de balas, refrigerantes, bebidas alcoólicas, molhos para saladas e laticínios são os que mais empregam os corantes naturais.

O mercado de produtos naturais vem apresentando uma valorização em todo o mundo, onde o segmento deverá ter um crescimento de 38% até 2017, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Alimentos para Fins Especiais e Congêneres

(ABIAD), sendo que, somente no Brasil esse mercado movimentou US\$ 36,4 bilhões por ano (ABIAD, 2014). Neste cenário, se observa o crescimento do número de pessoas adeptas de uma alimentação saudável, exigindo produtos com níveis de constituintes artificiais, cada vez menor e/ou controlado. Outros setores também vêm apresentando essa exigência, como a indústria cosmética e de fármacos.

Dentre os constituintes artificiais mais utilizados indiscriminadamente encontram-se os corantes sintéticos. Devido à ligação que o ser humano apresenta com a cor, a aceitabilidade do produto é a característica que se faz importante e influente na escolha de produtos, seja ele um alimento, um fármaco ou cosmético, impulsionando os diversos setores de mercado a buscar alternativas de substituição para esses corantes sintéticos, devido às propriedades nocivas apresentadas por alguns deles, elevando o interesse por corantes naturais.

Essa tendência faz com que as agências reguladoras, tanto nacionais como internacionais, adotem sistemas de classificação que regulem e fiscalizem a utilização de produtos sintéticos, principalmente no caso de corantes para alimentos. Como exemplo, a Comunidade Europeia que em 1994 adotou um sistema de classificação de corantes para preparações alimentícias, denominado Colour Directive 94/36/EC, onde prevê a indexação dos corantes segundo o sistema europeu (Euro). Dos quais, são listados em uma faixa que varia do E-80 (lithorubina BK) ao E-100 (curcumina) (COSENTINO, 2005). No Brasil, pela legislação atual e Resoluções nº 382 a 388 de 9 de agosto de 1999 da ANVISA, são permitidos para alimentos e bebidas o uso de apenas onze corantes artificiais, dentre as quais, estão: vermelho 40, azorrubina, azul patente V e outros mais 30 tipos explicitados em tabela no ANEXO 1 (Informe Técnico número 68/2015 – GEARE/GGALI/ANVISA, 2015).

A importância da indústria de corantes decorre do fato de que um dos problemas que ocorre com os alimentos é a alteração de sua cor natural após a colheita, no armazenamento e, principalmente no processamento, quando expostos a altas temperaturas, ou na presença de outros componentes e aditivos que alteram seu nível de acidez. A manutenção da cor natural do alimento se constitui num fator fundamental para o *marketing* do produto, em face da primeira avaliação do consumidor frente a um novo produto e, em consequência, o uso de corantes tem sido crescente na indústria de alimentos. Porém, no mercado interno brasileiro, as empresas de corantes naturais enfrentam barreiras como a própria legislação, ainda bastante favorável à utilização dos artificiais. Além disso, o consumidor possui baixo poder aquisitivo e é pouco exigente

quanto a padrões de qualidade do produto final. Isto reflete na produção dos corantes naturais e na aplicação desses corantes por parte das indústrias de alimentos que, em geral, se mostram pouco exigentes quanto a padrões de cor e estabilidade dos corantes, se preocupando mais com os baixos custos (SATO, 1992).

2.3.4 – A utilização de corantes no mundo

A adição de corantes aos alimentos ocorre no mundo inteiro, porém a legislação que regulamenta os tipos e as formas de aplicação dos corantes alimentícios varia amplamente entre os países (DELGADO-VARGAS; PAREDES-LÓPEZ, 2002).

Entretanto, três órgãos regulamentadores destacam-se pela elaboração das normas que são utilizadas como referências por diversos países no mundo: Food and Drug Administration (FDA – EUA); União Européia (UE); e o Japanese Ministry of Health, Labor and Welfare (JMHLW – Japão) (FREEMAN; PETERS, 2000).

Nos Estados Unidos, os corantes são classificados como certificados ou isentos de certificação, nos primeiros enquadram-se os sintéticos não encontrados na natureza e são assim classificados, devido a sua utilização só ser permitida após avaliação e aprovação da FDA, que verifica a adequação do produto aos padrões de qualidade estabelecidos pelo governo e o codifica por meio do número de certificação. A classe dos corantes isentos de certificação engloba os corantes naturais e sintéticos idênticos aos naturais. Nos Estado Unidos, para fins alimentícios, são permitidos 26 corantes isentos de certificação e 9 sujeitos à certificação (FDA, 2009; DELGADO-VARGAS; PAREDES-LÓPEZ, 2002; SOCACIU, 2007; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2007).

Mesmo com a alta demanda por novas fontes de corantes naturais, alguns empecilhos dificultam a rápida emergência de novos pigmentos: o tempo e o custo de testes de segurança e o lento processo de aprovação legal. Para que os pigmentos naturais possam competir igualmente com os sintéticos, são necessários maiores investimentos em pesquisas com novas fontes e métodos de extração mais eficientes de corantes naturais. A notoriedade que os corantes naturais vêm assumindo deve-se não só à tendência mundial de consumo de produtos naturais, mas também às propriedades funcionais atribuídas a alguns desses pigmentos. O apelo mercadológico estimula cada vez mais o desenvolvimento de novos estudos com o intuito de superar as limitações tecnológicas existentes (MACDOUGALL, 2002; SOCACIU, 2007).

2.4 – GENIPINA

2.4.1 – Formação do pigmento azul

Quimicamente, a genipina pertence à classe dos iridóides, um tipo de metabólito secundário de natureza terpênica largamente disseminado no reino vegetal. A *Genipa americana* L. que pertence à mesma família da *Gardenia jasminoides* (família *Rubiaceae*) e apresenta em seus frutos verdes um iridóide glicosídeo incolor denominado geniposídeo ($C_{17}H_{24}O_{10}$), que possui ponto de fusão (163 – 164°C); UV $\lambda_{\text{máx}}$ (EtOH) 236,5 nm e log ϵ igual a 4,08. O geniposídeo ao ser hidrolisado pela β -glucosidase libera sua respectiva aglicona, denominada genipina ($C_{11}H_{14}O_5$), também incolor (ENDO; TAGUCHI, 1973).

Djerassi, Gray e Kincl (1960) extraíram e isolaram a genipina pela primeira vez a partir da porção central do fruto de *Gardenia jasminoides*, onde se localizam as sementes envolvidas por um tecido conectivo que as mantêm unidas e determinaram algumas propriedades da genipina, como ponto de fusão (120–121°C), UV $\lambda_{\text{máx}}$ (MeOH) 240 nm e log ϵ igual a 4,12.

A formação de pigmentos azuis passa pela formação de intermediários amarelos, que são precursores de outros compostos intermediários vermelho-amarronzados. Aminas primárias, incluindo proteínas e aminoácidos reagem espontaneamente com a genipina, formando o pigmento azul onde o oxigênio é indispensável para a sua formação, que é constituída de polímeros de alto peso molecular. O mesmo não ocorre com aminas secundárias e terciárias (TOUYAMA *et al.*, 1994).

Na Figura 2.6 mostra-se a estrutura molecular do pigmento azul (a) e da genipina (b) onde respectivamente têm-se as moléculas de cor vermelha representando oxigênio, de cor cinza escura representando o carbono, de cor cinza clara representando o hidrogênio e de cor azul representando o nitrogênio:

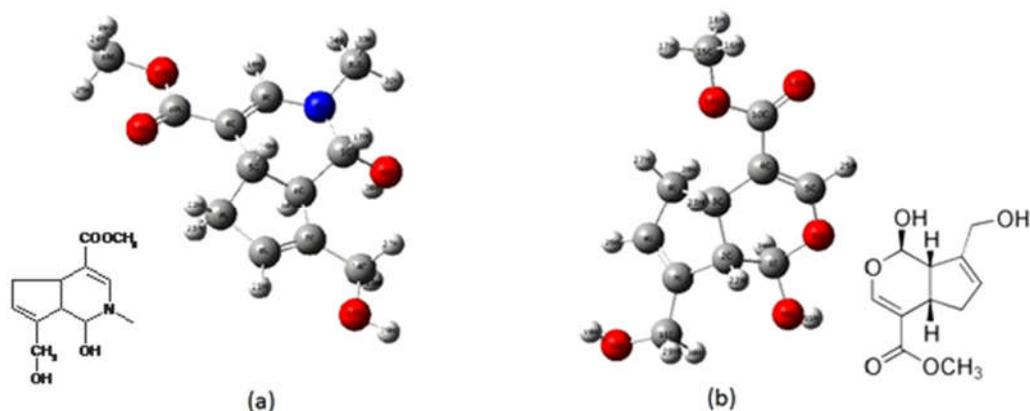


Figura 2.6 – Estrutura molecular em 3D do pigmento azul (a) e da genipina (b)

Segundo Touyama et al. (1994) o pigmento azul é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos (apolares), como hexano. No entanto, o pigmento azul é solúvel em soluções hidroalcoólicas, de etanol e metanol, onde a sua solubilidade aumenta proporcionalmente com a concentração de água na solução. Diferentemente da maioria dos corantes naturais, o pigmento azul destaca-se por sua elevada estabilidade a variações de pH, temperatura e intensidade luminosa (PAIK et al., 2001; CHO et al., 2006). Paik et al. (2001) em estudo sobre a estabilidade do pigmento azul, observaram que o pigmento não parece seguir uma cinética de primeira ordem.

2.4.2 – Estudo da Química dos Iridóides

Os compostos iridóides são encontrados em plantas dicotiledôneas avançadas, tais como o açafrão (*Crocus sativus L.*) e os frutos do jasmim do cabo (*Gardenia jasminoides*), que são as mais conhecidas fontes destes compostos (DELGADO-VARGAS, 2002). Os iridóides constituem um grupo de monoterpênóides que apresentam esqueletos metilciclopentanos, podendo ser aldeídos, álcoois, lactonas, ésteres, e alcalóides. Estes compostos existem na forma livre e glicosilada e têm chamado a atenção da comunidade científica por sua capacidade de reagir com aminas primárias e formar compostos coloridos que variam entre o verde e o amarelo, podendo ainda produzir compostos de cor vermelha e azul (SOCACIU, 2007). A representação dos iridóides isolados de *Genipa americana* encontra-se na Figura 2.7:

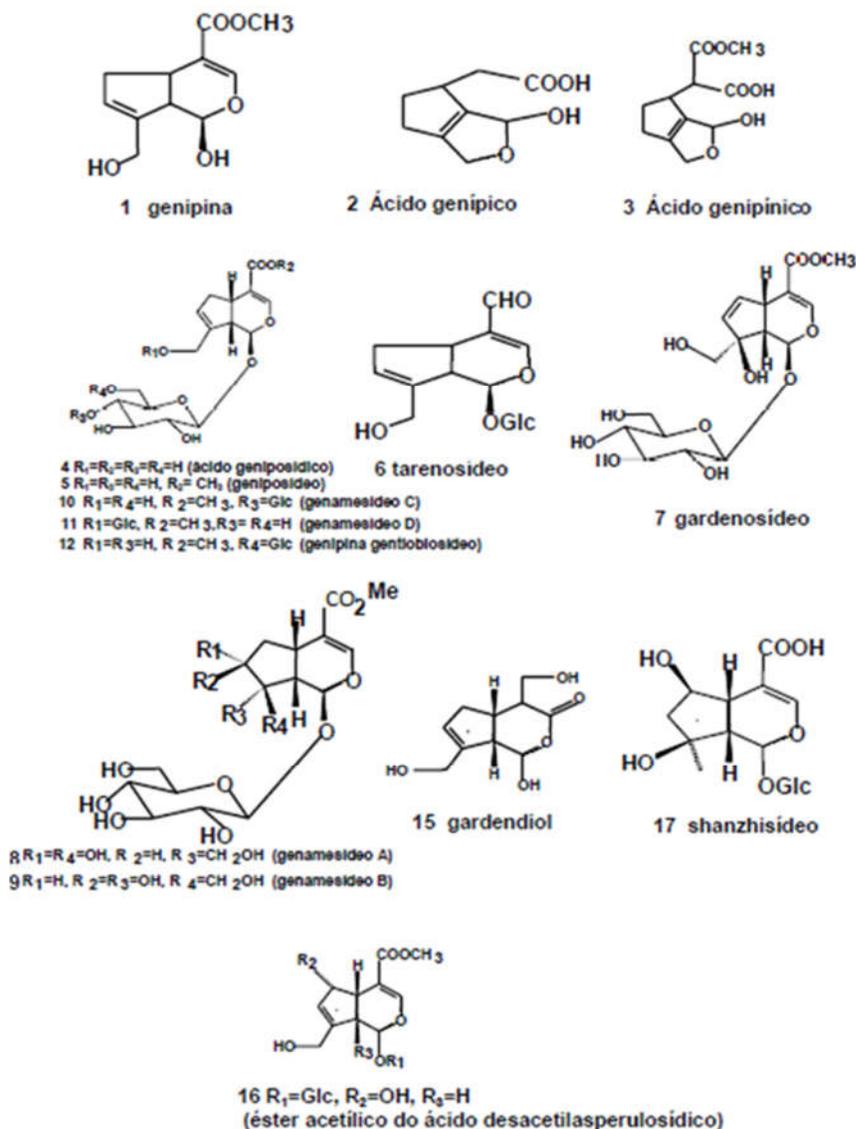


Figura 2.7 – Estruturas químicas dos iridóides de *Genipa americana* L.

Há diversas possibilidades de reação da genipina com aminas primárias, aminoácidos livres, peptídeos e proteínas presentes no fruto, além disso, a polimerização do pigmento é uma etapa natural, e que possibilita a formação de diversas estruturas com características de absorção da luz no visível semelhantes, mas não idênticas (TOUYAMA et al., 1994; PARK et al., 2002; LEE et al., 2003).

A reação de formação do pigmento azul, simplificada, pode ser observada na Figura 2.8.

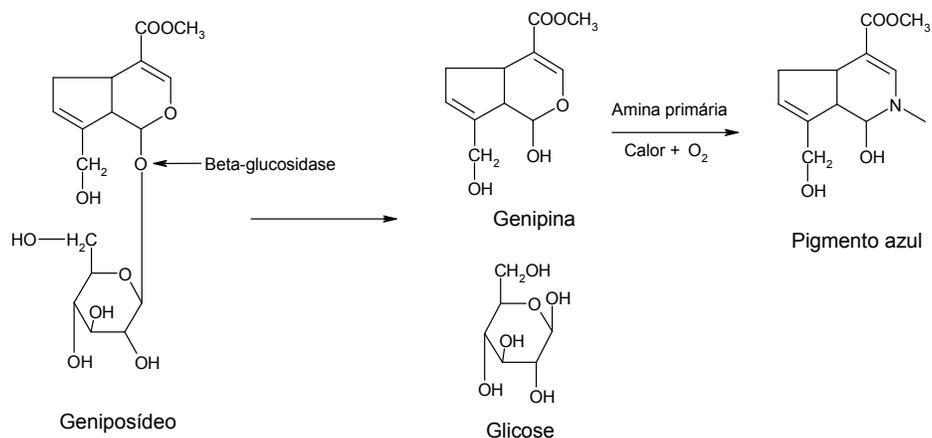


Figura 2.8 – Reação de formação do pigmento azul a partir do geniposídeo.

Fonte: Adaptado de CHO et al. (2006)

2.5 – EXTRAÇÃO DE CORANTES VEGETAIS AZUIS

Ensaio preliminares sobre o processo de extração de corantes de jenipapo conduzidos por Nazaré et al. (1996) ressaltam que o extrato do endocarpo do fruto de jenipapo verde, obtido com hidróxido de sódio a 0,1% apresenta coloração azul-anil, e que frutos maduros submetidos à extração com diferentes solventes fornecem um extrato amarelo cristalino. Penalber et al. (1996) utilizaram em seu estudo, também com jenipapo verde, os solventes água e etanol, separadamente, obtendo corantes de coloração azul intensa que passaram a negro gradativamente. Observaram que essa mudança foi acelerada por temperaturas superiores a 80°C.

O pigmento azul extraído do jenipapo no estágio de maturação verde é devido à reação de um composto denominado geniposídeo, com a β-glucosidase produzindo genipina, que por sua vez forma um pigmento azul ao reagir com aminoácidos. Esse pigmento é potencialmente importante aplicação na indústria de alimentos, fármacos e cosméticos, tendo-se em vista o aumento do interesse de mercado por pigmentos naturais em substituição aos sintéticos. Além disso, os únicos corantes naturais de coloração azul comercialmente disponíveis são originários dos frutos da *Gardenia jasminoides* e algas (UNCTAD, 2005).

O pigmento azul extraído da *Gardenia jasminoides* também é derivado de um geniposídeo de forma análoga ao jenipapo, e é amplamente empregado como corante alimentício no leste da Ásia, principalmente na Coreia e no Japão. A proteína corante derivada de algas verdes apresenta problemas de estabilidade em bebidas alcoólicas e em

soluções aquosas com diferentes níveis de pH (PAIK, 2001; LEE, 2005). Isso reforça a viabilidade da utilização do fruto de jenipapo, pois é bastante encontrado na região amazônica (UNCTAD, 2005), possibilitando a produção de um corante alimentício de coloração azul alternativo aos corantes artificiais do mercado, além da possibilidade de utilização racional da produção deste fruto.

2.6 – SECAGEM

2.6.1 – Aspectos gerais

Se entende por secagem, o procedimento adotado para eliminar o líquido de um produto, tanto por evaporação quanto por vaporização com ajuda, em geral, de calor. A secagem desempenha um importante papel em quase todos os ramos das indústrias de consumo (KNEULE, 1976).

Para Mujumdar (1987) a secagem visa a remoção de água (ou qualquer outro líquido) de um material úmido, na forma de vapor, para uma fase gasosa insaturada, através de um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição. O material úmido pode estar no estado sólido ou líquido, mas o produto final sempre será sólido.

Kneule (1976), ressalta que para a eleição de um método de secagem é preciso ter em conta, a natureza da substância e seu estado sólido, pastoso ou líquido e para se determinar as condições de secagem apropriadas deve-se conhecer os princípios físicos que regem o fenômeno.

De acordo com Park et al. (2007) e Kneule (1976) a secagem é caracterizada simultaneamente por uma transferência de calor e outra de massa:

- Transferência de energia (calor) do ambiente para evaporar a umidade superficial. Esta transferência depende de condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido e pressão.
- Transferência de massa (umidade), do interior para a superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo. O movimento interno da umidade no material sólido é função da natureza física do sólido, temperatura e conteúdo de umidade.

Para Keey (1978) e Goneli (2008) num primeiro processo, a energia transferida na forma de calor pode ocorrer por condução, convecção ou radiação, e em um segundo

processo, a transferência de umidade interna dos sólidos, torna-o complexo devido a diversidade da composição química e estrutura física dos produtos.

Para Mujumdar (2006) a secagem é importante no sentido de facilitar o manuseio da matéria prima, propiciar condições favoráveis ao seu armazenamento e reduzir os custos de transporte, que em geral, propiciam a obtenção de produtos de qualidade. No entanto é importante ressaltar que a secagem inadequada pode gerar danos irreversíveis ao produto e interferir na qualidade, de forma a torná-lo impróprio para o mercado.

2.6.2 – Leito de Jorro

Trata-se de um caso particular da fluidização, que promove o contato fluido-partículas em situações onde se trabalha com partículas excessivamente grandes, na faixa de 1 a 5 mm (grupo D da classificação de Geldart), para a fluidização normal. Desenvolvido por Mathur e Gishle (1955), sua aplicabilidade abrange processos como: granulação, recobrimento, reações químicas gás-partículas, combustão, aquecimento e resfriamento de sólidos, secagem de grãos e de pastas (YANG, 2003; ROCHA e TARANTO, 2008; FREIRE e SILVEIRA, 2009; CREMASCO, 2014).

O leito de jorro convencional, consiste em uma coluna cilíndrica com base que pode ter configuração cônica, ou mais usualmente, ser constituído por uma coluna cilíndrica de base tronco-cônica, na qual o fluido é injetado e conforme a velocidade superficial do fluido vai aumentando gradativamente, provocará um movimento ascendente das partículas originando uma cavidade central com porosidade maior que a de leito fixo, com base na análise do diagrama geral dos regimes de escoamento gás-sólido proposto inicialmente por Grace (1986). Quando a velocidade superficial do fluido atinge um determinado valor, ocorre a formação de uma fonte de partículas que retornam a uma região anular, estabelecendo um movimento cíclico (Figura 2.9) e caracterizando, cinco regiões distintas de contato fluido-partícula: região de fonte de sólidos, região de jorro (transporte ascendente e diluído de partículas), região anular (escoam em contracorrente a fase fluida), interface jorro/ânulo e região de mistura intensa partícula-fluido. (MATHUR e EPSTEIN, 1974; LOURENÇO, 2006; CREMASCO, 2014).

O leito de jorro é caracterizado por uma elevada taxa de circulação de sólidos, com uma mistura intensa de partículas, cujo movimento cíclico permite alcançar um elevado grau de contato entre fluido e a partícula, e conseqüentemente, altas taxas de transferência de calor e massa (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

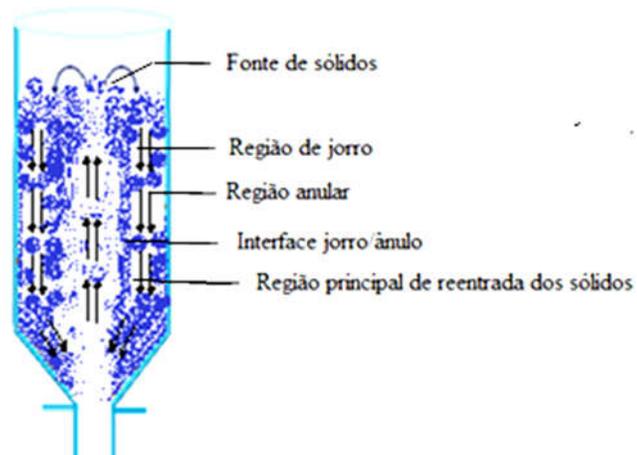


Figura 2.9 – Leito de jorro com suas regiões características.
Fonte: Adaptado de Nascimento (2014)

Para Freire e Ferreira (2009), há situações nas quais o contato gás-sólido não é plenamente satisfatório apesar da versatilidade do leito de jorro convencional (cilíndrico com base cônica), por essa razão, o leito de jorro cônico vem se destacando cada vez mais entre os pesquisadores da área, visto que abrange uma significativa faixa de condições operacionais quando comparado ao leito de jorro convencional, apresentando algumas vantagens como: operação com menor perda de carga e velocidade do gás na região anular; abrange uma larga faixa de condições operacionais que pode ser comprovado pelo diagrama geral dos regimes de escoamento (Figura 2.14), proposto por Grace (1986) e estendido por Olazar et al. (1992), tanto para leitos cônicos como para diluídos e segundo Mujumdar (1989), sem limitação de altura máxima.

A Figura 2.10 ilustra um diagrama geral dos regimes de escoamento, onde é possível visualizar a transição de um leito estático (A) ao leito de jorro (D), seguido de um leito de jorro borbulhante (E) e em *slugging* (F), a medida que a velocidade superficial do gás (vazão volumétrica do gás/ área da seção transversal da coluna) aumenta.

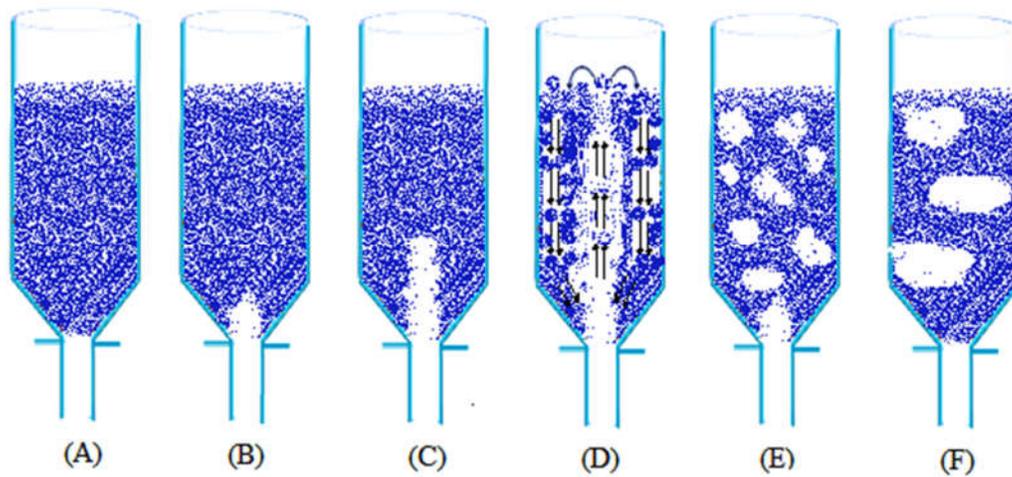


Figura 2.10 – Diagrama geral dos regimes de escoamento
 (A) Leito fixo; (B) Formação de uma pequena cavidade; (C) desenvolvimento do jorro interno;
 (D) jorro externo; (E) jorro borbulhante e (F) *slugging*.
Fonte: Adaptado de Nascimento (2014).

2.6.3 – Publicações relacionadas a secagem em leito de jorro

Na Tabela 2.4 são listados alguns trabalhos relevantes que envolvem operações com pastas em leito de jorro, a partir de 2010, contendo o material estudado, os objetivos do estudo e os principais resultados e conclusões.

Tabela 2.4 – Trabalhos envolvendo operações em leito de jorro

Referência	Material estudado	Objetivo	Principais resultados
Jittanit, Szrednicki e Driscoll (2010)	Sementes de milho, trigo e arroz	Fornecer informações sobre o comportamento da secagem de sementes (em leito fluidizado e de jorro) destinadas a reprodução de milho, arroz e trigo.	<ul style="list-style-type: none"> - Os modelos de secagem, modificados, desenvolvidos neste trabalho, foram capazes de prever com precisão as curvas de secagem de sementes de milho, arroz e trigo, em uma faixa de temperatura do ar de secagem entre 40 – 80° e teor de umidade inicial de 20 – 25% bu (base úmida), com valor do quadrado médio do desvio menor que 0,0012. - Os resultados de validação dos modelos indicam que, para o secador em leito fluidizado, o modelo de Page modificado promove uma melhor predição que o modelo de dois termos modificado. - O modelo de dois termos modificado foi ligeiramente mais preciso que o modelo de Page modificado para o secador em leito de jorro.
Barrozo, santos e cunha (2013)	Sementes de urucum (Bixa Orellana)	Estudar a extração mecânica de bixina das sementes de urucum em leito de jorro.	<ul style="list-style-type: none"> - É possível extrair bixina, um corante natural das sementes de urucum, em leito de jorro. - A inserção de um tubo “draft” no leito, causou um decréscimo significativo na taxa de jorro mínimo e provocou um aumento, tanto na velocidade do ar quanto da partícula nesta região, como também na extração mecânica. - Em média, o rendimento da extração foi cerca de três vezes maior quando usado o tubo “draft” nos experimentos. - O aumento em 10% na vazão causa, em média, um aumento em 30% na massa extraída, enquanto que um aumento em 25% na carga das sementes causa, em média, um aumento de 33% na massa extraída.
Mussi et al. (2015)	Resíduo do fruto de Jambolão (Suzygium cumini): casca e sementes.	Descrever o efeito da temperatura e velocidade do ar na cinética da secagem do resíduo de jambolão, com relação a atividade antioxidante, teor de antocianinas e minerais no produto seco.	<ul style="list-style-type: none"> - O secador em leito de jorro mostrou-se adequado para secar resíduo de jambolão, resultando em uma redução de umidade de 63g/100g a 4-9g/100g e atividade de água final menor que 0,3 e 0,6 para amostras coletadas no secador e no ciclone, respectivamente, em 3600s de processo. - O trabalho demonstra que apesar de haver redução no teor de antocianinas, em torno de 60-70%, a capacidade antioxidante foi mantida, independentemente do valor das variáveis do processo: temperatura do ar (70-80°C) e velocidade do ar (8-10 m/s)
Braga e Rocha (2015)	Polpa de amora preta (Blackberry) e leite em pó (reconstituído) comercial	Analisar o processo de secagem da pasta de leite reconstituído/ polpa de amora preta com diferentes concentrações em leito de jorro.	<ul style="list-style-type: none"> - A produção de pó de amora preta a partir da polpa da amora, sem adição de um adjuvante, foi inviável devido ao colapso do sistema dinâmico e retenção da polpa sobre a superfície dos inertes e parede do leito. - o leite concentrado concentrado como adjuvante na formulação da pasta da polpa de amora preta, aumentou a eficiência da produção de pó e resultou num melhor desempenho quando comparado com a adição de maltodextrina. - A pasta formulada com concentração de leite e polpa de amora preta numa faixa de 25%;75% (v/v), foi a mais apropriada para o processo de secagem em termo de estabilidade hidrodinâmica, volume de polpa de amora preta utilizada, formulação da pasta, desempenho do processo e na qualidade do pó. - a adição dos adjuvantes (maltodextrina, caseína ou óleo de palma), no concentrado de leite/amora preta não promoveu uma melhor eficiência na produção de pó.

Tabela 2.4 – Trabalhos envolvendo operações em leito de jorro (Continuação)

Referência	Material estudado	Objetivo	Principais resultados
Nascimento et al. (2015)	Sementes de painço (Setaria italica)	Estudar o comportamento fluidodinâmico das sementes de painço em leito de jorro cônico	<ul style="list-style-type: none"> - As sementes de painço têm boa dinâmica em leito de jorro, a qual está associada a sua massa específica e condições para fluxo. - A superfície lisa das partículas de painço beneficia o fluxo em leito de jorro. - As sementes de painço apresentaram ba capacidade de germinação (88%) e um elevado índice de velocidade germinativa (IVG). - As equações empíricas obtidas, estimam satisfatoriamente a V_{ms}, $\square P_m$ e $\square O_s$, predizendo com sucesso parâmetros da dinâmica do processo.
Costa et al. (2015)	Pasta de Polpa de açaí (<i>euterpe oleraceae</i> Mart.) e maltodextrina	Investigar a viabilidade da secagem de açaí em leito de jorro, avaliando as condições de operação, no rendimento e qualidade do produto final.	<ul style="list-style-type: none"> - O aumento da temperatura causou um acréscimo no rendimento do processo e um decréscimo no teor de umidade do pó. - a vazão do ar foi a variável que mais influenciou na degradação de antocianinas. - a condição ótima de secagem usando o método da função desejabilidade foi: temperatura do ar de secagem á 66°C; vazão do ar a 1,24xQ_{ms} e concentração de maltodextrina de 20,5% w/w), nestas condições, obteve-se um pó nutritivo e energético, com baixo teor de umidade, alto teor de antocianinas, excelente fluidez e superfície porosa heterogênea. - A produção de açaí em pó em leito de jorro representa uma boa fonte de produtos antioxidantes, sua aplicação pode ser interessante no desenvolvimento de alimentos funcionais.
Butzge et al. (2016)	Colágeno hidrolizado bovino (CHB) e maltodextrina DE10 como agente carreador.	Maximizar a eficiência de secagem e investigar o potencial do secador de leito de jorro durante a etapa de secagem de CHB.	<ul style="list-style-type: none"> - O resultados demonstram que o material inerte, o método de alimentação e o uso de maltodextrina como adjuvante, mostraram-se como variáveis significativas do processo e influenciam no desempenho da secagem da pasta de BHC em leito de jorro. - O efeito da adição de um adjuvante foi menos pronunciado e negativo. - O material inerte e o método de alimentação apresentaram alta e significativa influência no desempenho da secagem de BHC, e uma combinação correta de inertes melhorou o rendimento acima de 85% mostrando grande potencial para secagem de BHC em leito de jorro. - A eficiência de produção de pó alcançada sugere o uso de BHC como adjuvante, para melhorar a eficiência do processo em secagem de pastas alimentícias.

2.6.4 – Classificação das partículas e curva característica de leito de jorro

Geldart (1973), desenvolveu um diagrama para classificar partículas em quatro grupos distintos para definir os tipos de processo de fluidização com gás mais adequado, baseado na diferença entre a massa específica da partícula e a do fluido, $(\rho_p - \rho_f)$, *versus* o diâmetro da partícula, d_p . Esta classificação é amplamente utilizada e serve como padrão, conforme a Tabela 2.4 e decrita na Figura 2.11.

Tabela 2.4 – Classificação de partículas de acordo com Geldart (1973)

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

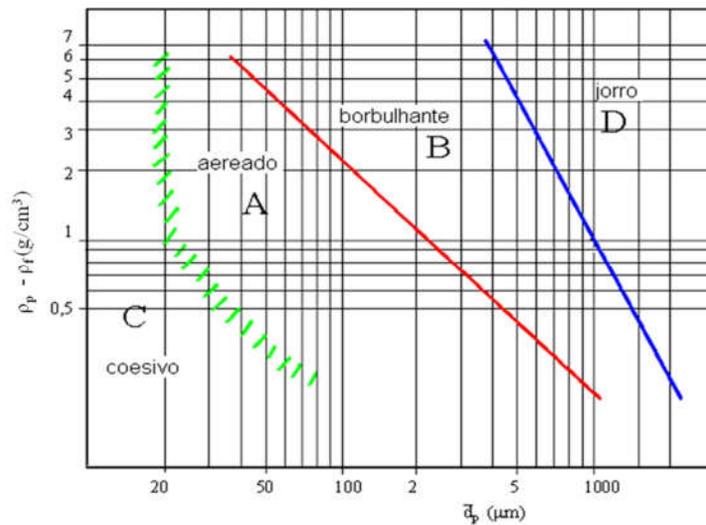


Figura 2.11 – Diagrama de Geldart (1973)

Fonte: CORTEZ, 2002

A curva fluidodinâmica característica do leito de jorro cônico-cilíndrico (Figura 2.12) representa o comportamento da queda de pressão em função da velocidade superficial do gás, onde é possível observar que na região A-B há um aumento na velocidade do gás resultando

em um aumento constante na queda de pressão, caracterizando a região de leito fixo, onde a pressão fornecida pela passagem do gás é inferior a pressão estática gerada pelas partículas, não sendo capaz de suspender o leito, portanto o gás apenas percola através do leito sem movimentar as partículas.

A medida em que a velocidade do ar aumenta, as partículas próximas à entrada do gás se deslocam, promovendo a formação de uma cavidade na região central, com maior resistência à passagem do ar, resultando numa maior queda de pressão no leito. Conforme a vazão de gás aumenta, a cavidade vai se alongando e surge o jorro interno e a queda de pressão aumenta até atingir o valor máximo ($\Delta P_{\text{máx}}$) representada pelo ponto B. Neste ponto, o efeito do jorro interno é maior do que a camada sólida que limita a cavidade e conseqüentemente a queda de pressão diminui (B-C) (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

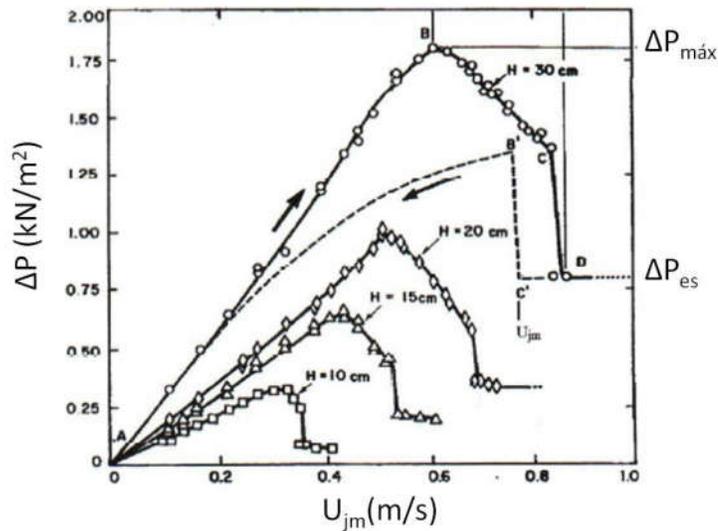


Figura 2.12 – Curva característica de um leito de jorro
Fonte: Mathur e Epstein (1974)

Inúmeras correlações, a maioria empíricas, são disponibilizadas na literatura, as quais nos possibilitam estimar os parâmetros operacionais no processo em leito de jorro. Nas Tabelas 2.5 a 2.8 são apresentadas as principais correlações desenvolvidas ao longo dos anos com o intuito de descrever o comportamento fluidodinâmico em termos de queda de pressão máxima (ΔP_M), queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms}), queda de pressão no jorro estável (ΔP_s) e velocidade no mínimo jorro (U_{ms}), respectivamente:

Tabela 2.5 – Correlações para queda de pressão máxima (ΔP_M)

Autor	Correlação	Equação
Manurung (1964)	$\frac{-\Delta P_M}{H\rho_b g} = \left[\frac{6,8}{tg \gamma} \left(\frac{D_0}{D_c} \right) + 0,80 \right] - 34,4 \frac{d_p}{H}$	(2.1)
Yokagawa e Isaka (1971)	$\frac{-\Delta P_M}{(1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_f)gH_0} = \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{0,14(D_c - D_0)/H}$	(2.2)
Asenjo et al (1977)	$-\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 2,28 \cdot \exp\left(-0,312 \frac{H}{D_c}\right)$	(2.3)
Markowski e Kaminski (1983)	$\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 6,65(Ar^{-0,2}) \left[\left(\frac{H}{D_0} \right)^{1,2} \right] \left\{ tg \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{0,5} \right\}$	(2.4)
Olazar <i>et al.</i> (1994)	$\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 6,65(Ar^{-0,2}) \left[\left(\frac{H}{D_0} \right)^{1,2} \right] \left\{ tg \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{0,5} \right\}$	(2.5)
Akulich et al (2006)	$\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 0,33 Ar^{0,1} \left(\frac{H}{D_c} \right)^{0,1} (1 + K)^{-0,57}$	(2.6)

Tabela 2.6 – Correlações para queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms})

Autor	Correlação	Equação
Mukhlenov e Gorshtein (1965)	$\frac{\Delta P_{ms}}{H\rho_b g} = \frac{7,68 \left(tg \frac{\gamma}{2} \right)^{0,2}}{Re_{ms}^{0,2} \left(\frac{H}{D_0} \right)^{0,33}}$	(2.7)
Malek e Lu (1965)	$\Delta P_{ms} = \frac{2Mg}{3A_{cil.}}$	(2.8)
Nascimento (1976)	$\Delta P_{ms} = \frac{2}{3} (1 - \varepsilon_{mf}) H \rho_b g$	(2.9)
Sampaio (1978)	$\Delta P_{ms} = \frac{2}{3} \rho_b g H$	(2.10)

Tabela 2.7 – Correlações para queda de pressão no jorro estável (ΔP_s)

Autor	Correlação	Equação
Manurung (1964)	$-\Delta P_s = \frac{H \rho_b g}{1 + [0,81(tg\gamma)^{1,5}/\phi^2] \left(\frac{D_c d_p}{D_c^2}\right)^{0,78} \left(\frac{D_c}{H}\right)}$	(2.11)
Mukhlenov e Gorshtein (1965)	$\Delta P_s = \frac{-\Delta P_M}{\left(1 + 6,65 \left(\frac{H}{D_0}\right)^{1,2} \left(tg \frac{\theta}{2}\right)^{0,5} (Ar)^{0,2}\right)}$	(2.12)
Pallai e Németh (1969)	$-\frac{\Delta P_s}{\Delta P_M} = 0,8 - \left[0,01 \left(\frac{D_c}{D_0}\right)\right]$	(2.13)
Yokogawa e Isaka (1971)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{0,14} \left(\frac{D_c - D_0}{H}\right)$	(2.14)
Sampaio <i>et al.</i> (1984)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 1 + 0,055 \left\{ \left[\left(\frac{H}{D_0}\right)^{2,54}\right] - \left[0,018 \left(\frac{D_c}{D_0}\right)\right] \right\}$	(2.15)
Olazar <i>et al.</i> (1994)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 3,85 \times 10^{-2} \left(\frac{H}{D_0}\right)^{0,12} \left(\frac{D_c}{D_0}\right)^{0,69} Re_{ms}^{0,31}$	(2.16)
San Jose <i>et al.</i> (1996)	$-\Delta P_s = (-\Delta P_s)_{cone} + (-\Delta P_s)_{cilindro}$	(2.17)
Akulich <i>et al.</i> (2006)	$\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 0,13 Ar^{0,12} \left(\frac{H}{D_0}\right)^{-0,02} (1 + K)^{-0,37}$	(2.18)

Tabela 2.8 - Correlações para velocidade no mínimo jorro (U_{ms})

Autor	Correlação	Equação
Mathur e Gishler (1955)	$U_{ms} = \left(\frac{d_p}{D_c}\right) \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{1/3} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{1/2}$	(2.19)
Abdelrazek (1969)	$U_{ms} = \frac{1}{1,74} \left[\left(\frac{d_p}{D_c}\right) \left(\frac{D_i}{D_c}\right)^{1/3} \left(\frac{2gH_{ms}(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right)^{1/2} - 0,25 \right]$	(2.20)
Brunello et al. (1974)	$U_{ms} = 0,663 d_p^{0,741} H^{0,592} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{1/2}$	(2.21)
Markowski e Kaminski (1983)	$Re_{ms} = 0,028 Ar^{0,57} \left(\frac{H}{D_0}\right)^{0,48} \left(\frac{D_c}{D_0}\right)^{1,27}$	(2.22)
Uemaki et al. (1983)	$U_{ms} = 0,977 \left(\frac{d_p}{D_c}\right)^{0,615} \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{0,274} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{0,324}$	(2.23)
Olazar <i>et al.</i> (1994)	$U_{ms} = \left(\frac{d_p}{D_c}\right) \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{0,1} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{0,5}$	(2.24)
Akulich et al (2006)	$(Re)_{ms} = 3134 Ar^{0,17} \left(\frac{H}{D_c}\right)^{0,39} (1 + K)^{-1,37}$	(2.25)

2.6.5 – Secagem de pastas em leito de jorro

Segundo Passos e Mujumdar (2000) o leito de jorro pode ser uma alternativa bastante atrativa para a secagem de pastas em pequena escala. Há duas razões principais em se secar uma matéria prima ou um produto, que são, as econômicas e tecnológicas. Dentre estas, destaca-se a redução de volume e de peso, o que diminui os gastos com transporte e estocagem, onde um produto mais seco, tem normalmente o maior valor de mercado e em termo de conservação do produto (caso mais frequente) e estabilização de certas propriedades.

Segundo Magalhães (2004) a principal vantagem no processo de secagem em leito de jorro reside na aplicação de maiores taxas de calor sem comprometer a qualidade do material processado, além de redução do tempo de secagem, possibilitando uma operação segura e eficiente para materiais termolábeis.

A secagem de suspensões é uma importante operação na indústria de processamento de muitos produtos, principalmente alimentícios. Uma ótima opção para minimizar os custos de

produção e de fácil controle é utilizar secadores de leito de jorro com auxílio de partículas inertes como formadoras do jorro estável. Nesse processo, a solução é alimentada no secador por aspersão, de forma que esta solução envolva as partículas inertes formando uma fina película que recebe calor da corrente de ar de secagem proporcionando a evaporação da umidade da película que se difunde na corrente de ar, onde ocorre a transferência simultânea de quantidade de movimento, massa e energia (KROKIDA e MAROULIS, 2000).

Quando a alimentação da solução é feita na base do leito, o jorro contribui significativamente para a evaporação da umidade contida na película envolvendo o sólido inerte. A secagem ocorre no jorro e na região anular ficando indefinida a contribuição destas na secagem da película. Quando a alimentação é no topo do leito, a secagem ocorre prioritariamente na região anular podendo se estender a região do jorro quando a película não atingir a umidade final requerida. Considerando que a umidade da película possa ser toda retirada pela permanência do sólido (envolvido pela película) no anel, a região anular contribui totalmente para a evaporação, sendo o jorro responsável pela transferência indireta de calor para o anel (ROCHA; TARANTO, 2008; FREIRE ; SILVEIRA, 2009).

O mecanismo de secagem de pastas ou suspensões para obtenção de pó, pode ser melhor compreendido com base no esquema da Figura 2.12. A pasta a ser seca, é aspergida no leito das partículas inertes (1) jorrando de forma contínua ou em batelada, que as recobre de forma quase uniforme (2). Após a aderência da pasta sobre a superfície dos inertes, o filme começa a secar (3) por condução, pelo contato direto com a superfície sólida aquecida e por convecção por meio do ar aquecido.

Conforme o filme vai secando, começa a desprender da superfície do inerte (4) pelo atrito das partículas entre si e com a parede do leito, que promovem energia suficiente para esse rompimento, sendo então, carregado pelo ar e coletado no topo do leito por um ciclone. O ciclo de secagem se reinicia continuamente até o término do processo.

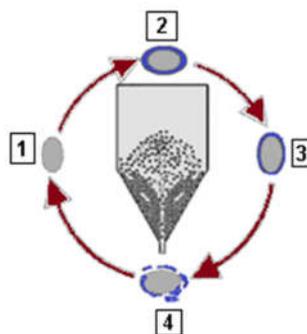


Figura 2.12 – Ciclo de recobrimento, secagem e rompimento do filme da suspensão no inerte
Fonte: TRINDADE (2004)

A secagem em leito de jorro com inserção de partículas inertes que é uma técnica que vem sendo amplamente estudada no Brasil, considerada uma boa alternativa à secagem por atomização (*spray drying*) pois obtém-se produtos de qualidade similar a custos de investimento inferiores, além de apresentar a vantagem de permitir a secagem de materiais termolábeis, devido a temperatura média das partículas ser mais baixa do que a do ar de secagem (FREIRE, FERREIRA e FREIRE, 2009; MEDEIROS, 2001).

2.7 – REOLOGIA DE SUSPENSÕES AQUOSAS

A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada também à grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam. Essas propriedades são úteis não só como medida de qualidade, mas também no projeto de processos de industrialização, tais como: bombeamento, agitação, transporte em tubulações, evaporação, pasteurização, resfriamento e congelamento.

O comportamento reológico de produtos naturais no estado líquido ou pastoso vem sendo estudado por vários autores. Santos et al. (2016) avaliaram o comportamento reológico do suco de jambo-vermelho na faixa de 4,4 a 5,8°Brix, no intervalo de 10 a 70°C. Concluíram que todas as amostras se comportaram como fluido não-newtoniano, com características pseudoplásticas. Testaram os modelos de Ostwald-de-Waele, Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e de Sisko e todos se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais. Observaram que a temperatura mais afetada por mudanças na concentração de sólidos solúveis foi a de 70°C, provavelmente devido a um efeito de gelatinização ocorrido na polpa. Verificaram também que quanto menor a concentração de sólidos no suco, maior é a influência da temperatura na viscosidade aparente.

Rodrigues et al. (2016) estudaram o comportamento reológico de suco de buriti na faixa de 10 a 60°C. Concluíram que os modelos de Ostwald-de-Waele e de Mizrahi-Berk ajustaram os dados reológicos com coeficiente de determinação superiores a 0,97. Obtiveram baixos valores da tensão inicial, em média 0,271 Pa, de acordo com o modelo de Mizrahi-Berk. Constataram que o suco de buriti apresenta comportamento de fluido não-newtoniano e pseudoplástico e que a viscosidade aparente é inversamente proporcional à temperatura.

O comportamento reológico da polpa de pitanga na faixa de temperatura de pasteurização de 83 a 97°C foi estudado por Lopes et al. (2013). Os resultados indicaram que

a polpa de pitanga apresentou um comportamento pseudoplástico e o modelo de Herschel-Bulkley foi considerado o mais adequado para representar o comportamento reológico do produto nas temperaturas estudadas. O índice de comportamento do fluido variou de 0,448 a 0,627 e observaram uma diminuição da viscosidade aparente da polpa de pitanga como aumento da temperatura.

As suspensões e pastas, sucos e néctares de frutas, são fluidos complexos, geralmente bifásicos, formados por partículas sólidas dispersas em um meio aquoso. Nas indústrias de transformação, normalmente esses fluidos são postos em movimento em condutos fechados, sujeitos à tensões pela transferência e quantidade de movimento e de calor, devido aos sistemas de fluxo e de separação, durante seu processamento. Conforme pesquisas desenvolvidas por Tonon et al. (2009) sobre a reologia de polpa de açaí, a microestrutura e as propriedades reológicas de sistemas alimentares líquidos, são influenciadas efetivamente pelas condições de processamento.

2.8 – PLANEJAMENTO, ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

Devido à complexidade inerente de se trabalhar com produtos naturais, a quantificação das relações entre as variáveis operacionais de entrada e as respostas, deve ser realizada mediante métodos estatísticos apropriados, com os quais é possível analisar adequadamente os efeitos das variáveis independentes nas respostas de interesse.

Com o objetivo de observar e identificar as variações nas respostas são utilizados experimentos estatisticamente planejados, onde são realizadas propositalmente mudanças nas variáveis de entrada do processo. Vários exemplos estão reportados na literatura sobre as melhores combinações entre variáveis e seus níveis, visando à otimização do processo ou a qualidade de produtos naturais (FERREIRA et al., 2007; COSTA et al., 2010).

O projeto de engenharia e a eficiente operação dos equipamentos e dos processos de secagem em geral, são atualmente, em sua grande maioria, baseados em dados obtidos em arranjos experimentais de bancada ou em equipamentos em escala piloto, com as variáveis de entrada numa faixa restrita de condições operacionais. O planejamento de experimentos e a análise de variância proporcionam um vantajoso método para avaliação dos efeitos principais e de interação das variáveis operacionais mais importantes da secagem de vários materiais.

A metodologia de superfície de resposta tem sido empregada para avaliar as relações entre os fatores de um processo e as respostas de interesse, permitindo obter as condições operacionais que conduzam ao valor ótimo das variáveis de resposta, contribuindo dessa

forma para a melhoria da qualidade dos produtos finais (MYERS, et al., 2009).

De acordo com Myers et al. (2009), a exata relação funcional entre a resposta de interesse y e as variáveis de entrada é desconhecida ou então muito complexa. Entretanto, esta função pode ser representada por um polinômio de segundo grau ou modelo quadrático, na forma da Equação 2.26, como uma aproximação da verdadeira função, geralmente para que seja possível a obtenção de uma estimativa mais precisa da condição ideal de operação de um processo,

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>1}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.26)$$

em que, b_0 , b_i , b_{ii} e b_{ij} são os coeficientes de regressão do modelo, estimados pelo método dos mínimos quadrados, e X_i , ($i = 1, 2, \dots, k$) representam as variáveis independentes codificadas, relacionadas linearmente a θ_i conforme a Equação 2.27,

$$X_i = \frac{\theta_i - \theta_i^0}{d_i} \quad (2.27)$$

na qual θ_i é o valor da variável de entrada em unidades originais, θ_i^0 é o valor central¹ em unidades originais, e d_i representa a metade da diferença entre os valores dos níveis baixo e alto de θ_i . O termo ε constitui-se num componente de erro aleatório, em que se assume normalmente distribuído com média 0 e variância σ^2 , ou seja, $\varepsilon \approx N(0, \sigma^2)$.

Box e Behnken (1960) descrevem uma classe de planejamentos formados pela combinação de projetos fatoriais incompletos de três níveis nos quais os pontos experimentais são especialmente escolhidos para permitir uma estimativa eficiente dos coeficientes de um modelo de segunda ordem. As vantagens que o planejamento Box-Behnken apresenta para a otimização de processos, em relação ao planejamento composto central e ao planejamento fatorial completo em três níveis, está bem discutida em Ferreira et al. (2007), onde é evidenciada a eficiência que o primeiro apresenta em relação aos demais.

No desenvolvimento de projetos Box-Behnken, delimitam-se as variáveis para gerar planejamentos de segunda ordem com propriedade de rotatibilidade, supondo-se que a

¹ média entre os valores do nível baixo e do nível alto da variável θ_i .

codificação dos níveis seja feita em unidades padronizadas, de forma que os três valores alcançados por cada uma das variáveis X_1, X_2, \dots, X_k sejam: -1 (nível inferior), 0 (intermediário) e $+1$ (nível superior).

Um planejamento com rotatibilidade e de segunda ordem é tal que a variação da resposta é constante para todos os pontos equidistantes do centro do planejamento. A exigência de rotatibilidade é introduzida para assegurar uma geração simétrica de informação no espaço das variáveis definidas e graduadas, correntemente pensadas de modo mais apropriado pelo experimentador (MYERS et al., 2009).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E METODOLOGIA

3.1 – MATERIAL

O material utilizado nos ensaios experimentais consiste de frutos verdes de jenipapo (*Genipa Americana* L.) do qual se utiliza o endocarpo, composto pelas sementes e uma membrana que as reveste, para se extrair um corante azul.

3.1.1 – Procedência e Identificação

Para os ensaios de caracterização física foram coletados 160 frutos verdes de jenipapo, coletados na cidade universitária Prof. José da Silveira Netto da Universidade Federal do Pará, de vegetação nativa, próxima ao Biotério – Setor de Ciências Biológicas, bairro do Guamá em Belém – PA, nos meses de setembro e outubro de 2013.

A identificação da espécie foi realizada pelo Museu Paraense Emílio Goeldi –MPEG e catalogada no herbário do Museu sob o registro MG210333, conforme a exsicata e o registro ilustrados nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente.



Figura 3.1 – Exsicata de *G. americana* L.

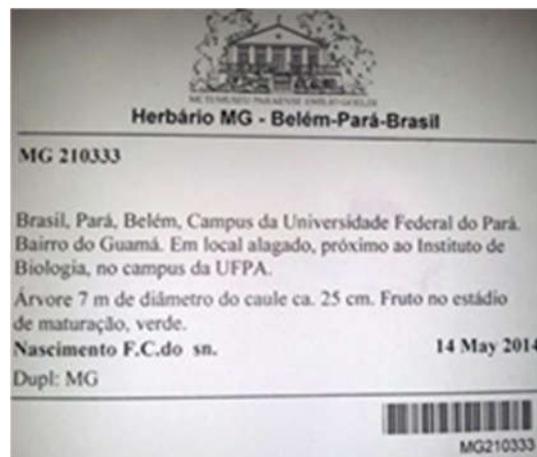


Figura 3.2 – Registro no herbário do MPEG

3.1.2 – Caracterização física do fruto de jenipapo

Foram determinadas experimentalmente as seguintes características físicas dos frutos de jenipapo verdes: diâmetro transversal e longitudinal, massa total de cada fruto, massa específica aparente e real, além das massas correspondentes à casca, mesocarpo e endocarpo, e o teor de umidade do endocarpo do fruto *in natura*.

Os métodos empregados para as medidas das propriedades físicas mencionadas acima e as respectivas referências, estão indicadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades físicas dos frutos verdes de jenipapo

Propriedade	Método/Instrumentação	Material	Referência
Diâmetro longitudinal	Paquímetro	Frutos	-
Diâmetro transversal	Paquímetro	Frutos	-
Massas (casca, mesocarpo, endocarpo e total)	Balança analítica	Frutos	-
Umidade	Estufa com circulação de ar a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h	Endocarpo	(IAL, 1985)
Massa específica aparente	Picnometria	Frutos	Webb e Orr (1997)
Massa específica real	Picnometria de comparação	Frutos	Webb e Orr (1997)
Porosidade do leito fixo	Relação entre massa específica real e aparente	Frutos	Webb e Orr (1997)

3.2 – PRÉ-PROCESSAMENTO DOS FRUTOS DE JENIPAPO

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Corantes – LabCOR e no Laboratório de Caracterização de Partículas – LCP, da Faculdade de Engenharia Química da UFPA – *Campus* Belém.

O corante azul de jenipapo foi obtido em pó e na forma de uma solução aquosa, para ser utilizado nas operações e análises posteriores. Na obtenção do pigmento em pó por oxidação do endocarpo, foram realizados os seguintes procedimentos: lavagem dos frutos com sabão neutro e escovação em água corrente e sanitização em solução com cloro ativo (150 mg/L, conforme recomendado em Andrade e Macêdo (1996), pesagem de cada fruto, seguida da extração manual do endocarpo dos frutos, que consiste de uma membrana que envolve as sementes, que Penalber et al. (1996) informam se tratar da fração com maior intensidade de cor. Na sequência os frutos foram embalados em sacos plásticos de polietileno e congelados a -18°C com a finalidade de conservar e retardar a maturação, até o prosseguimento do trabalho.

3.3 – PROCEDIMENTO GERAL PARA A OBTENÇÃO DO PIGMENTO EM PÓ E PARA OS EXPERIMENTOS COM O PRODUTO

Os processos de obtenção de corantes de jenipapo na forma de extrato, pó natural por oxidação induzida e pigmento em pó por leite de jorro, além dos procedimentos de caracterização físico-química, determinação da estabilidade e caracterização reológica, estão descritos no fluxograma da Figura 3.3, que de modo geral expressa todo o desenvolvimento do trabalho experimental.

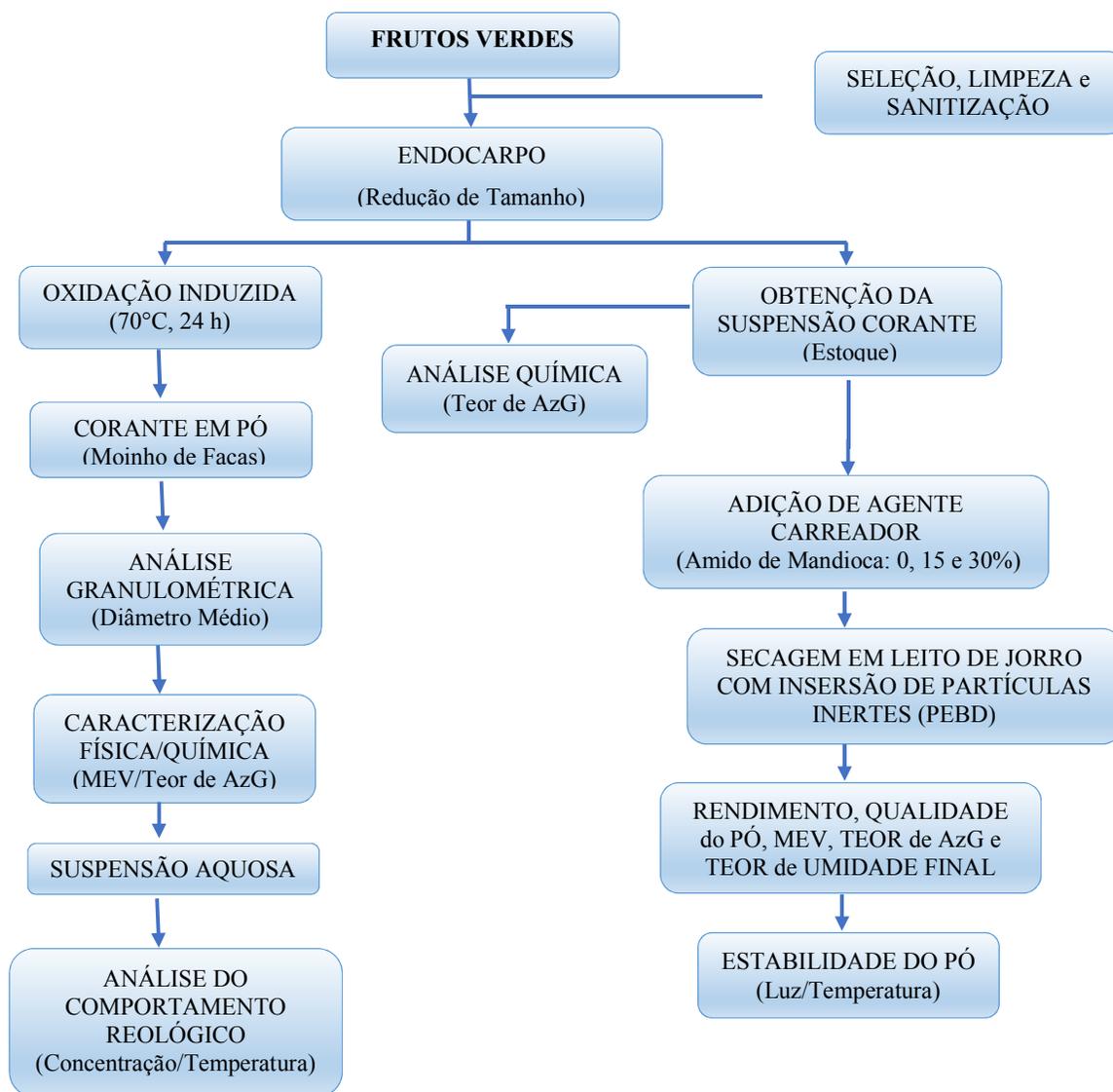


Figura 3.3 – Fluxograma geral dos processos e operações para a extração, caracterização e análise dos corantes de jenipapo

3.4 – OBTENÇÃO DE CORANTE AZUL EM PÓ POR OXIDAÇÃO INDUZIDA

Um corante azul natural pode ser produzido a partir do endocarpo de frutos verdes de jenipapo pelo processo de oxidação induzida. Para isso se utiliza um secador de bandejas atmosférico com renovação de ar a 70°C (Quimis, modelo 0314M222), por 24 horas. Dessa forma se obtém o corante total de jenipapo, que não preexiste no fruto.

Posteriormente faz-se a redução de tamanho do material em moinho de facas (Marconi, modelo MA 048) obtendo-se assim, o corante total em pó propriamente dito. Calcula-se então o rendimento médio em corante, e se expressa o valor em percentagem.

Com o pó assim obtido, foi realizado um estudo da reologia de suspensões aquosas e caracterizado seu comportamento reológico, em função da temperatura e concentração de sólidos presentes, ajustando-se dados experimentais de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação.

Na Figura 3.4 estão ilustradas flor (a), árvore (b) e fruto de jenipapo seccionado ao meio, recém-cortado (c) e oxidado (d), onde verifica-se o surgimento da coloração azul de forma bem mais intensa no endocarpo, resultante da oxidação induzida por aquecimento em estufa, base do método de obtenção do corante total de jenipapo em pó.

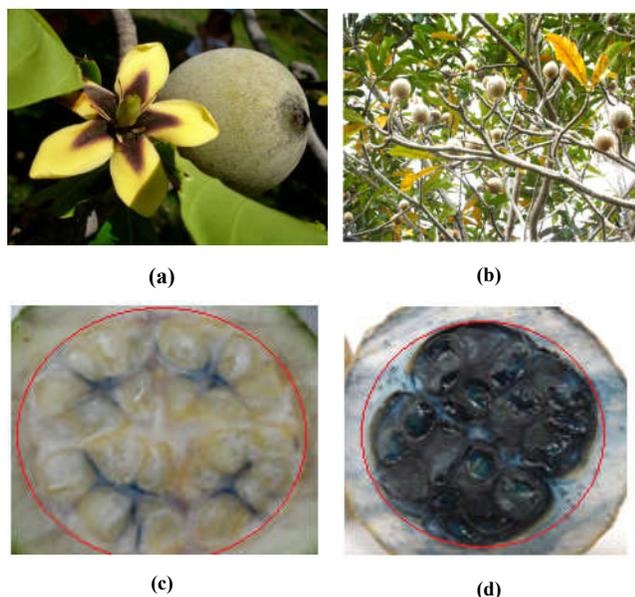


Figura 3.4 – Jenipapo: (a) flor e fruto verde, (b) árvore e frutos, (c) fruto verde recentemente seccionado, (d) fruto verde com o endocarpo oxidado

3.4.1 – Caracterização física do corante em pó obtido por oxidação

Faz-se uma análise granulometria do corante em pó, determina-se o diâmetro médio equivalente, o ângulo de repouso, a porosidade do leito fixo e o teor de umidade, em base seca.

Os métodos empregados na medida das propriedades físicas mencionada acima e as respectivas referências, estão indicadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades físicas do corante de jenipapo em pó

Propriedade	Método/Instrumentação	Material	Referência
Granulometria	Agitador eletro- magnético e peneiras	Corante em pó	Creмасco (2012)
Ângulo de repouso	Sistema modelo (Fig. 4.5)	Corante em pó	Pozitano (2011)
Umidade	Estufa com circulação de ar a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h	Corante em pó	AOAC (1997)
Porosidade do leito fixo	Relação entre massa específica real e aparente	Corante em pó	Webb e Orr (1997)

3.4.2 – Análise granulométrica do corante em pó por peneiramento

O ensaio de granulometria é utilizado para determinar a distribuição granulométrica de um pó, ou seja, a percentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de grãos representa na massa seca total utilizada para o ensaio. O método mais comum de exprimir as dimensões das partículas é o das peneiras padronizadas. As peneiras são empilhadas de modo que cada peneira tenha aberturas menores que aquela acima. Sob a última peneira coloca-se uma bandeja cega. As peneiras padronizadas da série *Tyler* são as mais utilizadas (FOUST et al., 1980).

De acordo com Gomide (1983) a determinação das características de um produto moído exige um prévio conhecimento da granulometria e geometria das partículas que o constituem. Cinco tipos de sólidos particulados distinguem-se pelo tamanho e apesar de não ser muito nítida, esta é uma classificação muito útil por ser descritiva, conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificação de sólidos particulados

Classificação	Faixa de tamanho
pós	1 μ m até 0,5 mm
sólidos granulares	0,5 a 10 mm
blocos pequenos	1 a 5 cm
blocos médios	5 a 15 cm
blocos grandes	> 15 cm

A análise granulométrica do corante total em pó foi executada no Laboratório de Caracterização de Partículas–LCP, pertencente ao Laboratório de Engenharia Química da UFPA. Realizou-se então uma análise por peneiras com o objetivo de se determinar o diâmetro médio equivalente (Sauter). Para essa análise, conduzida em um agitador eletromagnético Marca Bertel, Modelo VP – 01, foram utilizadas seis peneiras da série *Tyler* padrão, para uma escala granulométrica de 20 a 115 mesh com base no tamanho das partículas, agitando-se o conjunto de peneiras colocadas umas sobre as outras na ordem decrescente da abertura de malhas.

3.4.3 – Escoabilidade do corante em pó (ângulo de repouso)

Esse método é apropriado para materiais de grãos finos e não-aderentes, com tamanho de partícula individual inferior a 10 mm.

Para determinar o ângulo de repouso utiliza-se uma plataforma cilíndrica circular de diâmetro conhecido contendo em seu centro, feito em acrílico, uma haste graduada onde o produto é depositado por um funil de recepção de amostra de grãos, e deve estar inicialmente nivelado e paralelo à base da caixa. Com o giro do dispositivo é possível medir a altura do talude formado pelo produto e a plataforma, como ilustrado na Figura 3.5. De posse destas informações, determina-se o ângulo de repouso do material e sua medida caracteriza a escoabilidade do material. Ilustra-se na Figura 3.6 o arranjo experimental (tambor rotativo) utilizado para medir o ângulo de repouso das partículas de corante de jenipapo em pó.

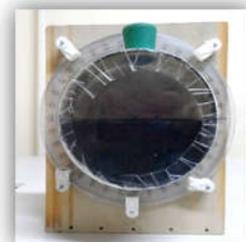
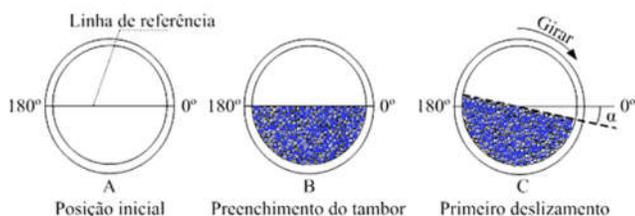


Figura 3.5 – Esquema do tambor rotativo para determinação do ângulo de repouso dinâmico das partículas do corante total de jenipapo.

Fonte: Adaptado de Pozitano (2011)

Figura 3.6 – Tambor rotativo contendo amostra do corante azul

O corante em pó pode ser classificado segundo grau de escoabilidade com base na Tabela 3.4, conforme Jong, Hoffman e Finkers (1999).

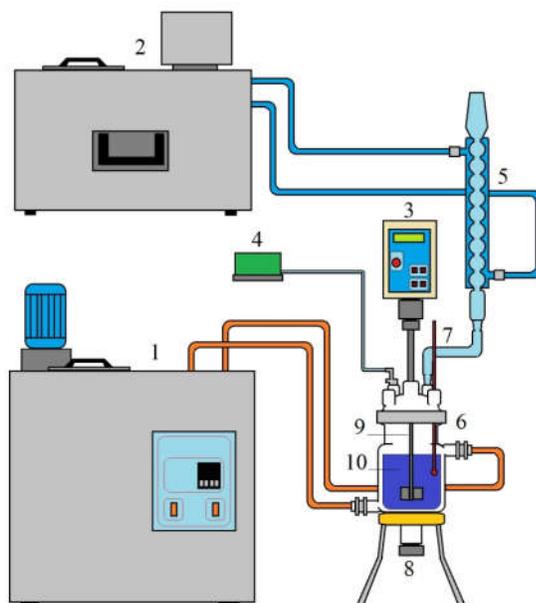
Tabela 3.4 – Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de repouso (°)	Escoabilidade	Ângulo de repouso (°)	Escoabilidade
> 60	Sem fluidez	30 – 45	Boa fluidez
> 60	Coesivo	10 – 30	Excelente fluidez
45 – 60	Fluidez irregular	< 10	Aerado

3.5 – EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Mostra-se na Figura 3.7 o esquema da montagem experimental utilizada para a extração do corante azul contido no endocarpo de frutos de jenipapo verdes. O modo de operação do sistema de extração e o método de medição das variáveis operacionais na condução do processo estão descritos a seguir, tomando por base a Figura 3.9.

Inicialmente foram estabelecidas as condições ótimas do processo de extração, mantendo-se as seguintes variáveis operacionais de entrada nos respectivos níveis, conforme Bentes (2010): água destilada como solvente no pH 7, tempo de extração de 75 minutos, temperatura de extração igual a 53°C e relação massa de jenipapo e volume de água de 1/10 (m/v).



- | | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 1 – Banho termostático de circulação | 6 – Extrator (encamisado) |
| 2 – Banho criostático de circulação | 7 – Termômetro |
| 3 – Controle de agitação | 8 – Dreno |
| 4 – Soprador | 9 – Agitador |
| 5 – Condensador | 10 – Corante azul |

- (—) Linha de ar atmosférico
 (—) Linha de água quente
 (—) Linha de água de refrigeração

Figura 3.7 – Esquema da montagem experimental de extração por solvente

Amostras do endocarpo de frutos verdes de jenipapo são trituradas em moinho de facas (Marconi, modelo MA 048) obtendo-se 200 g de material, de coloração característica de fruto verde, levemente escuro, mas ainda sem vestígio da coloração azul. Em seguida adicionam-se 2000 mL de água destilada no extrator (6) e gradua-se o pH, utilizando-se solução de NaOH, aferindo o resultado por meio de pHmetro (Gehaka, modelo PG 2000). Aciona-se o banho termostático de circulação (1) com *set point* 53°C e também o banho criostático de circulação (2) em 10°C, de modo a refrigerar a água do condensador (5) e manter a relação massa de jenipapo e água solvente inalterada no decorrer do processo. Após o sistema entrar em regime, com a temperatura indicada em (7), introduz-se o material sólido no extrator (6) e acionam-se o agitador (9) para a velocidade de 200 rpm, controlada em (3) e o soprador (4) para que o ar atmosférico seja insuflado para o meio, de modo que o oxigênio possa atuar como catalisador da reação de obtenção do corante (10), conforme mecanismo ilustrado na Figura 2.8.

Decorrido o tempo de 75 minutos, coleta-se o extrato pelo dreno (8) e filtra-se a vácuo utilizando-se como meio filtrante tecido de algodão. O extrato corante, na coloração azul marinho, é então acondicionado em ambiente refrigerado (Freezer a 5°C).

As experiências são realizadas descontinuamente (batelada), sendo ao final coletadas amostras do extrato, com o objetivo de determinar os teores de azul de genipina e posteriormente obter as melhores condições da suspensão, obtida pela mistura do extrato corante e agente carreador, a ser utilizada no processo de obtenção do corante em pó em leite de jorro.

A Figura 3.8 ilustra parte do sistema de extração por solvente, onde é possível visualizar a formação do corante azul de jenipapo.



Figura 3.8 – Detalhe do extrator contendo o corante azul de jenipapo

3.6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA SOLUÇÃO CORANTE

3.6.1 – Sólidos totais

Para a determinação dos sólidos totais (resíduo seco), seguiu-se a metodologia descrita na AOAC (1998). Nos produtos líquidos ou de alto teor de umidade, costuma-se considerar o resíduo seco (sólidos totais), obtido para avaliação dos sólidos existentes no produto.

Para o cálculo dos sólidos totais, St (%), aplicou-se a Equação 3.1:

$$St = \frac{M_{RS} \cdot 100}{A} \quad (3.1)$$

Onde M_{RS} é a massa do resíduo seco (g) e A corresponde ao volume da amostra (mL).

3.6.2 – Massa específica

A determinação da massa específica é geralmente feita em produtos no estado líquido. Pode ser medida por vários aparelhos, sendo os mais usados: picnômetros, balões volumétricos e densímetros, estes últimos convencionais ou digitais.

A massa específica do corante foi determinada seguindo a metodologia da AOAC (1998), a qual estabelece massa específica como a massa por unidade de volume de líquidos contidos em um picnômetro ou balão volumétrico calibrado numa dada temperatura. Para o procedimento experimental, utilizou-se uma balança de precisão (Shimadzu, modelo UX 62004) e picnômetros de 10 e 25 mL.

A massa específica foi calculada pela Equação 3.2, cuja unidade é dada em g/cm³ ou g/mL.

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (3.2)$$

onde:

ρ é a massa específica do fluido na temperatura de trabalho, g/cm³

m_2 é a massa do balão volumétrico cheio de corante, g

m_1 corresponde à massa do balão vazio, g

V é o volume calibrado do balão, cm³

3.6.3 – Índice de refração e sólidos solúveis (°Brix)

O índice de refração de uma substância pura é uma constante, mantidas as condições de temperatura e pressão e, como tal, pode ser usado como meio de identificação da mesma.

O procedimento experimental realizado na análise partiu de um ajuste prévio do refratômetro Abbe de bancada, com água destilada (IR a 20°C = 1,333), com leituras em triplicata para melhor precisão dos resultados. O refratômetro possui compensação automática de temperatura e precisão em IR: ± 0,0003 nD.

3.6.4 – Formulação das pastas

Na preparação das misturas de corante/agente carreador, adicionou-se amido de mandioca (comercial) à solução corante de jenipapo obtida em três concentrações distintas de

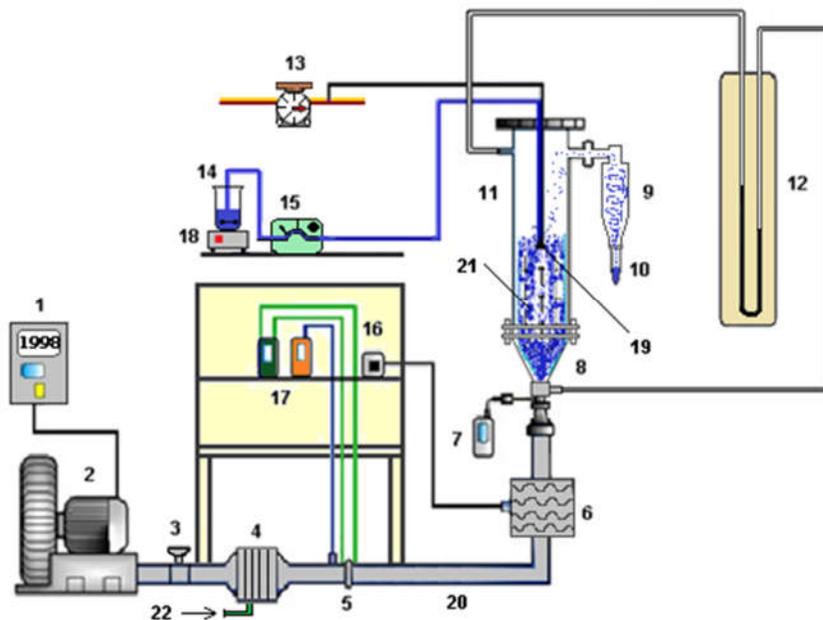
agente carreador (0, 15 e 30%) em relação ao teor de sólidos da solução estoque, que serão utilizadas no estudo da secagem e obtenção de pó em leito de jorro. A escolha da adição de amido de mandioca, para compor a mistura baseou-se em um estudo preliminar, abordado posteriormente.

3.6.5 – Partículas inertes utilizadas no leito de jorro

Os inertes utilizados nos ensaios de secagem foram partículas de polietileno de baixa densidade (PEBD), obtidas na empresa Plasticobre Reciclagem (Grarulhos-SP). Esta escolha foi baseada nos trabalhos de Donida (2004), Adeodato (2003) e Silva (2016), onde constataram que, para as suspensões avaliadas, as partículas PEBD são favoráveis ao processo de secagem de pasta, depois de verificarem uma boa estabilidade do leito de partículas.

3.7 - UNIDADE EXPERIMENTAL – LEITO DE JORRO

Na Figura 3.9 consta o esquema da montagem experimental do leito de jorro utilizada para a obtenção do pigmento azul de jenipapo em pó. O modo de operação do leito e o método de medição e controle das variáveis operacionais na condução do processo estão descritos a seguir:



1–Controle de rotação do soprador	12–Manômetro diferencial em U
2– Soprador	13–Controle de atomização
3–Válvula de controle	14–Suspensão corante
4–Trocador de calor (resfriador)	15–Bomba peristáltica
5–Placa de orifício	16–Controle de temperatura PID
6–Aquecedor elétrico	17–Manômetros digitais
7–Termômetro digital	18–Agitador magnético
8–Base cônica do leito	19–Bico atomizador
9–Ciclone	20–Tubulação de aço galvanizado
10–Coletor de pó	21–Partículas em jorro
11–Leito cônico-cilíndrico	22–Água de resfriamento

Figura 3.9 – Esquema do leito de jorro utilizado para a obtenção do pigmento em pó

As dimensões do leito de jorro utilizado nos experimentos para a obtenção do corante azul em pó estão especificadas na Figura 3.10. Construído em resina acrílica para facilitar a visualização da operação, o leito de geometria cônico-cilíndrica possui a base cônica com ângulo incluso de 60°.

O modo de operação do leito pode ser resumido da seguinte maneira:

O ar de secagem é admitido no sistema insuflado pelo soprador (2) de 7,5 cv com controle da vazão efetuado pelo inversor de frequência (1) conectado ao soprador. O ar contido na tubulação de aço galvanizado (20) de DN 2 polegadas Schedule 40, passa pelo trocador de calor (4) onde é resfriado via água de abastecimento público (22), atravessa a placa de orifício (5) para determinar sua vazão e na sequência passa pelo aquecedor elétrico (6) contendo resistências equivalentes a 2 kW. Em seguida o ar aquecido entra na base cônica do leito (8) onde sua temperatura é medida no termômetro digital (7), para então promover o jorro do material particulado (21). O controle da temperatura do ar é feita por meio do controlador PID (16).

A suspensão corante (14) é admitida no sistema experimental por atomização com ar comprimido (13) através de um bico de dupla entrada (19) da Spraying Systems, modelo JBC SSU 11, localizado 14 cm acima do leito fixo de partículas, alimentado pela bomba peristáltica (15) da Masterflex®, modelo L/S 7518-10. A suspensão é mantida em agitação pelo agitador magnético (18). Separa-se o corante azul do sistema sólido-gás por meio do ciclone (9),

também em acrílico, localizado na parte superior do leito de jorro (11) e coleta-se o corante azul em pó produzido no recipiente (10).

Os dados da queda de pressão no leito são obtidos em função do valor da deflexão manométrica lida no manômetro diferencial em U (12).

A vazão do ar de entrada do leito de jorro é determinada indiretamente por meio da placa de orifício (5) em função da queda de pressão, estimada a partir dos valores dados nos manômetros (17), utilizando-se a metodologia descrita por Ower e Pankhust (1977) e a Equação 3.3. A vazão do ar é utilizada para estabelecer a fluidodinâmica da operação do sistema particulado em leito de jorro, com auxílio de material inerte.

$$W_{ar} = 2,0196 \left[\frac{\Delta P_{PO}}{273 + T_{ar}} \right] - 0,6388 \left[\frac{\Delta P_{PO}^{3/2}}{(P_{est} + 760)(273 + T_{ar})^{1/2}} \right] \quad (3.3)$$

Onde:

W_{ar} : Vazão mássica (kg/min)

T_{ar} : temperatura do ar na entrada do orifício (°C)

ΔP_{PO} : Queda de pressão na placa de orifício (cm H₂O)

P_{est} : Pressão estática a montante da placa de orifício (cm H₂O)

Figura 3.10 mostra a fotografia e um esquema do leito com as dimensões da seção de jorro do sistema experimental. Detalhes construtivos do leito encontra-se no Anexo B.

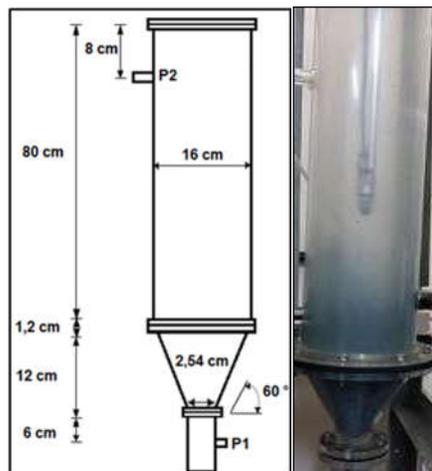


Figura 3.10 – Esquema do jorro convencional e foto

3.6.6 – Testes preliminares com o sistema operacional em leito de jorro

Foram executados, em caráter preliminar, ensaios fluidodinâmicos nas seguintes condições operacionais: temperatura do ar de jorro de 60, 70 e 80°C, pressão manométrica de ar de atomização de 10, 15 a 20 psig e vazão da suspensão corante de recobrimento de 60 mL/min, com cargas de 1000, 850 e 700 g na temperatura ambiente (27°C) visando saber em que condições de carga o leito se comporta como jorro estável.

3.7 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA PASTA PARA OBTENÇÃO DO PIGMENTO EM PÓ NO LEITO DE JORRO

3.7.1 – Concentração de sólidos

Para a determinação da concentração de sólidos totais utilizou-se o método direto em estufa com circulação de ar a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, com as determinações em triplicata, com os cálculos pela Equação 3.4, na qual C_s representa a concentração de sólido da pasta, m_f é a massa final e m_i é a massa inicial.

$$C_s = 100 \times \frac{m_f}{m_i} \quad (3.4)$$

3.7.2 – Massa específica

A determinação da massa específica das pastas foi realizada em triplicata seguindo a mesma metodologia descrita no item 3.6.2.

3.7.3 – Tensão superficial

A medida da tensão superficial das pastas foi realizada em tensiômetro automático de Du Noüy marca Sigma 701, KSB Instruments®, Finlândia, utilizando o método de Wilhelmy.

3.8 – CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INERTES

As partículas inertes foram caracterizadas quanto ao diâmetro médio equivalente de Sauter, massa específica real, esfericidade, ângulo de repouso e porosidade média do leito estático, conforme os subitens que se seguem.

3.8.1 – Granulometria

A determinação da distribuição do tamanho das partículas inertes foi feita a partir de análise granulométrica, em *rot-up* utilizando peneiras padronizadas da série Tyler com tempo de vibração de 20 minutos, seguindo metodologia padrão descrita em literaturas de operações unitárias.

3.8.2 – Massa específica real

A determinação da massa específica das partículas inertes (PEBD), foi realizada por picnometria volumétrica. Em uma proveta de 100 mL adicionou-se 30 mL de álcool etílico absoluto (99,5°GL) e despejou-se o PEBD de massa conhecida. Com a adição do sólido o volume e modificou e foi aferido novamente e em seguida pesado o conjunto para a realização dos cálculos descritos anteriormente.

3.8.3 – Porosidade do leito

A determinação da porosidade do leito foi realizada conhecendo-se o volume de inertes que ocupavam o leito nas corridas experimentais, com massa definida como parâmetro. De posse do volume ocupado, calculou-se a massa específica aparente (ρ_{ap}) e, com base nos valores da massa específica real (ρ_{real}) estimou-se a porosidade do leito (ε) conforme Equação 3.5:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad 3.5$$

3.8.4 – Esfericidade das partículas

A esfericidade é o grau de aproximação da forma do sólido com a esfera, e pode ser obtida através do método de Mohsenin (1970), em que o grau de esfericidade é calculado pela média da geometria dos três eixos perpendiculares do sólido pelo maior eixo, que neste caso é a altura do PEBD. E pode ser obtida pela equação 3.6, na qual d_1 é a largura, d_2 a espessura e d_3 a altura da partícula de inerte.

$$\phi = \frac{\sqrt[3]{d_1 d_2 d_3}}{d_3} \quad (3.6)$$

3.8.5 – Ângulo de repouso das partículas de corante de jenipapo

O ângulo de repouso é medido pelo amontoado de produto granular ou pulverulento formado pelo seu basculamento sobre uma superfície plana. Este somente estará em equilíbrio se os grãos menos estáveis situados na superfície estiverem em equilíbrio estático. Desta forma, o ângulo formado pela superfície livre com o plano horizontal é o ângulo de repouso do produto, definido pelos grãos menos instáveis e não confinados situados próximos ou na superfície, conforme descrito por Mohsenin (1986). Existem diversos métodos para determinação deste ângulo, sendo utilizado, no presente trabalho, o do tambor rotativo e classificado, classificando sua escoabilidade, de acordo com a Tabela 3.5, conforme recomendado por Jong Hoffmann e Finkers (1999).

Tabela 3.5 – Escoabilidade em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de Repouso (°)	Escoabilidade
> 60	Sem fluidez
> 60	Coesivo
60 - 45	Fluidez regular
45 - 30	Boa fluidez
30 - 10	Excelente fluidez
< 10	Aerado

3.9 – PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO EM LEITO DE JORRO

As corridas experimentais são realizadas de acordo com o planejamento de Box e Behnken (1960), considerando-se três variáveis independentes e duas respostas, para três repetições no ponto central. A estimativa das condições ótimas para a obtenção de corante de jenipapo em pó em leito de jorro será realizada a partir dos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada função desejabilidade, proposta por Derringer e Suich (1980).

A técnica de otimização simultânea é baseada na transformação de uma função de desejabilidade para cada variável de resposta, com valores descritos no intervalo [0, 1], onde 0 representa um valor indesejado, e 1 o valor desejável (ótimo alcançável).

Conforme Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) uma vez que as funções de desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, devemos combiná-las numa desejabilidade global, normalmente dada pela média geométrica das m desejabilidades individuais, artifício

pelo qual a otimização simultânea das variáveis respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global (D), que é definida pela Equação 3.7:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (3.7)$$

Onde m corresponde ao número de variáveis de resposta. Se qualquer resposta d_m for indesejável ($d_m = 0$), a desejabilidade global torna-se igual a zero.

O problema reduz-se em descobrir os níveis dos fatores que maximizem o valor de D, com a vantagem de que o uso da média geométrica faz com que a desejabilidade global se anule sempre que uma das respostas tiver um valor indesejável, mesmo que os valores das outras variáveis sejam satisfatórios.

A otimização numérica é obtida por meio do programa *Statistica* 13.1[®], que usa a abordagem de Derringer e Suich (1980), considerando L_i , L_s e M valores inferior, superior e mediano, respectivamente, os quais são desejados para a resposta \hat{Y} , com $L_i \leq M \leq L_s$.

Os expoentes s e t das Equações 3.8 e 3.9, respectivamente, determinam a importância da função para encontrar o valor desejado, fazendo-os variar, acelera-se ou retarda-se a taxa de variação da desejabilidade com a resposta estimada. Se a resposta deve ser maximizada, a desejabilidade individual é definida na forma da Equação 3.8. Se a resposta deve ser minimizada, a desejabilidade individual é definida na forma da Equação 3.9.

$$d = \begin{cases} 0 & \hat{Y} < L_i \\ \left(\frac{\hat{Y} - L_i}{M - L_i} \right)^s & L_i \leq \hat{Y} \leq M \\ 1 & \hat{Y} > M \end{cases} \quad (3.8)$$

$$d = \begin{cases} 1 & M < \hat{Y} \\ \left(\frac{L_s - \hat{Y}}{L_s - M} \right)^t & M \leq \hat{Y} \leq L_s \\ 0 & \hat{Y} > L_s \end{cases} \quad (3.19)$$

3.10 – CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO CORANTE DE JENIPAPO/AMIDO DE MANDIOCA EM PÓ

A qualidade da solução corante de jenipapo/agente carreador em pó produzida foi avaliada com amostras do pó, obtidas nas condições ótimas de secagem. O pó foi caracterizado quanto às suas propriedades estruturais: morfologia, índice de escoabilidade, solubilidade e tempo de instantaneização do pó. Os métodos utilizados estão descritos nos subitens a seguir:

3.10.1 – Morfologia das partículas do corante em pó por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

A morfologia do pó foi analisada utilizando MEV, marca FEI modelo Quanta 400, equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) Bruker Xflash 4030 com detector SDD (Silicon Drift Detector). As magnitudes analisadas foram 150 X e 300 X. As amostras em análise foram fixadas em superfície adesiva condutora e recobertas com aproximadamente 20 nm de ouro, em sputter coater BAL-TEC, modelo SCD 005, de modo a torná-las condutoras, viabilizando a análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As análises foram executadas com 20kV de tensão de aceleração de elétron e WD = 15mm, através de imagens formadas pelo detector de elétrons secundários na faixa de dados das imagens (EDT).

3.10.2 – Escoabilidade do corante em pó

A determinação da escoabilidade baseou-se no índice de Carr (IC), calculado a partir da Equação 3.10 (TURCHIULI et al., 2005), que relaciona os valores das massas específicas do leito de partículas (ρ_{ap}) e a massa específica do leito de partículas compactada (ρ_c).

$$IC = \frac{(\rho_c - \rho_{ap})}{\rho_c} \times 100 \quad (3.10)$$

A determinação da massa específica do leito, foi realizada em triplicata, adicionando-se 10 mL de partículas em uma proveta, a qual foi pesada em balança analítica para se obter a massa, em seguida foi calculada pela razão entre a massa das partículas e o volume que essa massa ocupa. Para determinação da massa específica do leito compactado, a mesma proveta foi utilizada, incluindo o seu conteúdo, e colocada sob agitação em um agitador magnético até volume constante. O cálculo da massa específica do leito compactado foi realizado por meio da razão da massa com o volume da amostra compactada. Na Tabela 3.6 pode ser observada a classificação da escoabilidade dos pós, baseada nos valores de IC.

Tabela 3.6 – Classificação da escoabilidade do pó baseada no índice de Carr (IC)

IC (%)	Escoabilidade
<15	Muito boa
15-20	Boa
20-35	Médio
35-45	Ruim
>45	Muito ruim

Fonte: TURCHIULI et al., 2005

3.10.3 – Solubilidade corante em pó

A análise de solubilidade do pó obtido neste trabalho foi realizada em triplicata, com base no método descrito por Dacanal (2009), que serve de padrão para medir a dissolução de alimentos em pó. Baseia-se na determinação do percentual de material não solubilizado num tempo de 1 minuto sob agitação. O experimento consiste na adição de 5 g da amostra em um béquer contendo 500 mL de água destilada, com agitação magnética, e após o término do tempo determinado é realizada a filtração da solução em papel de filtro, pesando-se a amostra após secagem em estufa para a determinação do percentual de material não-solubilizado.

3.10.4 – Tempo de instantaneização do corante em pó

A metodologia de determinação do tempo de instantaneização consiste na distribuição uniforme do pó (3 g) sobre a superfície de uma lâmina que está tampando um recipiente com 80 mL de água destilada, à temperatura ambiente (DACANAL, 2009). A lâmina é presa a um elástico que quando acionado provoca o deslocamento da mesma, possibilitando que a amostra

de pó decaia no líquido onde esse tempo é medido com o auxílio de um cronômetro e quando ocorre a imersão completa da camada de partículas do pó, o teste é finalizado.

3.11 – REOLOGIA DA SUSPENSÃO AQUOSA DE CORANTE EM PÓ OBTIDO PELO PROCESSO OXIDATIVO

Realizou-se o estudo do comportamento reológico com uma suspensão constituída por corante em pó e água destilada homogeneizada com auxílio do emulsificador de alta eficiência Ultra-Turrax marca IKA®, modelo T25 com força centrífuga relativa de 6.800 g.

O estudo da reologia da solução aquosa do corante em pó, obtido por oxidação induzida, foi realizado no Laboratório da Caracterização de Partículas – LCP, da Faculdade de Engenharia Química da UFPA. Os dados obtidos neste trabalho poderão ser utilizados em projetos e adequação de equipamentos para o processamento do corante de jenipapo.

3.11.1 – Modelos reológicos

Na Tabela 3.7 constam alguns modelos reológicos comumente empregados na literatura e que foram utilizados no ajuste dos dados experimentais. Os símbolo τ corresponde à tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação. Os demais símbolos são constantes arbitrárias e expoentes, determinados empiricamente.

Tabela 3.7 – Modelos reológicos (RAO, 2010)

Modelo	Equação
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}$
Ostwald-de-Waele	$\tau = k \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k_{HB} \dot{\gamma}^n$
Sisko	$\tau = n_{\infty} \dot{\gamma} + k_S \dot{\gamma}^n$
Casson	$\tau^{0.5} = k_{0C} + k_C \dot{\gamma}^{0.5}$
Vocadio-Young	$\tau = \left[(\tau_{0V})^{1/n} + k_V \dot{\gamma} \right]^n$
Mizrahi-Berk	$\tau^{0.5} = \tau_{0M} + k_M \dot{\gamma}^n$
Ofoli	$\tau^{n1} = k_0^{n1} + \mu_{\infty} \dot{\gamma}^{n2}$

3.11.2 – Medida dos parâmetros reológicos

As medidas dos parâmetros reológicos das suspensões aquosas, contendo corante azul de jenipapo em pó, obtido por oxidação induzida acelerada, nas proporções de 5, 10 e 15% em peso foram efetuadas nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, utilizando-se um viscosímetro Haake modelo Viscotester 6^L, com o *splindle* L4. Um banho criostático de recirculação Haake F3, foi acoplado ao viscosímetro para que as amostras se mantivessem nas temperaturas desejadas. Para a aquisição dos dados de viscosidade aparente, tensão de cisalhamento e taxa de deformação utilizou-se o *software* RheoWin.

As determinações experimentais para todas as amostras foram realizadas em triplicata e os dados de tensão de cisalhamento e respectivas taxas de deformação aplicadas, que variaram de 0 a 200 s⁻¹. Os modelos reológicos da Tabela 3.7 foram testados para o ajuste dos dados de tensão de cisalhamento contra taxa de deformação por meio do software *Statistica*, versão 13.1.

Estimaram-se as tensões de cisalhamento e as taxas de deformação com os dados experimentais obtidos no viscosímetro, para as diferentes temperaturas e velocidades de rotação, utilizando-se a metodologia de Mitschka (1982). Foram ajustados os modelos da Tabela 3.7 aos pontos experimentais de tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para descrever o comportamento reológico da suspensão, por meio do aplicativo *Statistica* versão 13.1. O cálculo da viscosidade aparente (μ_{ap}) foi efetuado com base na Equação 3.11:

$$\mu_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.11)$$

Fez-se a análise da qualidade do ajuste com base nos pressupostos estatísticos: coeficiente de determinação múltipla (R^2) e erro-padrão (EP) dados pelas Equações 3.12 e 3.13, respectivamente. O coeficiente R^2 é uma medida descritiva da qualidade do ajuste, estima a proporção da variação total dos dados que é explicada pelo modelo de regressão proposto, e quanto mais próximo for o valor de R^2 de 1.00, melhor é o ajuste.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y} - \tilde{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y - \tilde{y})^2} \quad (3.12)$$

Onde n representa o número de observações (tamanho da amostra), as letras y , \hat{y} e \tilde{y} correspondem aos valores observados experimentalmente, calculados pelo modelo proposto e a média amostral, respectivamente.

$$EP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y - \hat{y})^2}{gl}} \quad (3.13)$$

Onde EP é o erro-padrão estimado (decimal), gl são os graus de liberdade (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

3.12 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO CORANTE OBTIDO POR OXIDAÇÃO INDUZIDA

Foi realizada em microscópio eletrônico Tabletop Microscope da marca Hitachi modelo TM 3000 (Japão), pertencente ao Laboratório de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química da UFPA. .

Os resultados da análise no corante em pó estão dispostos na Figura 4.11.

3.13 – ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA (CORANTE TOTAL E SUSPENSÃO CORANTE)

As análises do teor de pigmento azul nos corantes de jenipapo obtidos pelos processos de extração por solvente e oxidação induzida, foram conduzidas utilizando um espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo UV-1800, fixando o comprimento de onda em 605 nm (região do visível), conforme descrito por Bentes (2010). Os valores de teor de pigmento azul nas amostras foram calculados por meio de da Equação 4.4 ajustada aos dados experimentais de Bentes (2010) que construiu uma curva de calibração para determinação do comprimento de onda máximo do pigmento. Os ensaio foram realizados em triplicata para a determinação do desvio-padrão.

3.14 – ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO: ÁGUA/PIGMENTO EM PÓ OBTIDO NO LEITO DE JORRO

A suspensão corante obtida da extração por solvente do endocarpo do fruto do jenipapo, foi submetida a três condições de iluminação e temperatura, com o objetivo de se avaliar a estabilidade do pigmento azul de genipina contido no extrato.

3.14.1 – Estabilidade à luz

A concentração do pigmento azul e de genipina, obtido pelo processo de extração por solvente, foi determinada conforme a metodologia descrita no item 3.5. A suspensão foi distribuída em grades contendo tubos de ensaio de 20 mL, previamente vedados com filme de PVC. Com a finalidade de se verificar o comportamento temporal da concentração de azul de genipina, a cada intervalo de 1 a 2 dias um dos tubos de ensaio contendo a amostra corante era retirado aleatoriamente do sistema modelo (Figura 3.11) e seu conteúdo analisado para quantificação do pigmento azul de genipina.

O sistema modelo, desenvolvido artesanalmente no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais – LEPRON/ UFPA, consiste de três câmaras idênticas com dimensões 38×28×46 (cm); construídas em material vegetal aglomerado, revestida internamente com papel alumínio, providas de termômetro interno e sistema de exaustão, conforme a imagem computadorizada, elaborada por Bentes (2010), ilustrada na Figura 3.11.

Uma lâmpada fluorescente (luz branca, marca Empalux) foi acoplada verticalmente em cada uma das câmaras a 15 cm das amostras, para simular iluminamentos compatíveis com o acondicionamento de produtos naturais e alimentos em geral, com potências de 15, 25 e 30 W. A conversão das unidades de iluminação (lux) comumente utilizada no Brasil, para as unidades do Sistema Internacional (SI), através da grandeza intensidade luminosa (I) expressa em candela (cd), foi efetuada por meio da Equação 3.14, de acordo com Moreira (1993).

$$I = \frac{E \times h^2}{\cos\theta} \quad (3.14)$$

Onde I representa a intensidade luminosa (cd) de uma única fonte de luz incidente, E corresponde ao iluminamento (lux), h é a distância da fonte luminosa para a amostra (m) e θ é o ângulo que a fonte luminosa faz com a amostra. Como a fonte está a 0° com a amostra (lâmpada na vertical) o $\cos\theta = 1$.



Figura 3.11 – Câmaras para testes de estabilidade à luz
Fonte: Bentes (2010)

3.15.2 Estabilidade à temperatura

Os procedimentos de medida da concentração inicial da suspensão corante e a colocação das amostras nos tubos de ensaio são similares aos realizados no estudo da estabilidade à luz. Para se quantificar a possível degradação térmica do pigmento azul nas temperaturas a serem utilizadas no processamento da suspensão corante em leito de jorro, os tubos de ensaio, desta vez envoltos em papel alumínio para minimizar os efeitos indesejáveis da luz, foram submetidos à variação temporal nas temperaturas de 60, 70 e 80°C, em estufa de secagem com renovação de ar, marca Memmert.

De modo similar ao estudo da fotodegradação, os tubos de ensaio foram retirados periodicamente (diariamente) para a quantificação do pigmento azul de genipina.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização física dos frutos de jenipapo, com base nas determinações experimentais dos diâmetros transversais e longitudinais, peso de partes e de frutos inteiros e rendimento em massa de endocarpo, incluindo uma análise estatística por meio de uma tabela de frequências, além da estimativa das medidas de tendência central e de variabilidade dos dados.

Apresenta-se ainda uma análise de regressão para a massa total em função dos diâmetros longitudinal e transversal dos frutos de jenipapo e propõe-se um modelo capaz de descrever adequadamente a relação funcional entre as variáveis de entrada e a resposta.

São também apresentados e discutidos os resultados dos processos de extração do corante por oxidação induzida e por solvente (água), análises de microscopia eletrônica dos pós, bem como a avaliação relógica da suspensão aquosa formada com corante em pó oxidado, em três concentrações e em três temperaturas.

Faz-se em seguida a análise experimental da secagem em leito de jorro da suspensão corante/agente carreador (amido de mandioca) sob condições estabelecidas no planejamento estatístico de Box-Behnken.

Concluindo, constam os resultados e a discussão do estudo da estabilidade da suspensão corante formada de água e pigmento azul em pó, obtido no leito de jorro.

4.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS FRUTOS DE JENIPAPO

Os resultados da caracterização física são apresentados nas Tabelas A1 (Apêndice A), 4.1 E 4.2 e na Figura 4.1, por meio das medidas experimentais das massas de partes do fruto, da distribuição de frequências, das estatísticas descritivas e do histograma da distribuição normalizada por intervalos de massa do endocarpo, respectivamente. Considera-se massa do endocarpo a porção central do fruto verde, constituída de sementes unidas por tecido conectivo, a qual é utilizada na obtenção do corante.

A Tabela 4.1 apresenta a distribuição de frequências da massa do endocarpo dos frutos de jenipapo. As massas são agrupados em 6 classes com intervalo de 10, para uma amplitude igual a 58,5. São obtidos os valores de tendência central (média, mediana, moda) e de

dispersão (desvio médio, variância, desvio padrão, erro padrão da média, coeficiente de variação), constantes na Tabela 4.2, para os dados amostrais tabelados.

Tabela 4.1 – Distribuição de frequência para a massa do endocarpo dos frutos de jenipapo verdes, m_E (g)

Classes	Intervalo - m_E (g)	f_i	F_i	fr_i	Fr_i	X_i
1 ^a	30 – 40	3	3	8,57	8,57	35
2 ^a	40 – 50	3	6	8,57	17,14	45
3 ^a	50 – 60	10	16	28,57	45,71	55
4 ^a	60 – 70	8	24	22,86	68,57	65
5 ^a	70 – 80	9	33	25,71	94,29	75
6 ^a	80 – 90	2	35	5,71	100,00	85
TOTAL		35		100,00		

f_i : Frequência simples; F_i : Frequência acumulada; fr_i : Frequência relativa; Fr_i : Frequência relativa acumulada; X_i : Ponto médio da classe

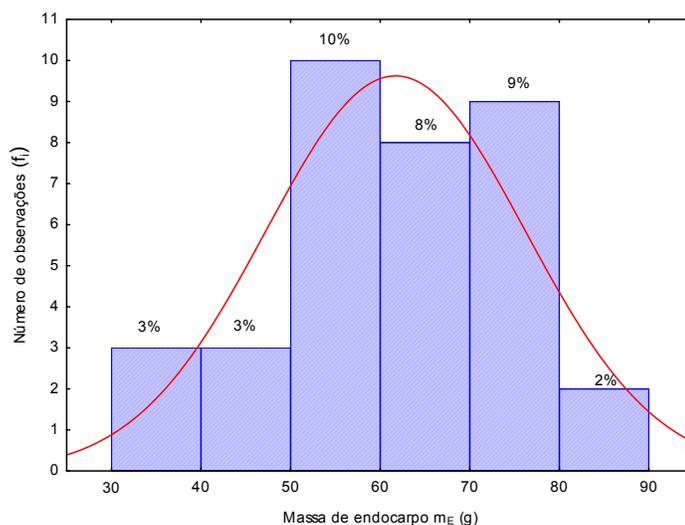


Figura 4.1 – Histograma de distribuição normalizada da massa do endocarpo dos frutos

Tabela 4.2 – Estatísticas descritivas para valores amostrais tabelados da massa do endocarpo dos frutos de jenipapo verdes, m_E (g)

Estatística	Valor	Estatística	Valor
Média	61,57	Variância amostral	182,02
Mediana	61,88	Desvio padrão	13,49
Moda	57,78	Coeficiente de variação	21,91%
Desvio médio	11,15	Erro padrão da média	2,28

Pelo exame da Figura 4.1 observa-se que distribuição da massa do endocarpo uma distribuição aproximadamente normal, com a maior frequência ocorrendo em torno da média. Os valores médios das características físicas avaliadas encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Caracterização física dos frutos de jenipapo

Característica	Valores ¹	Bentes (2010) ¹	Hansen et al. (2007) ²	Santos et al. (2007) ²	Souza (2007) ²
Massa total (g)	149,33 ± 41,502	140,10 ± 20,58	257,9	218,9	243,3
Diâm. longitud. (mm)	77,21 ± 9,574	73,10 ± 4,41	80,15	75,0	81,8
Diâm. transv. (mm)	63,57 ± 7,321	63,22 ± 3,17	76,9	70,0	75,6
Rend. endocarpo (%)	37,39 ± 2,78	29,38 ± 4,16	-	-	-

¹ Média ± Desvio-Padrão; ² Valores médios

A massa média da amostra dos frutos de jenipapo verde igual a 149,33 g deste trabalho, é 1,066 maior do que a massa média encontrada por Bentes (2010) com material no estádio de maturação ‘verde’ adquirido no mercado varejista de Belém, e equivale a cerca de 58% do valor encontrado por Hansen et al. (2007) com amostras de jenipapo do recôncavo baiano, no estádio de maturação ‘de vez’ e a aproximadamente 68% do valor encontrado por Santos et al. (2007), que avaliaram 30 genótipos de frutos também no mesmo estádio de maturação. Na comparação com os resultados obtidos por Souza (2007) na caracterização física de três tipos de jenipapos da Bahia, a massa total média dos frutos utilizados neste trabalho equivalem a cerca de 61% da massa média encontrada pelo referido autor.

Os diâmetros médios transversais e longitudinais das amostras de jenipapo analisadas neste trabalho têm aproximadamente a mesma ordem de grandeza dos frutos analisados pelos demais autores citados na Tabela A.2 (Apêndice A). Com relação ao rendimento percentual de massa de endocarpo, o valor encontrado é cerca de 27% maior do que o encontrado por Bentes (2010).

4.1.1 – Análise de regressão para a massa total em função dos diâmetros longitudinal e transversal de frutos de jenipapo

Propõe-se o modelo de regressão linear múltipla para a massa dos frutos do jenipapo, M (g) em função do diâmetro longitudinal L (m) e do diâmetro transversal D (m), conforme os dados da Tabela A.2 (Apêndice A). O modelo é representado pela Equação 4.1, onde β_0 , β_1 e β_2 são os coeficientes de regressão do modelo.

$$M = \beta_0 + \beta_1 L + \beta_2 D \quad (4.1)$$

Para a análise de regressão considera-se uma confiança de 95% ($\alpha = 0,05$), com o tamanho da amostra igual a 160 ($n = 160$). Por meio do software *Statistica* versão 13.1 são obtidas as saídas ilustradas nas Figuras 4.1 a 4.3 (análise de resíduos), as estatísticas e parâmetros do modelo de regressão proposto e a análise de variância, sumarizados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Sumário da regressão para a resposta massa de jenipapo: M (g)

Estatística	Valor	Parâmetro	Valor ¹
R	0,982	β_0	-198,806 ± 5,492
R ²	0,964	β_1	2,172 ± 0,169
R ² _{ajustado}	0,964	β_2	2,838 ± 0,221
F _(0,05; 2; 157)	2.103,30	L	77,213 ± 9,574
EPE	7,922	D	63,572 ± 7,321
p	0,000	M	149,326 ± 41,502

¹ Média ± erro-padrão ($\beta_0, \beta_1, \beta_2$) e média ± desvio-padrão (L, D, M); EPE: Erro-padrão da estimativa; p: Probabilidade de significância

Com os dados da Tabela 4.5 a equação de regressão toma a forma da Equação 4.2, que consiste do modelo representativo da massa total (M) em função dos diâmetros longitudinais (L) e transversais (D) do fruto. Entre parêntesis e abaixo da equação, estão indicados os respectivos erros-padrão dos coeficientes do modelo:

$$M = -198,806 + 2,172 L + 2,838 D \quad (4.2)$$

(5,492) (0,169) (0,221)

O modelo gerado a partir da regressão linear múltipla consegue explicar 96,4% das variabilidades em torno da massa total média ($R^2 = 0,964$), um resultado muito bom, desde que se considerem as variações inerentes a uma matéria prima natural.

Na tabela de análise de variância (Tabela 4.5) verifica-se a elevada significância do modelo de regressão, com base na comparação da estatística F. Segundo Barros Neto; Scarminio; Bruns (2007) o modelo de regressão pode ser considerado preditivo quando o F (Fisher-Snedecor) calculado é pelo menos dez vezes maior que o F tabelado.

O valor de F crítico (tabelado) para a confiança de 95% ou $\alpha = 0,05$ é igual a 3,00 ($F_{0,05; 2; 157} = 3,00$), conforme tabela dada em Box, Hunter, Hunter (2005), e o valor calculado na ANOVA é 2.103,30 ($F_{0,05; 2; 157} = 2.103,30$), cerca de 700 vezes maior do que o valor de F tabelado. Dessa forma, o modelo dado pela Equação 4.2 pode ser considerado preditivo.

Tabela 4.5 – Análise de variância para a resposta massa de jenipapo: M (g)

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Regressão	264.009,8	2	132.004,9	2.103,30	0,000
Resíduo	9.853,5	157	62,8		
Total	273.863,2	159			

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: estatística de Fisher - Snedecor; p: probabilidade de significância (nível descritivo)

A análise de resíduos da regressão linear múltipla para a massa do endocarpo comprova a qualidade do modelo proposto, devido à elevada proporção de variância explicada (dada por R^2), ao histograma dos resíduos (Figura 4.3), à distribuição aleatória dos resíduos em função dos valores preditos e observados (Figura 4.4) e ao teste de normalidade (Figura 4.5) onde se observa que os resíduos se distribuem normalmente.

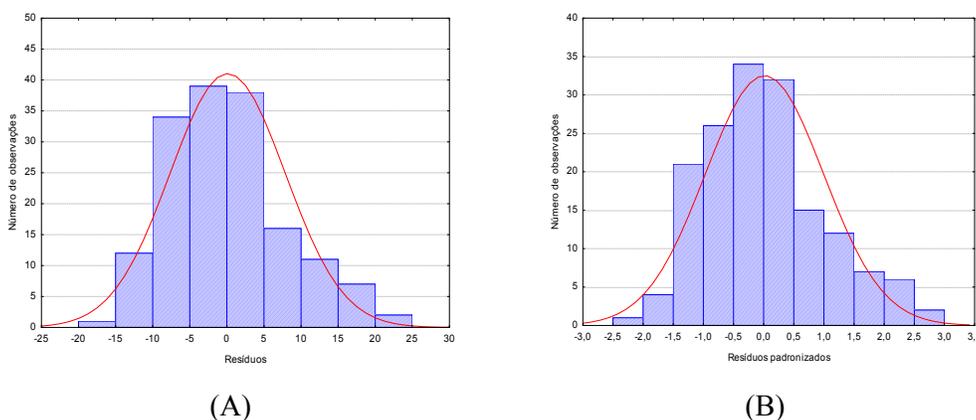


Figura 4.3 – Histograma dos resíduos (A) e dos resíduos padronizados (B) para estimativa da massa M (g) de frutos de jenipapo

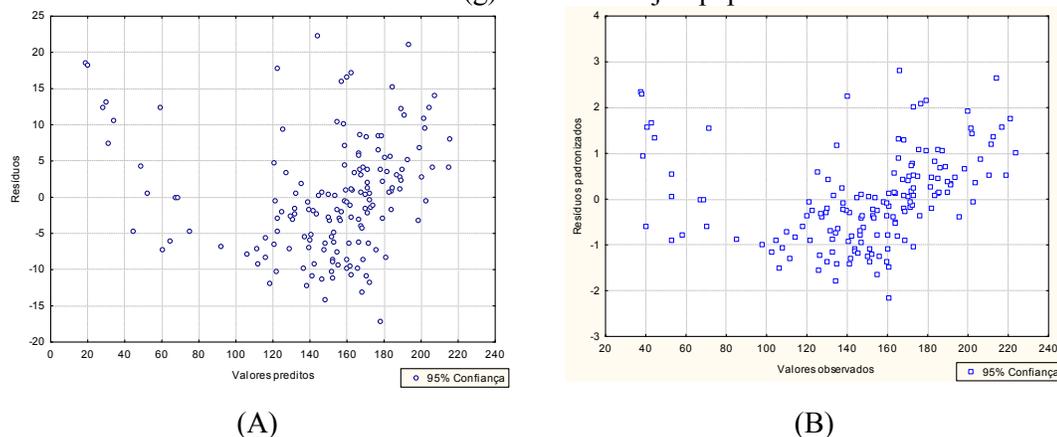


Figura 4.4 – Distribuição de resíduos e de resíduos padronizados em função dos valores preditos pelo modelo de regressão (A) e observados (B) para a massa M (g) de frutos de jenipapo

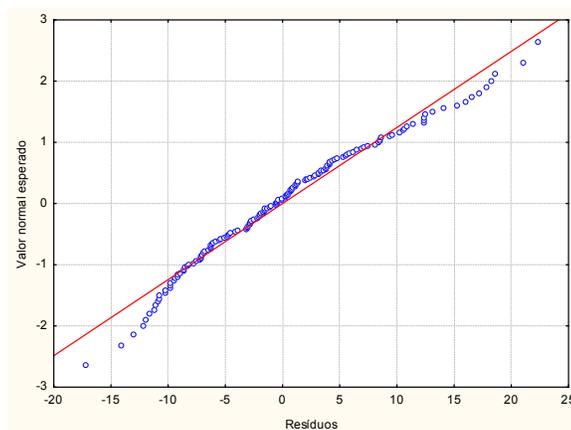


Figura 4.5 – Probabilidade normal dos resíduos para a estimativa da massa M (g) de frutos de jenipapo

4.2 – OBTENÇÃO DO PÓ POR OXIDAÇÃO E DO EXTRATO AQUOSO DO CORANTE DE JENIPAPO

4.2.1 – Obtenção do corante em pó por oxidação induzida

Para a obtenção do corante total de jenipapo em pó utilizou-se 70 frutos verdes, onde a massa de endocarpo “*in natura*” totalizou 2.645,5 g. Pelo processo de oxidação induzida utilizando-se secador de bandejas atmosférico com renovação de ar a 70°C por 24 h, obteve-se o corante total de jenipapo, com teor médio de umidade 10% em base seca. A massa de endocarpo oxidada seca foi 601,8 g. O rendimento médio em corante foi de 22,75% m/m. Na Figura 4.6 é mostrada uma fotografia do corante em pó obtido por meio desse processo.

Comparado com o corante obtido por solvente, esse método apresenta um maior rendimento e segundo Oliveira (1997), pode ser indicado para sistemas de pós de revestimento, tinta em pó, servindo como matéria-prima promotora de um efeito estético interessante.



Figura 4.6 – Corante em pó obtido do fruto de jenipapo verde

4.2.2 – Obtenção do extrato corante por solvente

Na extração do corante no estado líquido, foram obtidos cerca de 20 litros de corante a partir de 2,4 kg de endocarpo de frutos de jenipapo verdes. Inicialmente o material não se encontrava na cor azul característica, mas no decorrer do experimento foi oxidando, atingindo a cor azul marinho ao final da operação, conforme a Figura 4.7 (A). Os extratos foram então armazenados em frascos âmbar e sob refrigeração, mas, sofreram ainda mudança perceptível de coloração passando ao azul marinho intenso, conforme a Figura 4.7 (B) e estabilizando na coloração quase negra, ao final de uma semana de armazenamento.

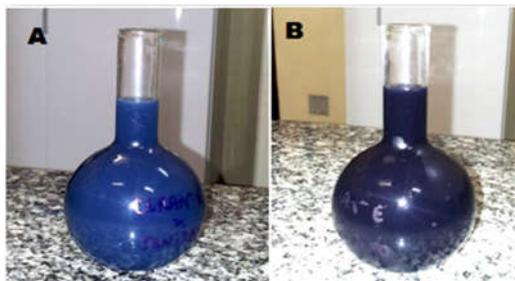


Figura 4.7 – Extratos corantes de jenipapo: (A) logo após término da extração, (B) após uma semana de armazenamento ao abrigo da luz e em ambiente refrigerado

4.3 – GRANULOMETRIA DO CORANTE DE JENIPAPO OBTIDO POR OXIDAÇÃO INDUZIDA

A granulometria de um corante é um parâmetro importante, pois quanto menor o diâmetro das partículas, maior será a área superficial de contato com o solvente, facilitando a solubilização.

A forma comum de expressar as análises granulométricas por tamanho são mostradas nas Tabelas 4.6 e 4.7 onde têm-se o resultado das análises granulométricas, diferencial e acumulada. O diâmetro médio do corante é de 55,2 μm , calculado por meio da Equação 4.3, e, pelo seu tamanho corresponde a um pó, de acordo com a classificação da Tabela 3.3.

Tabela 4.6 – Análise granulométrica diferencial (AGD)

Peneiras	Aberturas Di (mm)	Di (mm)	Fração $i - 1/i$	$\Delta\phi_i$
20	0,833	-	-	-
32	0,495	0,664	-20+32	0,261
48	0,295	0,395	-32+48	0,199
65	0,208	0,2515	-48+65	0,229
80	0,175	0,1915	-65+80	0,198
115	0,124	0,1495	-80+115	0,078
cega	<0,124	<0,1495	-115+c	0,214

Di – Diâmetro médio das peneiras (mm); $\Delta\phi_i$ – Fração de retidos (g)

Tabela 4.7 – Análise granulométrica acumulada (AGA)

Malhas	Di (mm)	Fração Acumulada Retida (ϕ_i)	Fração Acumulada de finos ($1-\phi_i$)
20	0,833	0,000	1,000
32	0,495	0,261	0,739
48	0,295	0,460	0,540
65	0,208	0,689	0,311
80	0,175	0,878	0,122
115	0,124	0,956	0,044
cega	< 0,124	0,9594	0,0406

O diâmetro médio equivalente de Sauter para a partícula é calculado pela Equação 4.3:

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{\Delta\phi_i}{D_i}} \quad (4.3)$$

Onde: d_p representa o diâmetro médio da partícula, $\Delta\phi_i$ corresponde à fração de retidos e D_i é o diâmetro médio de abertura das peneiras.

Neste caso, segundo Gomide (1983), considera-se que todas as partículas de uma dada fração apresentam o mesmo tamanho. A disposição dos pontos apresentados na Figura 4.8 nos dá uma indicação da distribuição das partículas na amostra.

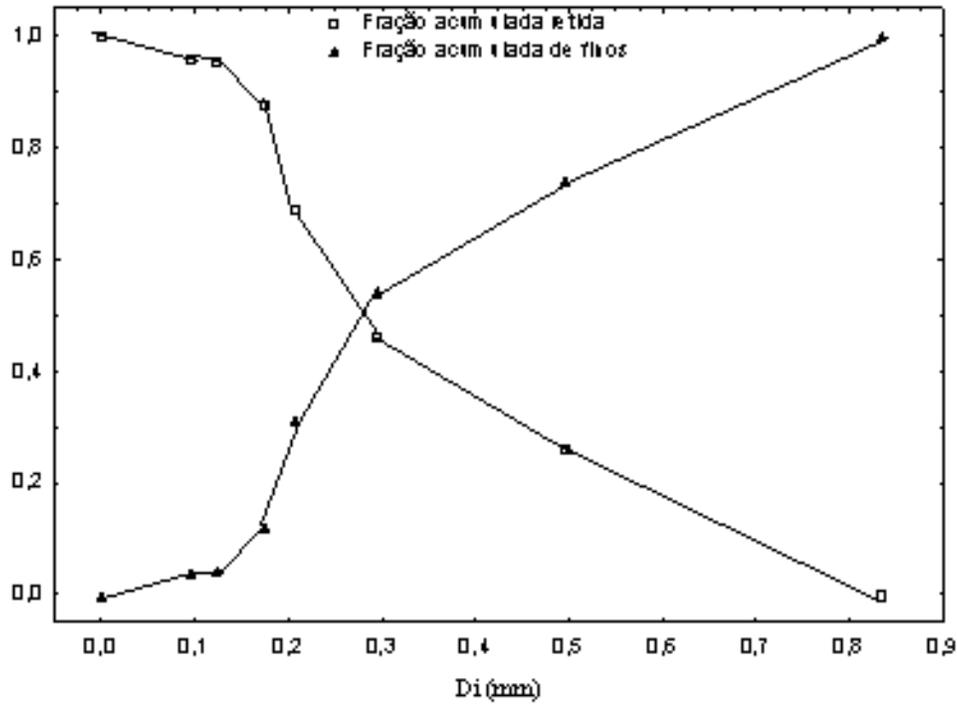


Figura 4.8 – AGA de retidos

Na Figura 4.9 têm-se o gráfico de barras que corresponde à análise granulométrica diferencial, onde é possível visualizar que a maior fração de massa retida (série 1) igual a 26,1% da massa total (600 g), encontra-se retida na peneira de *Tyler* 32 (-20+32), que corresponde a um diâmetro médio de 0,664 mm ou 664 μm . A massa que ficou retida na peneira (série 2) foi de 156,6 g.

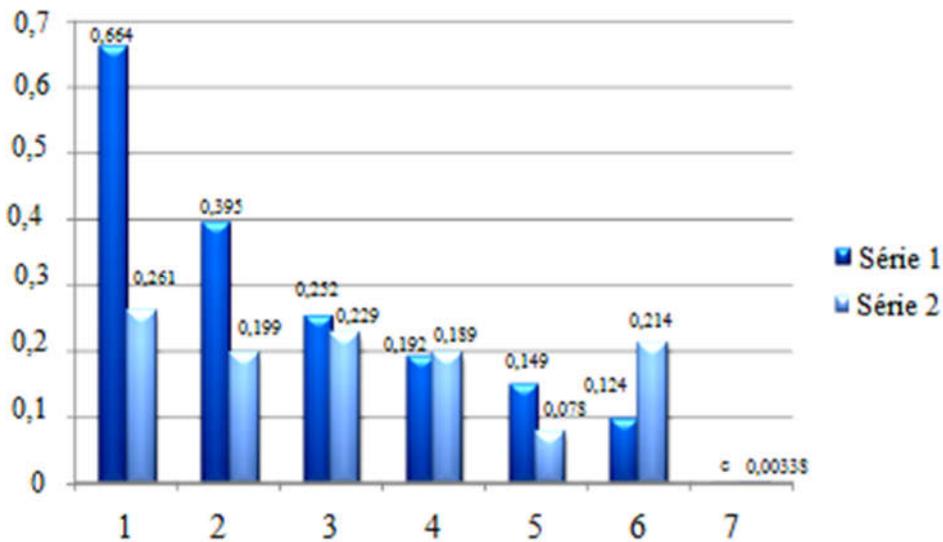


Figura 4.9 – Gráfico de barras da análise granulométrica diferencial

4.4 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO FRUTO, SUSPENSÃO AQUOSA E CORANTE EM PÓ OXIDADO

As características físicas do endocarpo de frutos de jenipapo, da suspensão aquosa obtida por solvente (água) e do corante em pó obtido pelo processo de oxidação induzida em estufa, estão descritas na Tabela 4.8:

Tabela 4.8 – Propriedades do endocarpo do fruto, suspensão e do corante em pó oxidado

Propriedade	Valor
Frutos	
Umidade (kg de água/kg s.s)	3,76 ± 0,15
Umidade (% b.u)	78,99 ± 0,65
Suspensão (Extração por solvente)	
Sólidos totais (g de sólidos/100g de solução)	3,393 ± 0,017
Massa específica (g/cm ³)	0,999 ± 0,003
Índice de refração	1,43 ± 0,022
Sólidos solúveis totais (°Brix)	1,37 ± 0,003
Corante em pó (oxidação induzida)	
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,6854 ± 0,07
Massa específica real (g/cm ³)	1,3254 ± 0,02
Ângulo de repouso (°)	43,9 ± 3,04
Porosidade do leito fixo (adim.)	0,48 ± 0,05

De posse do valor experimental do ângulo de repouso, estimado pelo método do tambor rotativo em 43,9° é possível classificar a escoabilidade do corante em pó oxidado. Com base na Tabela 3.4 o material é classificado como tendo boa escoabilidade, característica que pode vir a facilitar as operações de secagem em leitos dinamicamente ativos, como o leito de jorro.

4.5 – VARIAÇÃO DA COLORAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO PIGMENTO AZUL DE GENIPINA

Por meio da Figura 4.10 é possível constatar a variação de cor entre os extratos diluídos na proporção 1:10 (corante/água) dos corantes extraídos pelos processos de extração por

solvente (água) e oxidação induzida. Visualizando-se a Figura 4.10 da esquerda para a direita, têm-se nas três primeiras cubetas o corante obtido por extração com solvente e armazenado por uma semana, nas três cubetas centrais o corante obtido logo após a extração utilizando o mesmo processo e, nas três últimas a suspensão aquosa obtida com o corante resultante da oxidação induzida.

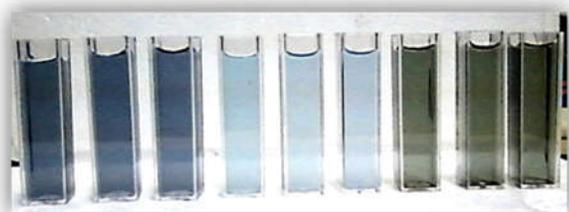


Figura 4.10 – Cubetas contendo soluções corantes

Essa variação na cor do corante de jenipapo está de acordo com a verificada em Penalber et al. (1996), que a descreve desde a cor citrina, ainda no endocarpo, passando pouco a pouco ao verde, ao azul violáceo, ao azul escuro, atingindo o negro verduengo por envelhecimento.

Os valores das concentrações das amostras do corante de jenipapo, em miligramas de pigmento azul de genipina por litro, são dados na Tabela 4.9, onde constam as concentrações de pigmento azul resultante, em função das absorvâncias médias de três amostras analisadas em espectrofotômetro UV-Vis a 605 nm (região do visível).

Tabela 4.9 – Concentrações de pigmento azul e absorvâncias médias das amostras

Amostra	C_s (concentração, mg/L)	A (absorvância) ³
Por oxidação ¹	47,704	0,511 ± 0,006
Recém extraída ²	62,898	0,675 ± 0,011
Armazenada após uma semana ²	70,032	0,752 ± 0,013

¹solução com corante em pó; ²solução corante obtida por extração com solvente (água); ³valores expressos como média ± desvio-padrão

O cálculo das concentrações em pigmento azul de genipina, foi efetuado com base no modelo correspondente a curva de calibração do pigmento azul de genipina (Equação 4.4), proposta por Bentes (2010), a partir da reação equimolar de genipina padrão com o aminoácido específico (ácido glutâmico), segundo Cho et al. (2006). Dessa forma, as concentrações do pigmento azul de genipina são expressas como: miligramas de pigmento azul de ácido glutâmico por grama de endocarpo do fruto de jenipapo verde.

$$A = 0,0107936C_{PA} - 0,0039 \quad (4.4)$$

Onde C_{PA} representa a concentração do pigmento azul de genipina na amostra em mg/L e A é a absorvância da amostra lida em espectrofotômetro a 605 nm. Os valores encontrados para as concentrações de azul de genipina estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Bentes (2010) para jenipapo verde da mesma variedade, porém de outra procedência (Ilha das onças, Belém – PA).

Examinando os valores da concentração de corante azul de genipina da Tabela 4.9, constata-se que houve um sensível aumento de 1,11% concentração do pigmento com o tempo, das amostras extraídas por solvente, possivelmente resultante de processo de oxidação espontâneo durante a armazenagem do produto.

Verifica-se que a solução com o corante em pó apresenta concentrações significativamente menores de azul de genipina em relação às amostras resultantes de extração por solvente, ou seja, 24,27% menor que a amostra recém extraída e 31,88% menor que a amostra armazenada por uma semana. A análise desses resultados indica que houve possivelmente síntese do corante pela reação da genipina com os aminoácidos presentes no endocarpo do fruto, catalisadas pela temperatura e oxigênio do ar atmosférico durante o seu armazenamento.

A menor concentração de azul de genipina encontrada na solução com o corante em pó, provavelmente se deve ao modo de obtenção deste, onde a matéria prima fica sujeita a temperatura de 70°C por 6 horas. Embora haja um aumento do corante com o tempo e temperatura, há um limite, onde o azul de genipina começa a sofrer termo e fotodegradação. Tal comportamento também foi observado por Bentes (2010) em testes acelerados de foto e termodegradação de soluções corantes de jenipapo em ambientes intensamente iluminados com lâmpadas fluorescentes a 20, 30 e 40°C e em presença de ar atmosférico.

4.6 – RESULTADO DA ANÁLISE POR MEV E EDS DO CORANTE EM PÓ

4.6.1 – MEV e EDS do corante em pó obtido por oxidação induzida

A análise por microscopia eletrônica de varredura do corante de jenipapo em pó, obtido pelo processo de oxidação induzida em estufa está ilustrado na Figura 4.11, onde pode ser observada a heterogeneidade das partículas do corante.

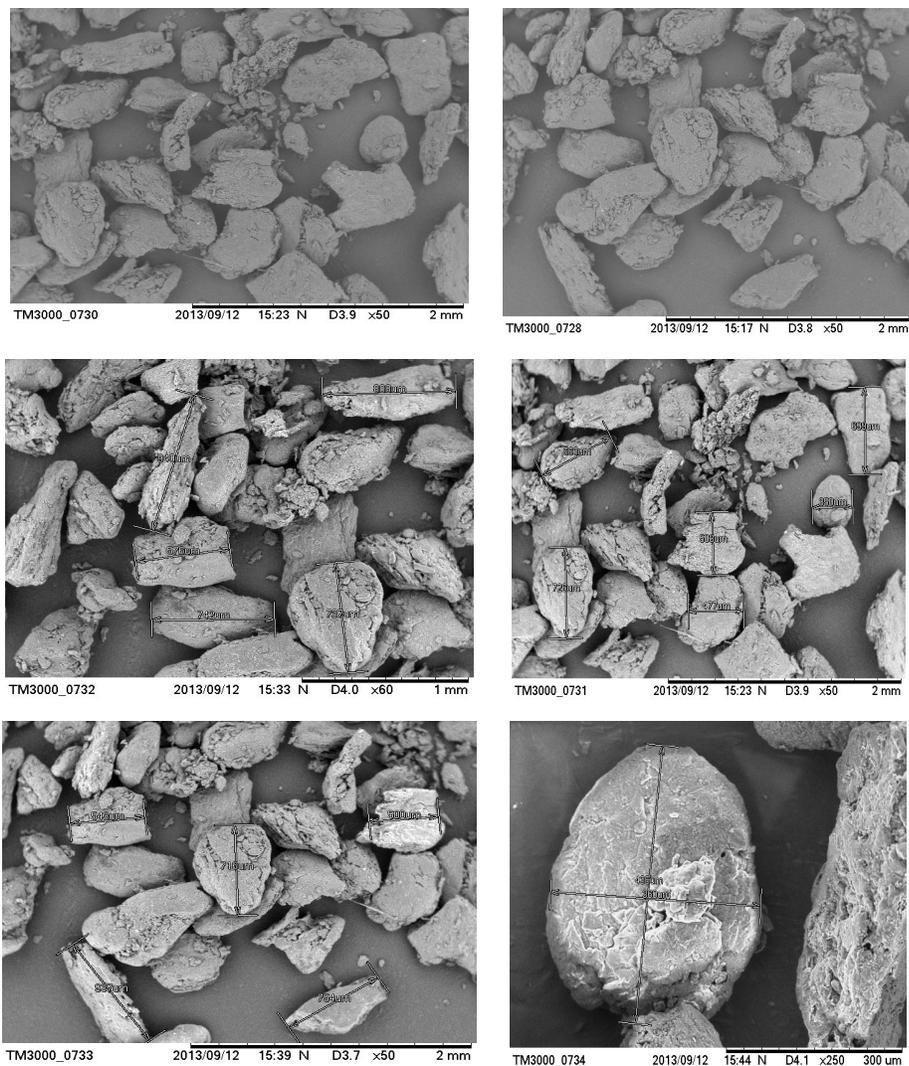


Figura 4.11 – Microscopia eletrônica de varredura para o corante de jenipapo em pó obtido por oxidação induzida

4.6.2 – MEV e EDS do corante em pó obtido em leito de jorro a partir da suspensão pigmento/agente carreador

O MEV acoplado ao EDS proporcionou magnificação obtida com as imagens eletrônicas de varredura, bem como uma observação detalhada da morfologia das inclusões (Figura 4.12), possibilitando a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras do corante de jenipapo em pó obtido na secagem da suspensão corante/agente carreador, a partir da emissão de raios X característicos, onde nesta análise destaca-se a vantagem de se determinar, os perfis e mapas químicos da amostra sólida, conforme Figuras

4.13 a 4.15, evidenciando-se nas amostras com 0 e 15% de amido a presença de carbono, sódio, magnésio, oxigênio, cálcio e potássio, sendo que a presença de carbono e oxigênio, compõe a maior percentagem. E na amostra com 30% de amido verifica-se também a presença de ferro, em pequena quantidade.

4.6.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

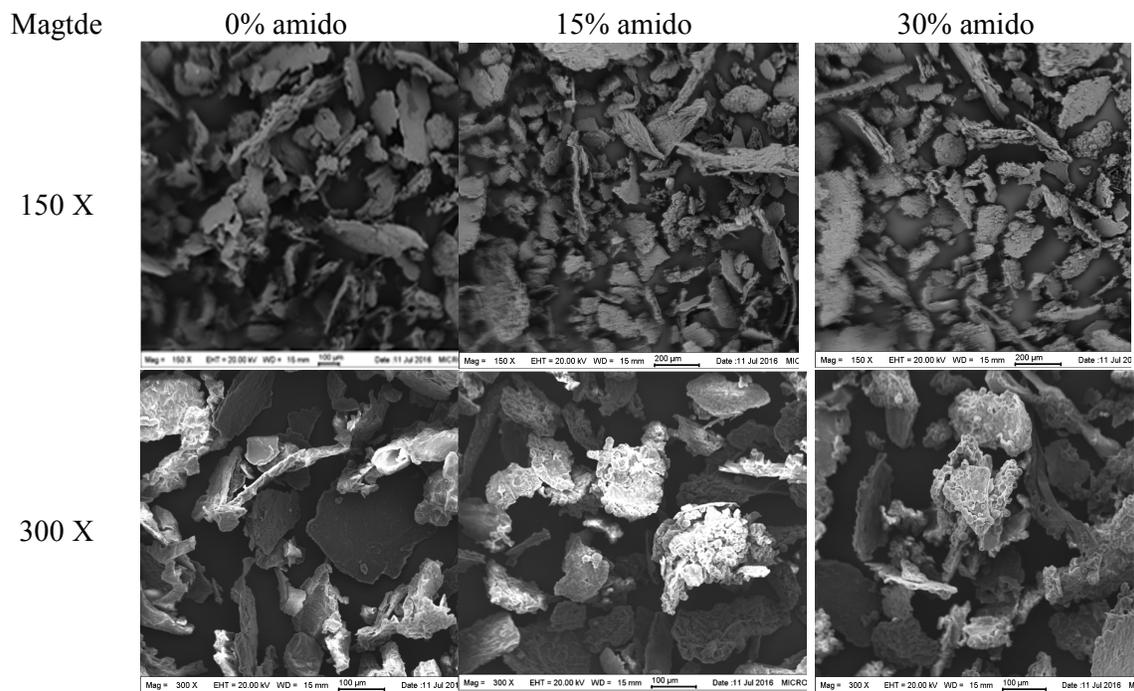


Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura do corante de jenipapo em pó obtido em leite de jorro

4.6.2.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia

A) Corante com 0% de amido

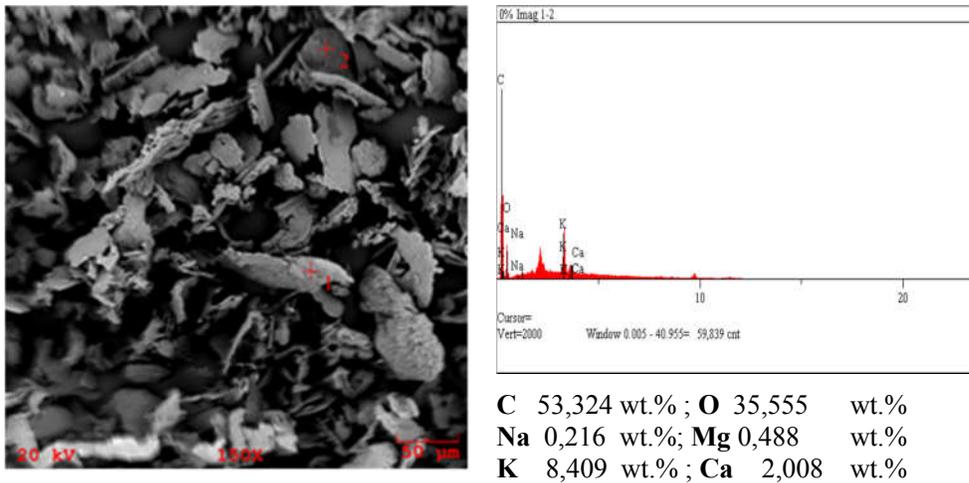


Figura 4.13 – EDS da amostra corante sem adição de agente carreador na suspensão

B) Corante com 15% de amido

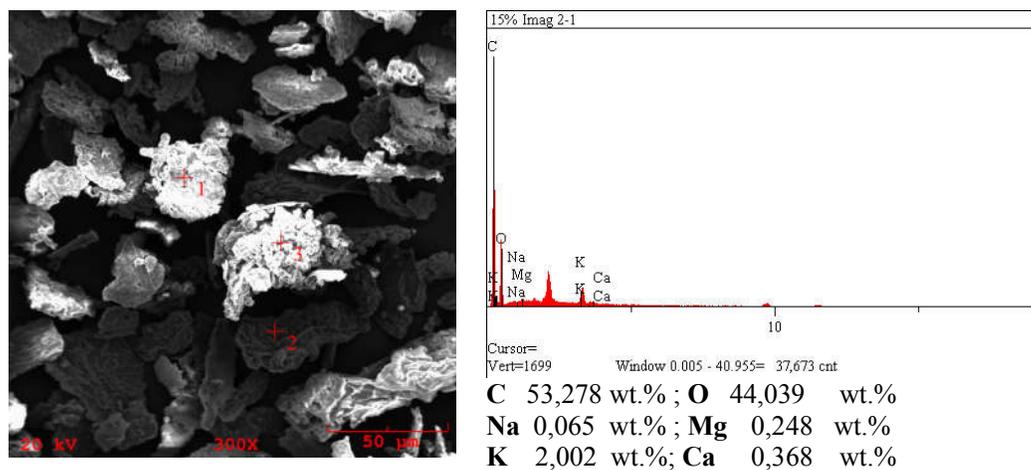


Figura 4.14 – EDS da amostra corante com adição de 15% de amido na suspensão

C) Corante com 30% de amido

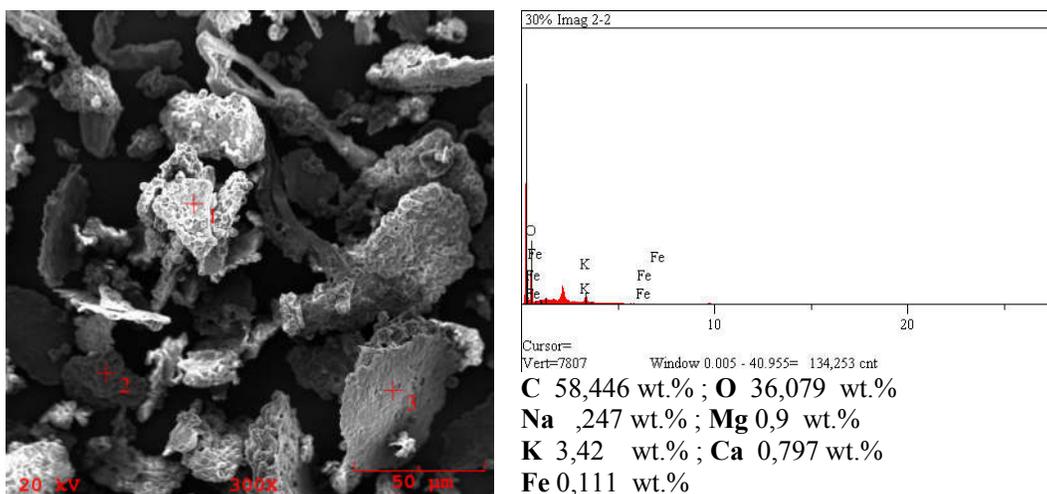


Figura 4.15 – EDS da amostra corante com adição de 30% de amido na suspensão

4.7 – AVALIAÇÃO REOLÓGICA DA SUSPENSÃO: ÁGUA/CORANTE DE JENIPAPO EM PÓ POR OXIDAÇÃO

Na Tabela 4.10 constam os parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley conforme os valores de temperatura e concentração da suspensão corante, bem como as estatísticas R^2 e EP, que demonstram a qualidade do modelo para o ajuste dos pontos experimentais.

De todos os modelos reológicos da Tabela 3.7, testados para ajustar os dados experimentais de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação da suspensão corante, somente os modelos de Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e de Ostwald-de-Waele (Lei da potência) ajustam adequadamente os dados experimentais, o que está de acordo com os trabalhos de Santos et al. (2016), Rodrigues et al. (2016) e Lopes et al. (2013).

Entretanto, o modelo de Herschel-Bulkley foi o que melhor ajustou, sendo capaz de explicar mais de 99% das variabilidades experimentais em torno da tensão média ($R^2 > 0,99$) com baixos valores de EP. A análise de resíduos sugere que os mesmos são independentes, possuem distribuição de probabilidade normal e homogeneidade de variâncias.

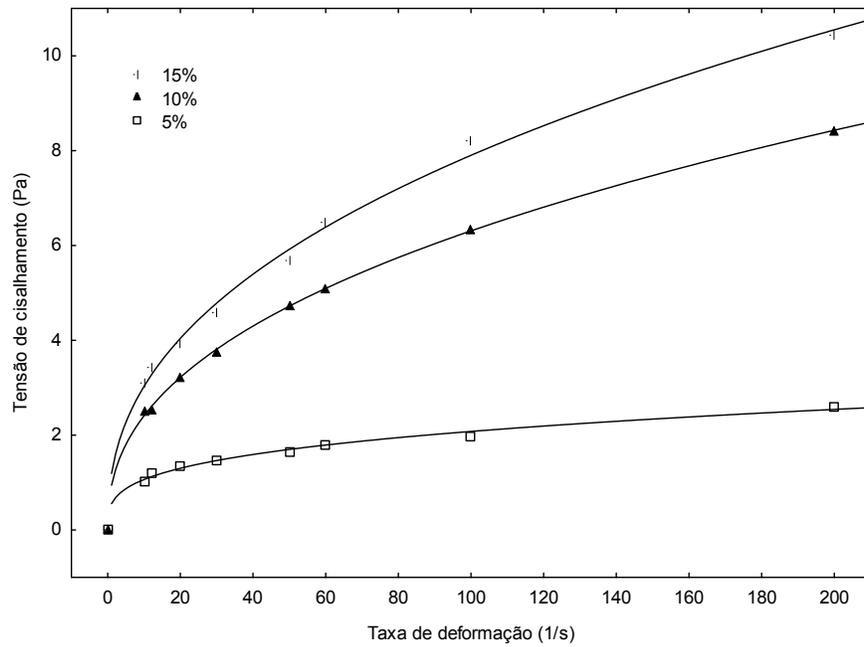
Tabela 4.10 – Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley ajustado aos pontos experimentais de tensão *versus* deformação para o corante de jenipapo em função da concentração e temperatura

T (°C)	C (%)	Parâmetros			R ²	EP
		τ_0	k_{HB}	n		
25	5	-0,065	0,314	0,536	0,997	0,099
	10	-0,043	1,128	0,415	0,997	0,185
	15	0,393	1,448	0,584	0,992	1,010
35	5	-0,009	0,553	0,392	0,997	0,084
	10	-0,030	1,155	0,333	0,993	0,181
	15	0,060	2,383	0,463	0,995	0,666
45	5	0,008	0,539	0,292	0,993	0,068
	10	0,005	0,917	0,419	0,999	0,058
	15	0,010	1,155	0,417	0,997	0,203

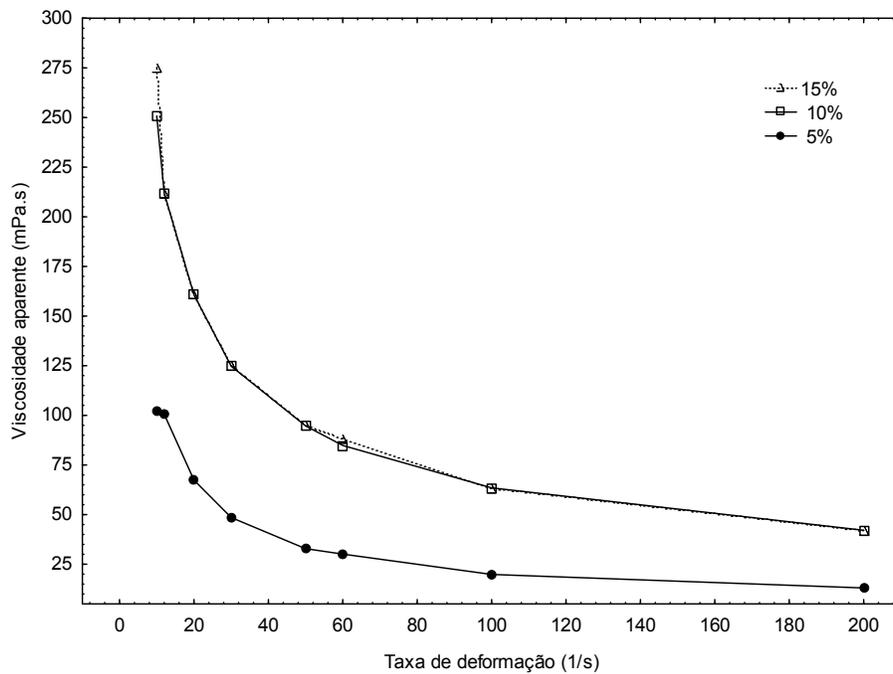
Os valores do índice de comportamento menores que a unidade ($n < 1$) contidos na Tabela 2, caracterizam comportamento de fluido não-newtoniano e pseudoplástico.

A Figura 4.16 (A) consiste de um reograma para a suspensão de corante de jenipapo a 45°C nas concentrações 5, 10 e 15%. Verificou-se pelo comportamento das curvas da Figura 4.16 (A), ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulkley (curvas em linha cheia), que o aumento da concentração de sólidos no extrato corante afeta sensivelmente a viscosidade aparente da suspensão resultante. Constata-se que, para uma mesma taxa de deformação, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional a concentração de sólidos no extrato. O mesmo comportamento dos reogramas dessa figura foi observado para as temperaturas de 25°C e de 35°C.

Ressalta-se que os valores negativos de τ_0 estimados na análise de regressão não têm significado físico e podem ser considerados nulos, ou seja, condições em que a tensão inicial é zero.



(A)



(B)

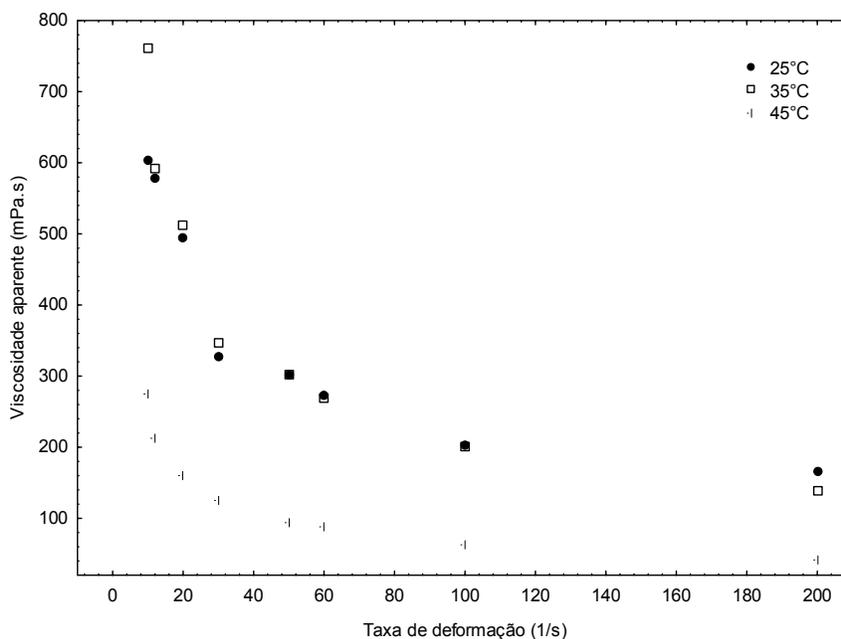
Figura 4.16 – (A):Curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulkley; (B) Curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação, ambas para o extrato corante de jenipapo a 45°C em função da concentração

A Figura 4.16 (B) mostra os perfis de viscosidade aparente do extrato corante *versus* taxa de deformação, para as concentrações de 5, 10 e 15%. Verifica-se um apreciável decréscimo da viscosidade com a taxa de deformação para todas as concentrações e uma certa

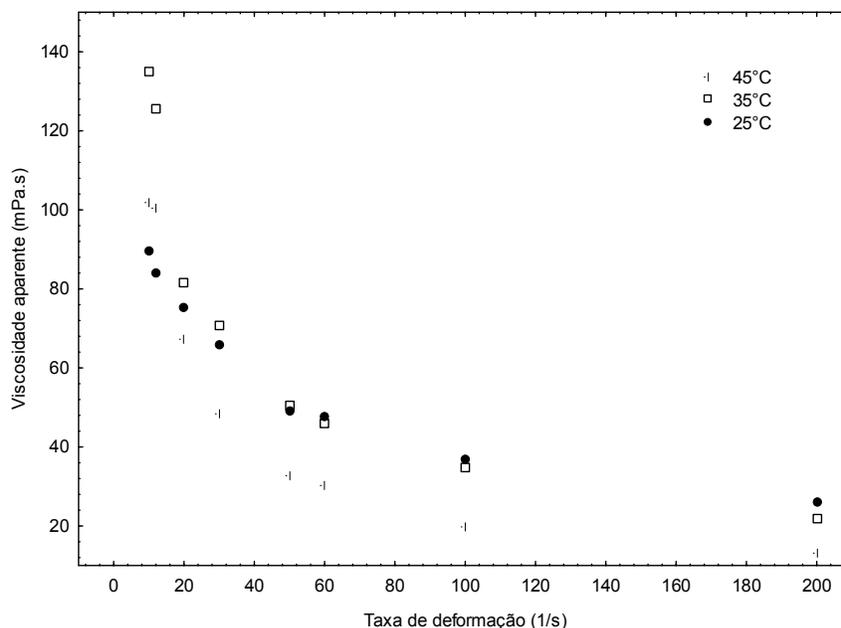
estabilização a partir de 120 s^{-1} . Nota-se também que os perfis de viscosidade para os extratos a 10 e 15% são praticamente coincidentes, indicando que para 45°C o efeito da concentração de sólidos para essas concentrações não é estatisticamente significativo.

A Figura 4.17 (A) e (B) ilustra o comportamento das curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação em função da temperatura para a suspensão corante a 15% e a 5%, respectivamente. Nas condições do ensaio mostradas na Figura 4.17 (A) o efeito da temperatura é mais pronunciado a 45°C do que nas outras duas temperaturas das amostras. Na Figura 4.17 (B), para a amostra corante com menor concentração de sólidos, a viscosidade aparente decresce com o aumento da temperatura, porém o efeito da combinação com a concentração é menor. Esse resultado demonstra que a adição de corante de jenipapo em pó torna a suspensão aquosa bem mais resistente ao escoamento que a água para a faixa de temperatura estudada, cuja viscosidade dinâmica a 25 , 35 e 45°C , é da ordem de $0,891$; $0,720$ e $0,596 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, respectivamente (PERRY e CHILTON, 1973).

A concentração do pigmento azul no extrato corante se manteve em torno de 48 mg/L e praticamente não variou com a temperatura, evidenciando alguma estabilidade térmica para a faixa de temperatura considerada.



(A)



(B)

Figura 4.17 – Curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação para o extrato corante de jenipapo em função da temperatura. (A): na concentração de 15%; (B): na concentração de 5%

A análise dos dados experimentais, indicou que a suspensão aquosa do corante apresenta comportamento de um fluido não newtoniano e pseudoplástico. O modelo reológico de Herschel-Bulkley ajustou adequadamente os pontos experimentais de tensão de cisalhamento contra taxa de deformação.

4.8 – PROCESSAMENTO EM LEITO DE JORRO: ESTUDOS PRELIMINARES

4.8.1– Definição do agente carreador para a preparação da pasta

No intuito de se definir qual melhor agente carreador que será adicionado a composição da pasta a ser secada no leito de jorro, foram preparadas amostras de solução corante de jenipapo com adição de diferentes agentes carreadores, mantendo-se constantes as proporções mássicas de 10% para, maltodextrina, goma arábica, amido de mandioca modificado e amido de mandioca comercial. Deste forma, foram realizados testes preliminares, com condições de operação pré-estabelecidas, descritas no planejamento experimental. Foi possível verificar que as amostras contendo maltodextrina, goma arábica e amido modificado, mostraram-se inadequadas para adição na solução de corante de jenipapo.

No caso da solução com maltodextrina, esta promoveu o aglutinamento das partículas inertes, conforme Figura 4.18, inviabilizando deste forma, o processo de secagem. Com relação as amostras contendo goma arábica, obteve-se amostras secas apresentando características indesejadas, as quais aderiram quase que completamente ao recipiente de coleta. As amostras contendo amido de mandioca modificados fizeram com que as partículas inertes fossem aderindo em toda extensão do leito durante o jorro, ocasionando uma grande perda de material (Figura 4.19). A amostra que propiciou um melhor rendimento e característica desejável após secagem, foi a amostra contendo amido de mandioca comercial, justificando assim, a sua escolha.



Figura 4.18 – Partículas inertes aglutinadas



Figura 4.19 – Partículas inertes aderidas ao leito

4.8.2– Caracterização física das partículas inertes

As características físicas do material inerte (PEBD) são apresentadas na Tabela 4.11, onde se verifica que o valor médio obtido para o ângulo de repouso (abaixo de 75°) indica que o material apresenta boa fluidez de acordo com a classificação de Jong, Hoffmann, et al. (1999), favorecendo não somente as condições de escoabilidade como também a dinâmica do leito de jorro. Os valores praticamente iguais das massas específicas, real e aparente, demonstram pouco espaço interpartículas, justificando a esfericidade abaixo de 0,90 (geometria não-esférica).

Tabela 4.11 – Características das partículas inertes

Partícula	Esfericidade (adim.)	Ângulo de repouso ($^\circ$)	ρ_{ap} (g/cm^3)	ρ_r (g/cm^3)
PEBD	$0,6505 \pm 0,63$	$34,33 \pm 0,86$	$0,94 \pm 0,56$	$0,95 \pm 0,61$

ρ_{ap} (Massa específica aparente); ρ_r (Massa específica real)

4.8.3– Comportamento fluidodinâmico das partículas inertes

Para se estabelecer as melhores condições operacionais do equipamento é necessário estimar os parâmetros fluidodinâmicos tais como: velocidade de mínimo jorro e queda de pressão máxima, que são verificados com o auxílio da curva fluidodinâmica do processo, onde para isso, optou-se por escolher a carga de 700 g das partículas inertes de PEBD, depois de se verificar uma boa estabilidade do leito durante o jorro, por meio das curvas obtidas experimentalmente, avaliando-se a evolução da queda de pressão no leito em função da velocidade do gás. As Figuras 4.20 a 4.12 ilustram o comportamento fluidodinâmico das partículas inertes com carga de 700 g, nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

No intuito de se verificar a influência na estabilidade do jorro, determinou-se a velocidade de mínimo jorro (U_{mf}), a partir do método clássico descrito por Richardson (1971), onde o termo U_{mf} corresponde ao ponto de inflexão na curva de fluidização à velocidade decrescente. Desta forma, verificou-se que o valores de máxima queda de pressão e de velocidade de mínimo jorro foram, em média, de 1225 Pa e 17 m/s, respectivamente. Observa-se que estes comportamentos são típicos de leito de jorro conforme descrito por Mathur e Epstein (1974) e Kunii e Levenspiel (1991).

Segundo Costa (2010) estes parâmetros são geralmente considerados como indicativos do comportamento dinâmico do leito e podem ser explorados como uma forma de monitorar o processo.

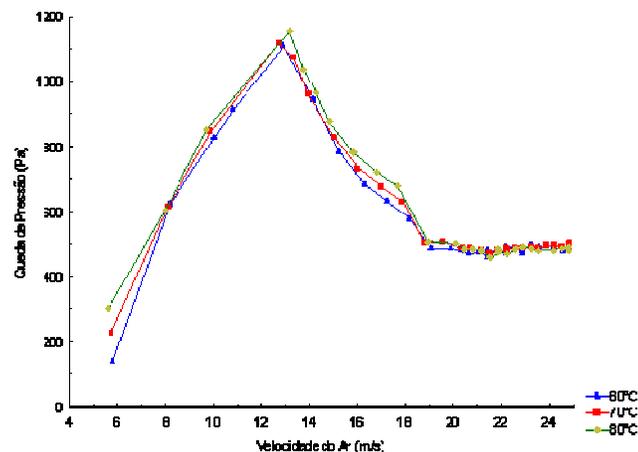


Figura 4.20 – Curvas da fluidodinâmica dos inertes (Ida)

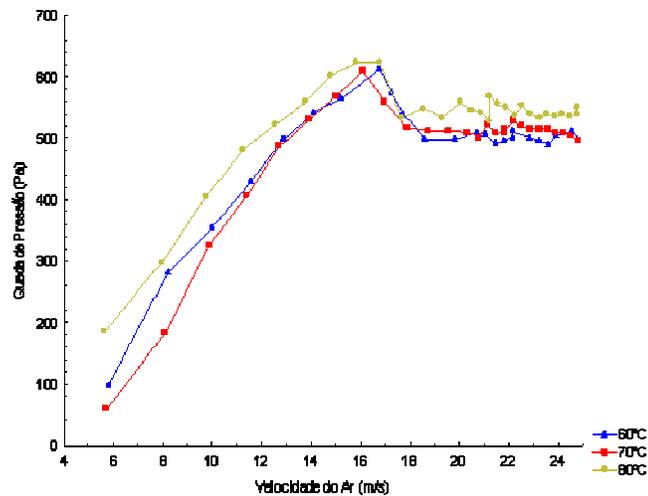


Figura 4.21 – Curvas da fluidodinâmica dos inertes (Volta)

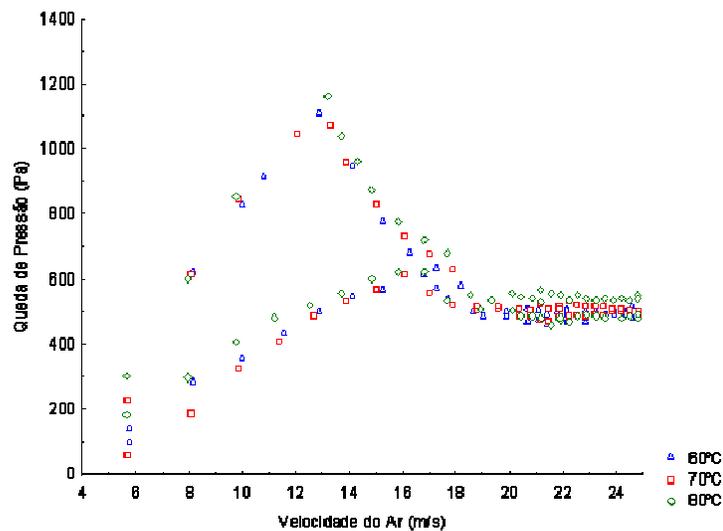


Figura 4.22 – Curvas da fluidodinâmica dos inertes (Ida e Volta)

No Apêndice C constam individualmente as curvas fluidodinâmicas para cada temperatura.

4.8.4 – Caracterização da suspensão corante de jenipapo/agente carreador

Os valores de concentração de sólidos, massa específica, tensão superficial e trabalho de adesão de cada uma das pastas estão listados na Tabela 4.12, onde verifica-se que as variações nas concentrações de amido na composição das pastas não causaram grandes alterações nestas propriedades, como na massa específica (1,12 g/cm³). Os valores da tensão superficial decrescem discretamente e são em média 44,04 mN/m. Um leve aumento na

concentração de sólidos em relação à suspensão sem amido pode ser esperado, devido a adição do amido nas proporções de 15 e 30% com base no teor de sólidos da suspensão estoque. Verifica-se que para os valores de trabalho de adesão das pastas, os resultados são inferiores a 75×10^{-3} N/m, ou seja, indicam a ocorrência do processo de secagem no leito de jorro, conforme Donida (2004) e Costa (2015).

Tabela 4.12 – Propriedades físicas do corante da suspensão corante/agente carreador.

Pastas (% amido)	Concentração de sólidos (%)	Tensão superficial (mN/m)	Massa específica (g/cm ³)	Trabalho de adesão [(N/m) x 10 ⁻³]
0	5,50 ± 0,14	44,96 ± 0,13	1,12 ± 0,00	53,23 ± 1,40
15	6,81 ± 0,09	43,39 ± 0,22	1,12 ± 0,01	57,65 ± 1,27
30	7,18 ± 0,17	43,79 ± 0,16	1,13 ± 0,00	55,34 ± 0,94

4.8.5 – Propriedades físicas do corante de jenipapo em pó obtido em leito de jorro

As características físicas do corante em pó podem ser observadas na Tabela 4.13, onde tem-se um tempo de instantaneização relativamente baixo, justificado pela alta solubilidade e um escoamento bastante satisfatório, com base no IC (índice de Carr). Costa (2015) ao secar açaí com maltodextrina em leito de jorro, também obteve um pó com alta solubilidade (97,69 %).

Tabela 4.13 – Propriedades físicas do corante de jenipapo em pó por leito de jorro

Análises	Corante em pó
Escoabilidade (IC, %)	15,3 ± 0,01
Tempo de instantaneização (s)	22,0 ± 1,04
Solubilidade (%)	73,15 ± 3,56
Massa específica real (kg/m ³)	996,00 ± 1,03
Massa específica do leito compactado (kg/m ³)	422,00 ± 0,86

4.9 – ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO CORANTE DE JENIPAPO EM LEITO E JORRO

Na Tabela 4.14 estão indicadas as variáveis naturais de entrada (variáveis independentes) e respectivos níveis (valores) em função dos níveis codificados baixo(-1), médio ou central (0) e alto (+1), utilizados no planejamento estatístico. A Tabela 4.15 corresponde à matriz de experimentos de Box-Behnken, com os níveis das variáveis de entrada naturais (originais) e codificados, contendo o resultado das respostas (variáveis dependentes), com 3 repetições no ponto central para aumentar o grau de liberdade do planejamento e melhor estimar o erro. As corridas ou ensaios foram realizadas de forma randomizada, visando minimizar o erro experimental.

As variáveis de resposta consideradas foram: X_{fbu} = umidade final do corante em pó (%; base úmida); E_{pp} = eficiência de produção de pó (%); AzG = concentração do pigmento azul de genipina (mg/L). Na análise estatística do processo considerou-se uma confiança de 95% (nível de significância $\alpha = 0,05$) e erro puro, sendo as conclusões sobre a influência nas respostas, postuladas estritamente dentro do domínio experimental adotado para as variáveis operacionais de entrada. Além das variáveis operacionais de entrada temperatura de secagem ($T, ^\circ C$) e pressão de atomização (P , psig) especificadas na Tabela 4.14, o amido de mandioca foi utilizado como agente carreador (C , %), nas proporções indicadas, em relação ao teor de sólidos do extrato corante.

Nos ensaios experimentais foram mantidos constantes: o tempo de processamento (3 h, em média), a quantidade de suspensão (250 mL) e a vazão da suspensão corante (60 mL/min). O valor da velocidade de operação do ar de entrada (20 m/s) foi estabelecida em função da velocidade experimental de jorro mínimo ($V_{mj} = 17$ m/s), ficando cerca de 20% acima da V_{mj} para se ter a condição de jorro turbulento (estável).

Tabela 4.14 – Variáveis de entrada e respectivos níveis

Variáveis de entrada		Níveis		
Naturais (notação, unidade)	Codificadas	-1	0	+1
Temperatura do ar de entrada ($T, ^\circ C$)	X_1	60	70	80
Pressão de atomização (P , psig)	X_2	10	15	20
Concentração de agente carreador (C , %)	X_3	0	15	30

Tabela 4.15 – Matriz de Experimento de Box-Behnken

Ensaio	Variáveis naturais			Variáveis codificadas			Variáveis de resposta		
	T (°C)	P (psig)	C (%)	X ₁	X ₂	X ₃	Xf _{bu} (%)	Epp (%)	AzG (mg/L)
1	60	10	15	-1	-1	0	10,59	26,81	38,601
2	80	10	15	+1	-1	0	8,09	45,74	30,599
3	60	20	15	-1	+1	0	10,94	25,02	29,489
4	80	20	15	+1	+1	0	9,07	43,99	16,929
5	60	15	0	-1	0	-1	13,49	25,09	29,398
6	80	15	0	+1	0	-1	8,97	38,36	21,409
7	60	15	30	-1	0	+1	20,57	29,56	19,855
8	80	15	30	+1	0	+1	17,56	48,70	22,019
9	70	10	0	0	-1	-1	14,36	28,54	19,489
10	70	20	0	0	+1	-1	14,03	25,32	24,610
11	70	10	30	0	-1	+1	21,12	28,09	16,654
12	70	20	30	0	+1	+1	21,69	35,33	22,656
13	70	15	15	0	0	0	11,66	26,83	36,846
14	70	15	15	0	0	0	12,56	29,50	32,672
15	70	15	15	0	0	0	12,35	27,25	35,004

4.9.1 – Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta Xf_{bu} (umidade final do pó em percentagem, base úmida)

4.9.1.1 – Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão

Os efeitos das variáveis de entrada sobre a variável de resposta Xf_{bu} e os coeficientes da análise de regressão são apresentados na Tabela 4.16, desprezando-se as interações entre as variáveis maiores que dois. Considera-se que o fator promove efeito estatisticamente significativo para a resposta quando o efeito é maior que o erro-padrão associado.

Os efeitos estimados das variáveis isoladas e de suas combinações binárias mostradas ainda na Tabela 4.16 indicam que, a princípio, somente as variáveis isoladas X₁ e X₃ e as mesmas ao quadrado X₁² e X₃², influenciam significativamente a resposta Xf_{bu}, devido estes efeitos, em módulo, apresentarem valores menores que o erro-padrão associado. Observa-se também que o aumento dos níveis inferior para o superior das variáveis isoladas X₁ e X₃, propiciam respectivamente decréscimos e acréscimos, no valor da variável de resposta, ou seja, ao passarmos a temperatura de trabalho (X₁) do nível inferior para o superior, a umidade final do pó (Xf_{bu}) sofre um decréscimo, em média, de aproximadamente 3%, constituindo-se em um efeito negativo porém desejável.

O oposto ocorre com a concentração do agente carreador (X₃), pois elevando-se o nível dessa variável de entrada, ocorre um acréscimo na umidade final do pó de aproximadamente 7,5% em média (efeito positivo e indesejável). A análise dos efeitos das variáveis isoladas

justifica-se pois não há nenhuma combinação binária entre as variáveis X_1 e X_3 que seja significativa.

Tabela 4.16 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para $X_{f_{bu}}$

Fator	Efeito	Erro-padrão	Coefficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	14,207*	0,136	12,191*	0,273
X_1	-2,975*	0,334	-1,488*	0,167
X_1^2	2,587*	0,246	-2,587*	0,246
X_2	0,393	0,334	0,196	0,167
X_2^2	-0,067	0,246	0,067	0,246
X_3	7,524*	0,334	3,762*	0,167
X_3^2	-5,543*	0,246	5,543*	0,246
X_1X_2	0,316	0,473	0,158	0,236
X_1X_3	0,755	0,473	0,378	0,236
X_2X_3	0,449	0,473	0,225	0,236

* significativo para $\alpha = 0,05$

O gráfico de barras, ou de Pareto, confirma a significância dos efeitos individuais e quadráticos das variáveis indicadas anteriormente, conforme ilustrado na Figura 4.23 (a), onde os efeitos significativos para $X_{f_{bu}}$ estão à direita da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula, para a qual os efeitos das fontes de variação são considerados nulos (sem significância estatística). Nota-se comparativamente quais são os efeitos que mais afetam a resposta, considerando a extensão das barras indicativas. Nelas, os valores numéricos estão padronizados e indicam a magnitude dos efeitos divididos pelo respectivo erro-padrão.

A Figura 4.23 (b) representa o gráfico de probabilidade normal dos efeitos estimados, tomando-se por base os dados contidos na Tabela 4.16. Observando a Figura 4.23 (b) nota-se que os pontos centrais do gráfico se ajustam muito bem a uma reta cuja interseção com a ordenada a direita, que representa a probabilidade acumulada de 0,50 ou 50% ocorre sobre o ponto zero do eixo das abscissas, que corresponde aos efeitos padronizados (efeitos dividido pelo erro-padrão correspondente). Esse fato confirma que realmente se pode considerar esses pontos como pertencentes a uma população normal de média zero, ou seja, os efeitos apresentados por eles não possuem qualquer significado físico para a resposta $X_{f_{bu}}$, constituindo-se apenas em erros aleatórios cometidos durante as corridas experimentais. Isto sugere que os verdadeiros valores desses efeitos são zero, confirmando dessa forma a aceitação da hipótese nula.

Dessa forma, somente as variáveis X_1 , X_3 e as interações quadráticas X_1^2 e X_3^2 são estatisticamente significativas para $X_{f_{bu}}$. Devido ao afastamento da reta, esses pontos

certamente não são provenientes da mesma distribuição de que vieram os pontos centrais, devendo então ser interpretados como efeitos realmente significativos.

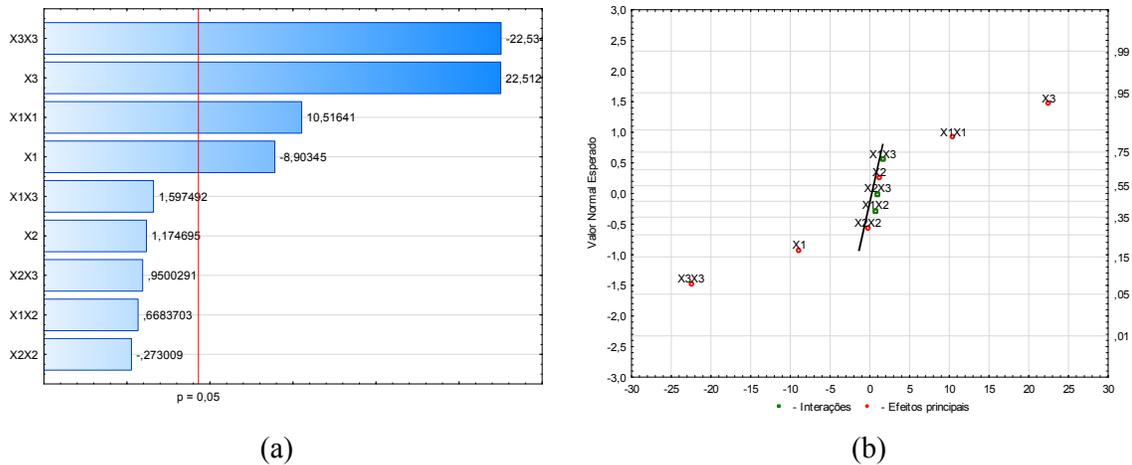


Figura 4.23 – (a) Diagrama de Pareto para $X_{f_{bu}}$; (b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para $X_{f_{bu}}$

Para a determinação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta umidade final do pó ($X_{f_{bu}}$), com mais propriedade, é realizada uma análise de variância conforme indicado na Tabela 4.17. São mostrados os efeitos das variáveis de processo sobre a resposta na forma linear, quadrática e com termos cruzados, que podem ser avaliados com base na estatística de Fisher-Snedecor (valor de F) e no nível descritivo (valor de p).

Pelo exame da Tabela 4.17 constata-se em definitivo que somente as variáveis X_1 , X_3 e as interações quadráticas X_1^2 e X_3^2 são estatisticamente significativas para o nível de significância adotado ($\alpha < 0,05$).

O teste de falta de ajuste indicado na Tabela 4.17, consiste em uma medida da falha que o modelo pode apresentar ao predizer as respostas obtidas com base nos dados experimentais e o coeficiente de determinação R^2 representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada ou descrita pela equação de regressão. Verifica-se então que para o modelo polinomial de segunda ordem proposto (Item 4.9.1.2 - Equação 4.6) não há evidência de falta de ajuste, já que o valor de F calculado ($F_{0,05;3;2} = 2,3730$) é menor que o valor de F tabelado ($F_{0,05;3;2} = 19,16$) e que o valor de p correspondente não é significativo ($p > 0,05$) para a confiança de 95%.

O valor do coeficiente de determinação $R^2 = 0,9928$ indica que 99,28% das variabilidades experimentais é explicada pela equação de regressão proposta. Devido a

elevada proporção da variância explicada para a resposta $X_{f_{bu}}$, o modelo de segunda ordem dado pela Equação 4.6, em primeira análise, é adequado para a descrição do processo e pode prever com segurança as variações na umidade final do corante azul de genipina em pó, obtido na secagem convectiva da suspensão aquosa de jenipapo em leite de jorro, em função das variáveis operacionais de entrada e de suas combinações binárias.

Tabela 4.17 – Análise de variância (ANOVA) para $X_{f_{bu}}$

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
X_1	17,7065	1	17,7065	79,2714	0,0124*
X_1^2	24,7031	1	24,7031	110,5948	0,0089*
X_2	0,3082	1	0,3082	1,3799	0,3610
X_2^2	0,0166	1	0,0166	0,0745	0,8105
X_3	113,2092	1	113,2092	506,8334	0,0020*
X_3^2	113,4288	1	113,4288	507,8166	0,0020*
X_1X_2	0,0998	1	0,0998	0,4467	0,5727
X_1X_3	0,5700	1	0,5700	2,5520	0,2512
X_2X_3	0,2016	1	0,2016	0,9026	0,4424
Falta de Ajuste	1,5901	3	0,5300	2,3730	0,3102
Erro Puro	0,4467	2	0,2234		
Total	281,3559	14			

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística de Fisher-Snedecor; p: probabilidade de significância. * significativo para $\alpha = 0,05$

4.9.1.2 – Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta $X_{f_{bu}}$

O resultado da análise de regressão múltipla e a indicação dos respectivos coeficientes das variáveis de entrada e suas combinações estão indicadas na Tabela 4.16. Com base nos dados da Tabela 4.16 propõe-se o modelo polinomial de segunda ordem dado pela Equação 4.6, em termos de variáveis codificadas, conforme o polinômio representado na Equação 4.5 onde β_0 corresponde ao intercepto (média) e os demais β 's representam os coeficientes de regressão.

A verificação da qualidade do modelo proposto para $X_{f_{bu}}$ tomará por base a análise de resíduos e a estrita observância aos pressupostos estatísticos apropriados, ou seja, independência, normalidade, homocedasticidade (homogeneidade de variância) dos resíduos e ausência de dados discrepantes (*outliers*). Entende-se como resíduo a diferença entre valor observado e valor predito pelo modelo, nas mesmas condições operacionais.

$$X_{f_{bu}} = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 - \beta_{11}X_1^2 + \beta_{22}X_2^2 + \beta_{33}X_3^2 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + \varepsilon \quad (4.5)$$

$$Xf_{bu} = 12,191 - 1,488X_1 + 0,196X_2 + 3,762X_3 - 2,587X_1^2 + 0,067X_2^2 + 5,543X_3^2 + 0,158X_1X_2 + 0,378X_1X_3 + 0,225X_2X_3 \quad (4.6)$$

Estão quantificados na Tabela 4.18 os valores observados experimentalmente, os valores preditos pelo modelo nas mesmas condições operacionais, o resíduo e o resíduo padronizado, este último calculado com base na Equação 4.7.

4.9.1.3 – Análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto para Xf_{bu}

Tabela 4.18 – Valores observados, preditos, resíduo e resíduo padronizado para Xf_{bu}

Observado	Predito	Resíduo	Resíduo padronizado
10,59	11,12	-0,53	-1,12
8,09	7,83	0,26	0,55
10,94	11,20	-0,26	-0,55
9,07	8,54	0,53	1,12
13,49	13,25	0,24	0,51
8,97	9,52	-0,55	-1,16
20,57	20,02	0,55	1,16
17,56	17,80	-0,24	-0,51
14,36	14,07	0,29	0,62
14,03	14,01	0,02	0,04
21,12	21,14	-0,02	-0,04
21,69	21,98	-0,29	-0,62
11,66	12,19	-0,53	-1,12
12,56	12,19	0,37	0,79
12,35	12,19	0,16	0,34

$$\text{Resíduo padronizado} = \frac{\text{Resíduo}}{\sqrt{MQE_p}} = \frac{\text{Resíduo}}{\sqrt{0,2234}} \quad (4.7)$$

Onde:

MQE_p : Média quadrática do erro puro (da ANOVA, Tabela 4.17)

As Figuras 4.24(a) e 4.24(b) são distribuições dos resíduos em função dos valores preditos e observados, respectivamente. Observa-se que não há evidência de que haja qualquer relação funcional ou correlação entre os resíduos e os valores preditos ou observados para a resposta Xf_{bu} , concluindo-se dessa forma que a distribuição é aleatória e que os resíduos são independentes.

Examinando-se a forma da distribuição dos resíduos nas Figuras 4.24(a) e 4.24(b) é prudente afirmar que não existe evidência concreta para se duvidar da homogeneidade de

variâncias, pois não há contração ou expansão no formato da distribuição, que de acordo com a literatura específica (Mason, Gunst, Hess, 1989; Box, Hunter, Hunter, 2005; Myers, Montgomery, Anderson-Cook, 2009;) esse comportamento se constitui numa evidência da homocedasticidade dos resíduos.

Na Figura 4.24(c) observa-se a distribuição dos resíduos padronizados versus valores experimentais de $X_{f_{bu}}$. Verifica-se que os resíduos padronizados ocupam uma faixa que não atinge o limite de $\pm 3\sigma$ (três desvios-padrão), indicados na ordenada da referida figura, o que denota ausência de valores discrepantes ou *outliers*. O teste de normalidade, evidenciado na Figura 4.24(d), indica que os resíduos seguem uma distribuição de probabilidades normal.

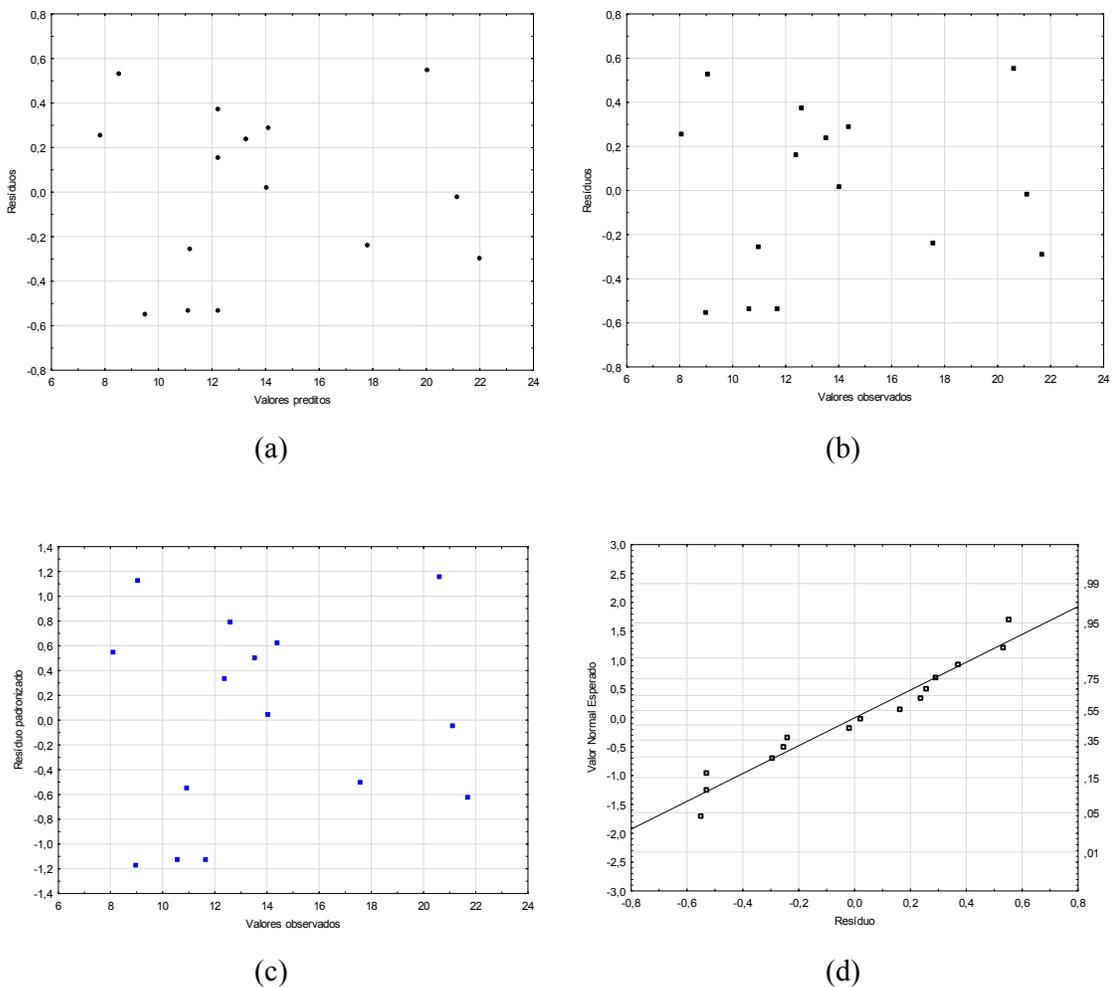


Figura 4.24 – Distribuição de resíduos e teste de normalidade para $X_{f_{bu}}$: (a) resíduos *versus* valores preditos; (b) resíduos *versus* valores observados; (c) resíduos padronizados *versus* valores observados; (d) probabilidade normal dos resíduos.

4.9.1.4 – Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta $X_{f_{bu}}$

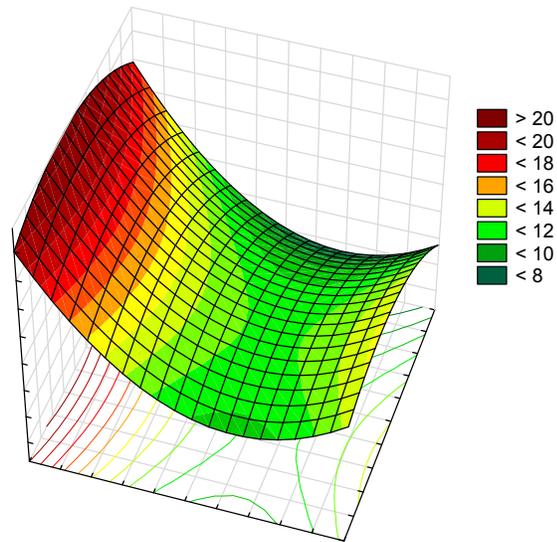
A temperatura de trabalho e a concentração de amido de mandioca (agente carreador) exerceram influência efetiva no conteúdo de umidade final do corante azul de genipina em pó, conforme discutido anteriormente.

Para melhor visualização desses efeitos, construiu-se a superfície de resposta e as correspondentes curvas de nível, em função das variáveis codificadas, utilizando-se o aplicativo *Statistica* 13.1. São postas em gráfico no eixo z a resposta $X_{f_{bu}}$ (%) e nos eixos x e y duas variáveis de interesse, mantendo-se a outra no ponto estacionário, ou seja, atribuindo-lhe o valor codificado zero.

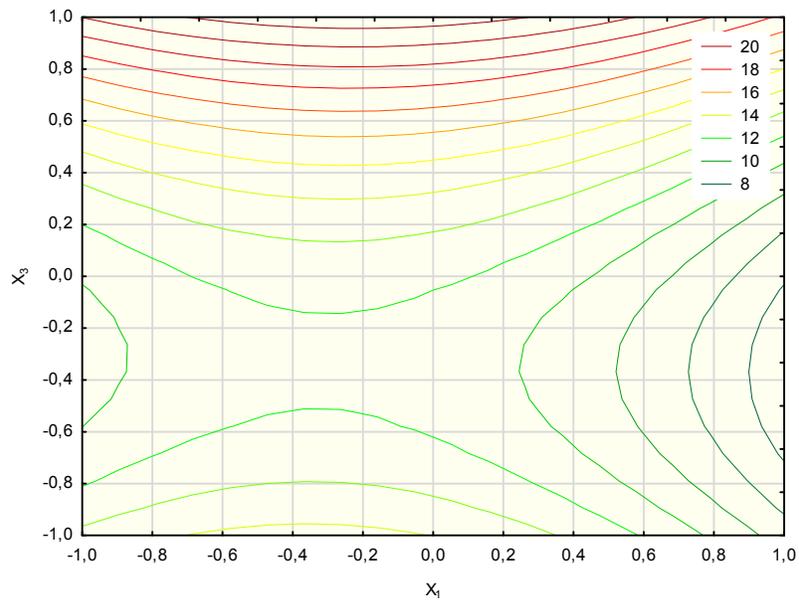
Desse modo, as Figuras 4.25(a) e 4.25(b) representam, respectivamente, a superfície de resposta e as curvas de nível para a resposta $X_{f_{bu}}$ em função de X_1 e X_3 , mantendo-se X_2 fixo no ponto estacionário ($X_2 = 0$).

Avaliando-se as superfícies de respostas e as curvas de nível em questão percebe-se com clareza as condições que propiciam a diminuição ou o aumento de $X_{f_{bu}}$, ou seja, que favorecem ou não o processo.

Assim, conforme discutido no subitem 4.1.1.1 as variáveis operacionais de entrada X_1 , X_3 e as interações quadráticas X_1^2 e X_3^2 influenciaram estatisticamente a resposta umidade final do pó ($X_{f_{bu}}$). Esses efeitos podem ser claramente observados nos gráficos de superfície resposta e curvas de nível ilustrados respectivamente nas Figuras 4.25(a) e 4.25(b), onde conclui-se que a partir do nível zero de X_3 (concentração de agente carreador igual a 15%) até $X_3 = -1$ (suspensão sem agente carreador), praticamente para qualquer nível de X_1 (temperatura), são obtidos valores de $X_{f_{bu}}$ menores que 10%, ou seja, aceitáveis em se tratando de condições para uma armazenagem segura do produto, com relação aos efeitos biológicos da umidade. Fica evidente, entretanto, dentro do domínio experimental estudado, que, para níveis de $X_1 > 0,8$ (temperaturas acima de 78°C) e $X_3 < 0$ obtêm-se as menores umidades finais, o que é desejável.



(a)



(b)

Figura 4.25 – (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível para X_{fbu} (umidade final do pó em percentagem, base úmida) de X_3 (concentração de gente carreador) versus X_1 (temperatura do ar de entrada) para $X_2 = 0$ (pressão de atomização no ponto central).

4.9.2 – Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta Epp (eficiência de produção de pó, %):

4.9.2.1 – Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão

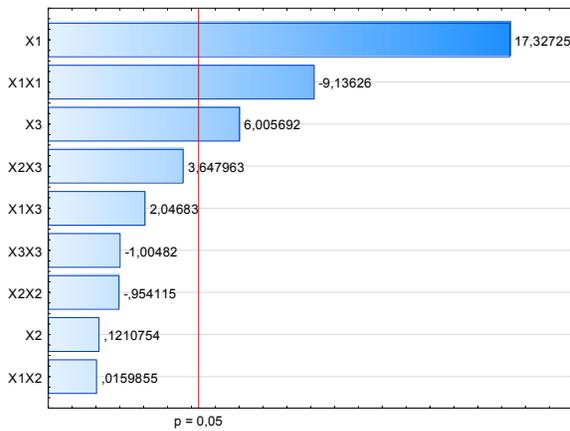
Os efeitos das variáveis de entrada sobre a variável de resposta Epp e os coeficientes da análise de regressão são apresentados na Tabela 4.10. Verifica-se que somente as variáveis codificadas X_1 , X_3 e X_1^2 influenciam significativamente a resposta Epp, conforme os critérios já discutidos no item anterior. Observa-se também que o aumento dos níveis inferior para o superior das variáveis isoladas X_1 e X_3 , propiciam acréscimos no valor da variável de resposta, ou seja, ao passarmos a temperatura de trabalho (X_1) e a concentração de amido de mandioca (X_3) dos seus níveis inferiores para os superiores, a umidade final do pó ($X_{f_{bu}}$) sofre um acréscimo, em média, de aproximadamente 17,6%, e de 6,1%, respectivamente, constituindo-se em um efeito positivo e desejável para Epp.

Tabela 4.19 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para Epp

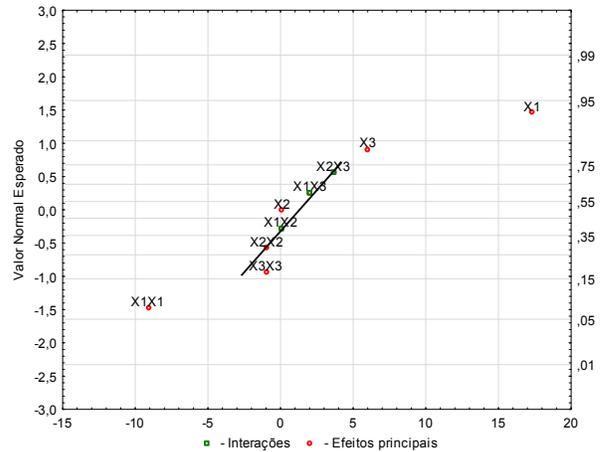
Fator	Efeito	Erro-padrão	Coefficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	33,379*	0,414	27,858*	0,828
X_1	17,576*	1,014	8,788*	0,507
X_1^2	-6,821*	0,747	6,821*	0,747
X_2	0,123	1,014	0,061	0,507
X_2^2	-0,712	0,747	0,712	0,747
X_3	6,092*	1,014	3,046*	0,507
X_3^2	-0,750	0,747	0,750	0,747
X_1X_2	0,023	1,434	0,011	0,717
X_1X_3	2,936	1,434	1,468	0,717
X_2X_3	5,233	1,434	2,617	0,717

* significativo para $\alpha = 0,05$

O gráfico de Pareto e o gráfico de probabilidade normal indicados respectivamente na Figura 4.26(a) e 4.26(b), confirmam que somente as variáveis individuais X_1 , X_3 e a interação quadrática X_1^2 são estatisticamente significativas para Epp.



(a)



(b)

Figura 4.26 – (a) Diagrama de Pareto; (b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para Epp

Observa-se na tabela de análise de variância (Tabela 4.20) que, com base na estatística de Fisher-Snedecor (valor de F) e no nível descritivo (valor de p), realmente as variáveis X_1 , X_3 e X_1^2 são as únicas estatisticamente significativas para Epp, considerando o nível de significância adotado ($\alpha < 0,05$).

O valor de p para o teste de falta de ajuste indicado na Tabela 4.20, sugere que para o modelo polinomial de segunda ordem proposto (Item 4.1.3.2 - Equação 4.5) não há evidência de falta de ajuste, já que o valor de F calculado ($F_{0,05;3;2} = 2,3213$) é menor que o valor de F tabelado ($F_{0,05;3;2} = 19,16$) e que o valor de p correspondente não é significativo ($p > 0,05$) para a confiança de 95%.

O valor do coeficiente de determinação $R^2 = 0,9799$ indica que cerca de 98% das variabilidades experimentais é explicada pela equação de regressão proposta. Devido a elevada proporção da variância explicada para a resposta Epp, o modelo dado pela Equação 4.8, pode ser considerado adequado para a descrição do processo e pode então prever com segurança as variações na produção do corante azul de genipina em pó, obtido em leite de jorro.

Tabela 4.20 – Análise de variância (ANOVA) para Epp

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
X ₁	617,8168	1	617,8168	300,2335	0,0033
X ₁ ²	171,7660	1	171,7660	83,4712	0,0118
X ₂	0,0302	1	0,0302	0,0147	0,9147
X ₂ ²	1,8733	1	1,8733	0,9103	0,4407
X ₃	74,2210	1	74,2210	36,0683	0,0266
X ₃ ²	2,0777	1	2,0777	1,0097	0,4208
X ₁ X ₂	0,0005	1	0,0005	0,0003	0,9887
X ₁ X ₃	8,6211	1	8,6211	4,1895	0,1773
X ₂ X ₃	27,3843	1	27,3843	13,3076	0,0676
Falta de Ajuste	14,3301	3	4,7767	2,3213	0,3153
Erro Puro	4,1156	2	2,0578		
Total	918,5844	14			

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística de Fisher-Snedecor; p: probabilidade de significância.

4.9.2.2 – Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta Epp

O resultado da análise de regressão múltipla e a indicação dos respectivos coeficientes das variáveis de entrada e suas combinações estão indicados na Tabela 4.19. Com base nos dados contidos nessa tabela é proposto o modelo matemático dado pela Equação 4.8, em termos das variáveis de entrada codificadas.

$$Epp = 27,858 + 8,788X_1 + 0,061X_2 + 3,046X_3 + 6,821X_1^2 + 0,712X_2^2 + 0,75X_3^2 + 0,011X_1X_2 + 1,468X_1X_3 + 2,617X_2X_3 \quad (4.8)$$

4.9.2.3 – Análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto para Epp

Com base nos resíduos da Tabela 4.21 e na análise desses dados, constata-se que o modelo da Equação 4.9 é adequado para representar as variabilidades experimentais em Epp, devido estar em concordância com os pressupostos estatísticos apropriados, descritos anteriormente, conforme a Figura 4.27(a), 4.27 (b), 4.27 (c) que trata da análise de resíduos e da Figura 4.27(d) que é um teste de normalidade dos resíduos. O resíduo padronizado para a resposta Epp é estimado pela Equação 4.9 de acordo com a tabela de análise de variância (Tabela 4.20).

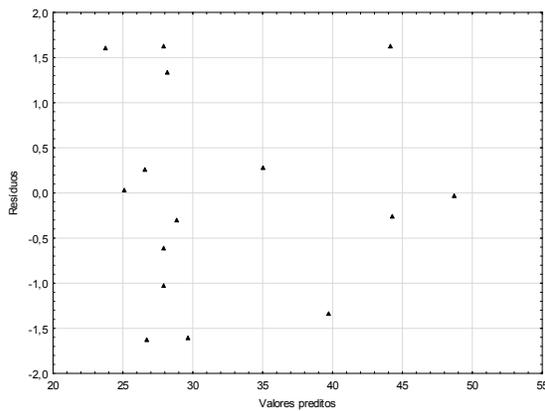
Tabela 4.21 – Valores observados, preditos, resíduo e resíduo padronizado para Epp

Observado	Predito	Resíduo	Resíduo padronizado
26,81	26,55	0,26	0,18
45,74	44,11	1,63	1,14
25,02	26,65	-1,63	-1,14
43,99	44,25	-0,26	-0,18
25,09	25,06	0,03	0,02
38,36	39,70	-1,34	-0,93
29,56	28,22	1,34	0,93
48,70	48,73	-0,03	-0,02
28,54	28,83	-0,29	-0,20
25,32	23,72	1,60	1,12
28,09	29,69	-1,60	-1,12
35,33	35,04	0,29	0,20
26,83	27,86	-1,03	-0,72
29,50	27,86	1,64	1,14
27,25	27,86	-0,61	-0,43

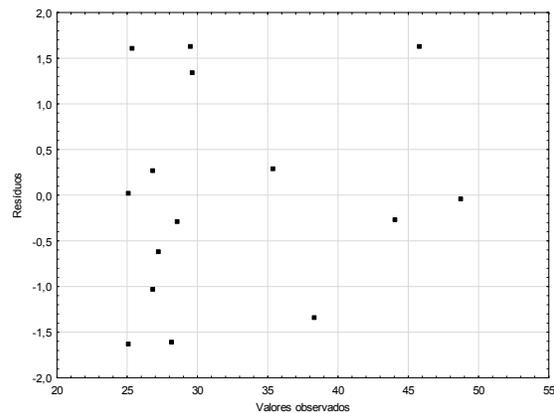
$$\text{Resíduo padronizado} = \frac{\text{Resíduo}}{\sqrt{MQE_p}} = \frac{\text{Resíduo}}{\sqrt{2,0578}} \quad (4.9)$$

Onde:

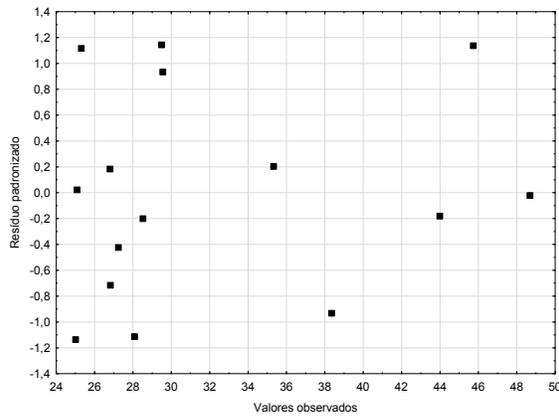
MQE_p : Média quadrática do erro puro (da ANOVA, Tabela 4.20)



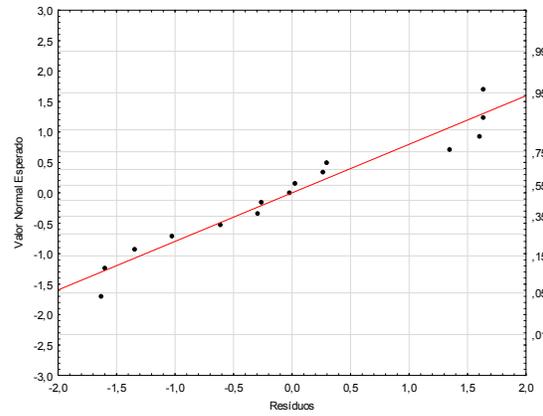
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.27 – Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Epp: (a) Gráfico de resíduos *versus* valores preditos; (b) Gráfico de resíduos *versus* valores observados; (c) Gráfico de resíduos padronizados *versus* valores observados; (d) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

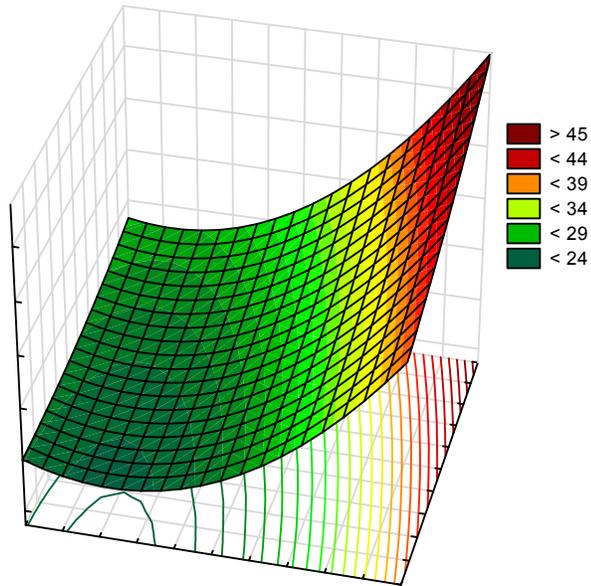
4.9.2.4 – Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta Epp

A temperatura de trabalho e a concentração de amido de mandioca (agente carreador) exerceram efeito estatisticamente significativo na eficiência da produção de corante em pó, conforme discutido anteriormente.

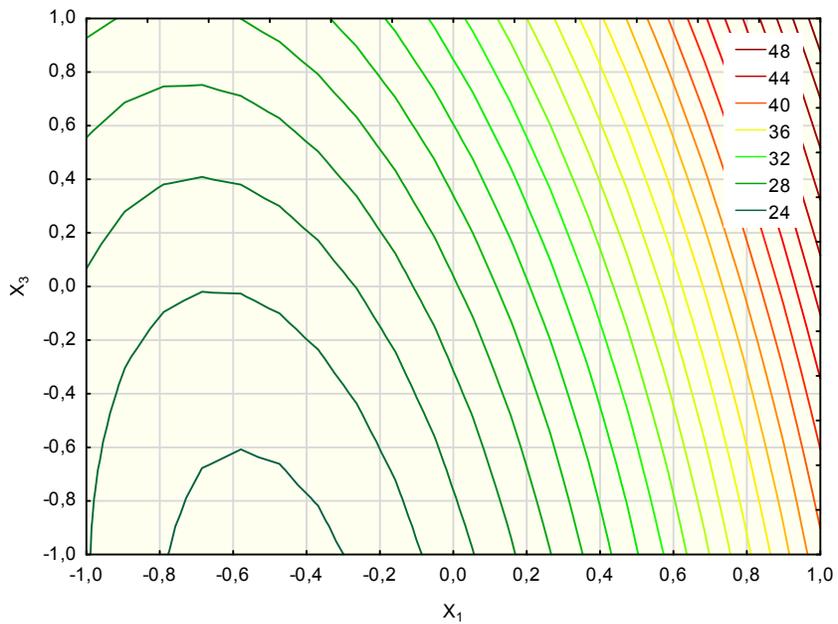
Para melhor visualização desses efeitos, construiu-se a superfície de resposta e as correspondentes curvas de nível, em função das variáveis codificadas, utilizando-se o aplicativo *Statistica* 13.1 indicadas na Figura 4.28(a) e 4.28(b), que representam respectivamente a superfície de resposta e as curvas de nível para a resposta Epp em função de X_1 (temperatura) e X_3 (concentração de amido), mantendo-se X_2 (pressão de atomização) fixa no ponto estacionário ($X_2 = 0$).

Avaliando-se as superfícies de respostas e as curvas de nível para Epp nota-se que o aumento dos níveis de X_1 e de X_3 favorecem o aumento da produção de corante em pó.

Nas Figuras 4.28(a) e 4.28(b) observa-se que a partir do nível codificado zero de X_3 (concentração de amido igual a 15%) até $X_3 = +1$ (concentração de amido igual a 30%) e para níveis codificados de X_1 (temperatura) acima de 0,8 ($> 78^\circ\text{C}$), são obtidos os maiores valores de Epp (maiores que 40%), o que é desejável.



(a)



(b)

Figura 4.28 – (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de nível para Epp (eficiência de produção de pó em porcentagem) de X_3 (concentração de agente carreador) versus X_1 (temperatura do ar de entrada) para $X_2 = 0$ (pressão de atomização no ponto central)

4.9.3 – Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta AzG (concentração de azul de genipina no corante final em pó, mg/L):

4.9.3.1 – Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão

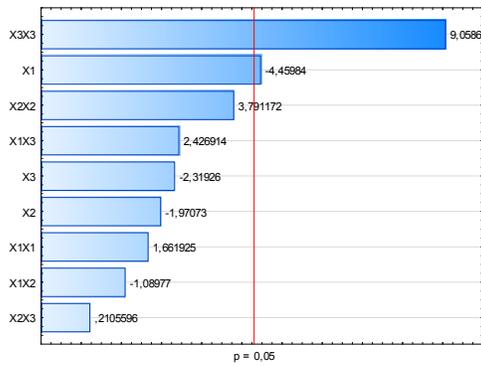
Os efeitos das variáveis de entrada sobre a variável de resposta AzG e os coeficientes da análise de regressão são apresentados na Tabela 4.22. Verifica-se que somente a variável codificada X_1 e o termo quadrático X_3^2 influenciam significativamente a resposta AzG, conforme os critérios já discutidos nos itens anteriores. Observa-se também que o aumento do nível inferior para o superior de X_1 , propicia um decréscimo no valor da variável de resposta, ou seja, ao passarmos a temperatura de trabalho (X_1) dos seus níveis inferiores para os superiores, a concentração final do corante azul de genipina diminui, em média, aproximadamente 6,6%, constituindo-se em um efeito negativo e indesejável para AzG.

Tabela 4.22 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para AzG

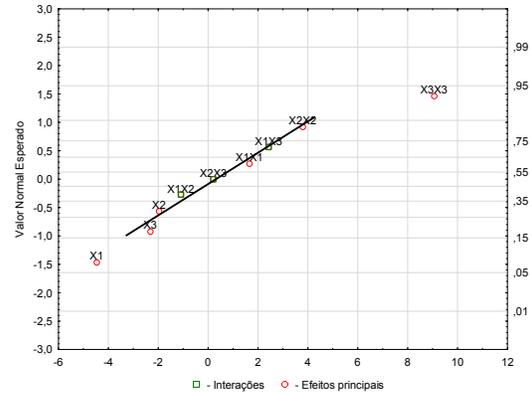
Fator	Efeito	Erro-padrão	Coefficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	24,309*	0,604	34,841*	1,208
X_1	-6,597*	1,479	-3,298*	0,740
X_1^2	1,809	1,089	-1,809	1,089
X_2	-2,915	1,479	-1,457	0,740
X_2^2	4,127	1,089	-4,127	1,089
X_3	-3,430	1,479	-1,715	0,740
X_3^2	9,861*	1,089	-9,861*	1,089
X_1X_2	-2,280	2,092	-1,140	1,046
X_1X_3	5,077	2,092	2,538	1,046
X_2X_3	0,440	2,092	0,220	1,046

* significativo para $\alpha = 0,05$

O gráfico de Pareto e o gráfico de probabilidade normal indicados respectivamente na Figura 4.29(a) e 4.29(b), confirmam que somente as variáveis X_1 e X_3^2 são estatisticamente significativas para AzG.



(a)



(b)

Figura 4.29 – (a) Diagrama de Pareto; (b) Probabilidade normal dos efeitos padronizados para AzG

Observa-se na tabela de análise de variância (Tabela 4.23) que, com base na estatística de Fisher-Snedecor (valor de F) e no nível descritivo (valor de p), efetivamente as variáveis X_1 e X_3^2 são as únicas estatisticamente significativas para AzG, considerando o nível de significância adotado ($\alpha < 0,05$).

O valor de p para o teste de falta de ajuste indicado na Tabela 4.23, sugere que para o modelo polinomial de segunda ordem proposto (Item 4.1.3.2 - Equação 4.5) não há evidência de falta de ajuste, já que o valor de F calculado ($F_{0,05;3;2} = 13,1781$) é menor que o valor de F tabelado ($F_{0,05;3;2} = 19,16$) e que o valor de p correspondente não é significativo ($p > 0,05$) para a confiança de 95%.

O valor do coeficiente de determinação $R^2 = 0,7558$ indica que cerca de 76% das variabilidades experimentais é explicada pela equação de regressão proposta. Devido a razoável proporção da variância explicada para a resposta AzG, o modelo dado pela Equação 4.10, pode ser considerado adequado para a descrição do processo e pode então prever com segurança as variações na produção do corante azul de genipina em pó, obtido em leite de jorro.

Tabela 4.23 – Análise de variância (ANOVA) para AzG

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
X ₁	87,0303	1	87,0303	19,8902	0,0468
X ₁ ²	12,0852	1	12,0852	2,7620	0,2384
X ₂	16,9936	1	16,9936	3,8838	0,1875
X ₂ ²	62,8896	1	62,8896	14,3730	0,0631
X ₃	23,5358	1	23,5358	5,3790	0,1462
X ₃ ²	359,0544	1	359,0544	82,0594	0,0120
X ₁ X ₂	5,1964	1	5,1964	1,1876	0,3896
X ₁ X ₃	25,7715	1	25,7715	5,8899	0,1360
X ₂ X ₃	0,1940	1	0,1940	0,0443	0,8527
Falta de Ajuste	172,9837	3	57,6612	13,1781	0,0714
Erro Puro	8,7511	2	4,3755		
Total	744,1056	14			

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística de Fisher-Snedecor; p: probabilidade de significância

4.9.3.2 – Análise de regressão: modelo matemático proposto para a resposta AzG

O resultado da análise de regressão múltipla e a indicação dos respectivos coeficientes das variáveis de entrada e suas combinações estão indicados na Tabela 4.22. Com base nos dados contidos nessa tabela é proposto o modelo matemático dado pela Equação 4.10, em termos das variáveis de entrada codificadas.

$$AzG = 34,841 - 3,298X_1 - 1,457X_2 - 1,715X_3 - 1,809X_1^2 - 4,127X_2^2 - 9,861X_3^2 - 1,14X_1X_2 + 2,538X_1X_3 + 0,22X_2X_3 \quad (4.10)$$

4.9.3.3 – Análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto para AzG

Com base nos valores dos resíduos (Tabela 4.24) e em sua análise, conclui-se que o modelo indicado na Equação 4.10 é adequado para representar as variabilidades experimentais em AzG, devido estar em concordância com os pressupostos estatísticos apropriados, descritos anteriormente, conforme a Figura 4.30(a), 4.30(b), 4.30(c) que trata da análise de resíduos e da Figura 4.30(d) que é um teste de normalidade dos resíduos. O resíduo padronizado para a resposta AzG é estimado pela Equação 4.12 de acordo com a tabela de análise de variância (Tabela 4.23).

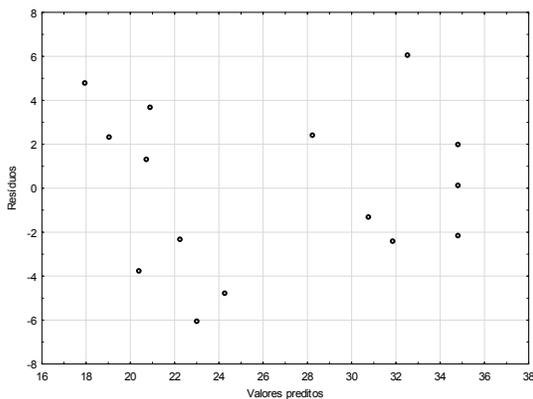
Tabela 4.24 – Valores observados, preditos, resíduo e resíduo padronizado para AzG

Observado	Predito	Resíduo	Resíduo padronizado
38,601	32,520	6,080	2,907
30,599	28,203	2,396	1,145
29,489	31,885	-2,396	-1,145
16,929	23,009	-6,080	-2,907
29,398	30,722	-1,324	-0,633
21,409	19,049	2,360	1,128
19,855	22,215	-2,360	-1,128
22,019	20,695	1,324	0,633
19,489	24,245	-4,756	-2,274
24,610	20,890	3,720	1,778
16,654	20,374	-3,720	-1,778
22,656	17,900	4,756	2,274
36,846	34,841	2,005	0,959
32,672	34,841	-2,169	-1,037
35,004	34,841	0,163	0,078

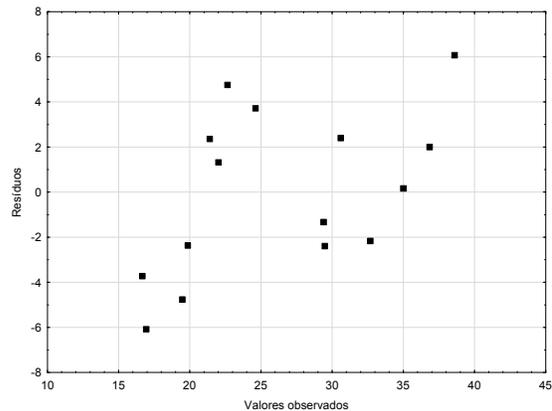
$$\text{Resíduo padronizado} = \frac{\text{Resíduo}}{\sqrt{MQE_p}} = \frac{\text{Resíduo}}{\sqrt{4,3755}} \quad (4.12)$$

Onde:

MQE_p : Média quadrática do erro puro (da ANOVA, Tabela 4.10)



(a)



(b)

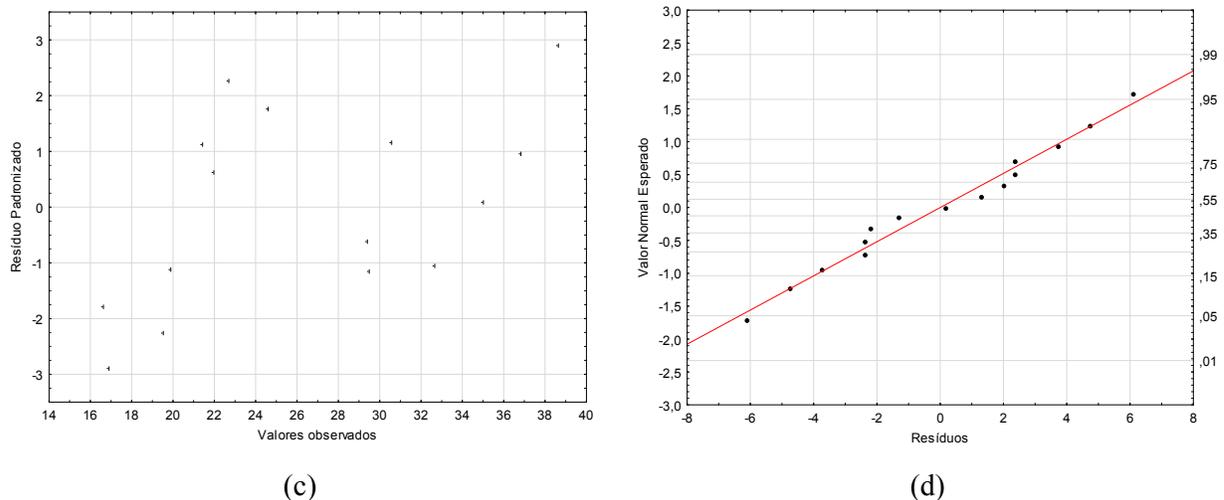


Figura 4.30 – Distribuição de resíduos e teste de normalidade para AgZ: (a) resíduos *versus* valores preditos; (b) resíduos *versus* valores observados; (c) resíduos padronizados *versus* valores observados; (d) probabilidade normal dos resíduos

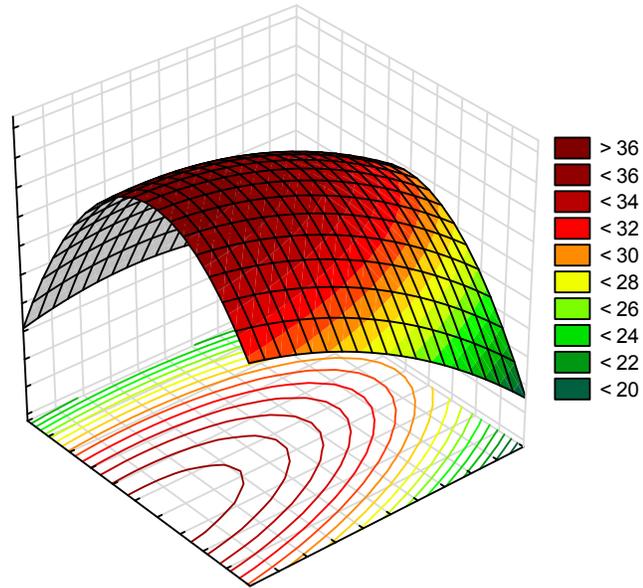
4.9.3.4 – Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta AzG

A temperatura de trabalho, isoladamente, e o quadrado da concentração de amido de mandioca (agente carreador) exerceram efeito estatisticamente significativo na concentração final de corante de jenipapo em pó, conforme discutido anteriormente.

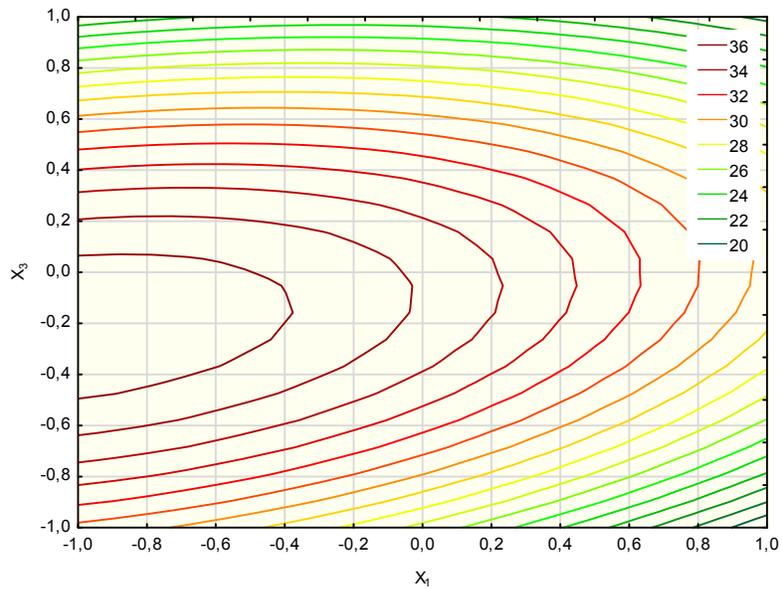
Para melhor visualização desses efeitos, construiu-se a superfície de resposta e as correspondentes curvas de nível, em função das variáveis codificadas, utilizando-se o aplicativo *Statistica* 13.1 indicadas na Figura 4.31(a) e 4.31(b), que representam respectivamente a superfície de resposta e as curvas de nível para a resposta AzG em função de X_1 (temperatura) e X_3 (concentração de amido), mantendo-se X_2 (pressão de atomização) fixa no ponto estacionário ($X_2 = 0$).

Avaliando-se as superfícies de respostas e as curvas de nível para AzG nota-se que os níveis mais baixos de X_1 e mantendo-se X_3 em torno do ponto central ($X_3 = 0$) favorecem o aumento da concentração de azul de genipina em pó (AzG).

Nas Figuras 4.31(a) e 4.31 (b) observa-se que a para a faixa de concentração de amido de mandioca codificada de X_3 (0, -0,4) que correspondem a concentração natural de amido variando de 15% a 21%, e, para níveis codificados de X_1 (temperatura) abaixo de -0,4 (< 66°C), são obtidos os maiores valores de AzG (maiores que 36%), o que é desejável.



(a)



(b)

Figura 4.31 – (a) Superfície de resposta; (b) Curvas de nível para AzG (concentração de azul de genipina, mg/L) de X_3 (concentração de agente carreador) versus X_1 (temperatura do ar de entrada) para $X_2 = 0$ (pressão de atomização no ponto central)

4.9.4 – Resumo da influência dos fatores sobre as respostas e interpretação física desses efeitos

Apresenta-se na Tabela 4.25 um resumo dos efeitos que as variáveis operacionais de entrada promovem nas variáveis de resposta, evidenciando se tais efeitos são desejáveis ou não para a qualidade e conservação do produto final.

Tabela 4.25 – Efeito dos fatores X_1 , X_2 e X_3 sobre as respostas X_{fbu} , Epp e AzG

Fatores	Variáveis de resposta		
	X_{fbu} (%)	Epp (%)	AzG (mg/L)
X_1 (Temperatura, °C)	Efeito negativo (desejável)	Efeito positivo (desejável)	Efeito negativo (indesejável)
X_2 (Pressão de atomização, psig)	Não significativo	Não significativo	Não significativo
X_3 (Concentração do agente carreador, %)	Efeito positivo (indesejável)	Efeito positivo (desejável)	Não significativo

Pelo exame da Tabela 4.25 nota-se que o aumento da temperatura torna a secagem mais eficiente, tornando a umidade mais baixa (efeito negativo e desejável). Isso se deve às altas taxas de transferência de calor, que propiciam a força motriz necessária e suficiente para que se estabeleçam diferenças positivas de pressão parcial de vapor d'água entre a umidade contida na superfície do material e a umidade do ar que o envolve, o que torna possível altas taxas de transferência de massa, conforme preconizam os textos clássicos sobre secagem de sólidos (SHERWOOD, 1929a; SHERWOOD, 1929b; DASCALESCU, 1969; NONHEBEL e MOSS, 1971; KEEY, 1972; KNEULE, 1976; KEEY, 1978; STUMILO e KUDRA, 1986; MUJUMDAR, 1987; KEEY, 1992).

Assim, o aumento da temperatura de secagem promoveu significativamente o decréscimo da umidade final do produto em pó e, em princípio, foi o que provavelmente influenciou no efeito positivo sobre a eficiência da produção de pó (Epp). Em seu trabalho sobre secagem de polpa de frutas modificadas em leito de jorro, Souza (2009), também verificou que o uso das maiores temperaturas aumentava a eficiência de produção de pó. A mesma conclusão foi observada por Butzge, Godoi e Rocha (2014) ao secarem uma mistura de colágeno hidrolisado e polpa de uva em leito de jorro e também por Costa et al. (2015) na obtenção de açaí em pó em leito de jorro.

Não foram observadas mudanças estatisticamente significativas nas variáveis de resposta em função das modificações propositais na variável de entrada pressão de atomização, dentro do domínio experimental praticado neste trabalho. Resultado similar foi encontrado por Costa (2015) no estudo dos possíveis efeitos da pressão de atomização de pastas de açaí sobre a umidade e a eficiência de produção de açaí em pó em leito de jorro.

Constatou inicialmente, num estudo de triagem de variáveis, que para a faixa de 5 a 10 psig não havia efeito significativo na produção de pó e apenas um leve aumento na umidade do produto, indesejável, sendo então essa variável de entrada mantida constante nos experimentos subsequentes.

Foi observado neste trabalho que o aumento da temperatura promove um efeito negativo e indesejável na concentração do corante azul de genipina. Esse comportamento já era esperado devido à instabilidade térmica comumente observada nos corantes naturais, que, em geral, ao serem submetidos a processos com temperaturas acima da ambiente, principalmente em presença de luz e oxigênio (condições oxidativas) têm suas moléculas modificadas propiciando a absorção de luz em outros comprimentos de onda e conseqüentemente reduzindo a concentração do princípio corante e mudando sua cor.

Foi observado um decréscimo de 6,597 mg/L de pigmento azul de genipina (AzG) com o aumento da temperatura de 60 para 80°C (Efeito da variável codificada X_1 – Tabela 4.22), que equivale a um descenso de 10,5% da concentração inicial do pigmento na amostra (62,898 mg/L). Esse resultado está de acordo com o estudo da estabilidade térmica do pigmento, que a 80°C sofreu um decréscimo de 7% em relação a mesma concentração inicial de pigmento, conforme os dados da Tabela 4.34. Considerando-se ainda que o iluminamento durante os experimentos no leito de jorro era equivalente a 7400 lux, observou-se que nessas condições o ensaio de fotodegradação do pigmento indicou haver um decréscimo de aproximadamente 18% na concentração do pigmento. Tomando a média entre a foto e termodegradação, encontra-se 12,5% de perda de concentração de azul de genipina, valor que, embora para condições estáticas e num tempo maior de exposição, pode ser considerado de acordo com os 10,5% determinado no leito de jorro.

Bentes (2010) constatou uma mudança substancial de cor e de concentração do pigmento azul de genipina em amostras de extratos corantes de jenipapo, nas temperaturas 30 e 40°C com o tempo de exposição, em presença de oxigênio, após um breve período de síntese do pigmento e conseqüente escurecimento. O mesmo foi observado por Renhe et al. (2009), no estudo da estabilidade térmica do corante azul de jenipapo, constataram inicialmente um aumento na coloração do pigmento, tendendo ao azul escuro e ao preto, e um posterior decréscimo em sua cor e concentração, em concordância com o trabalho pioneiro de Penalber et al. (1996) sobre a extração, estabilidade e aplicações tecnológicas do corante de jenipapo verde.

A variação da concentração e da cor de corantes naturais também foi observada por Sousa (2015) e por Chisté, Lopes e Faria (2010) ao estudarem a degradação térmica de extrato

corante de pitaya vermelha (betacianina) e de extratos antociânicos da casca de mangostão, respectivamente. Faria e Rocha (2000) verificaram um efetivo decréscimo na concentração do corante bixina em sementes de urucum, com o aumento da temperatura de secagem em secador de leito fixo.

Com relação ao efeito da adição de agente carreador no extrato corante, para a obtenção da pasta, verificou-se experimentalmente que o uso do amido de mandioca auxilia na formação do corante em pó, contribuindo dessa forma para o aumento do rendimento do processo, expresso como Epp, principalmente em combinação com as mais altas temperaturas. Tonon (2009) e Tonon, Brabet e Hubinger (2008) também constataram esse comportamento na obtenção de açaí em pó, em *spray dryer*, assim como Costa (2015) e Costa et al. (2015) concluíram o mesmo na obtenção de açaí em leito de jorro.

Conforme os dados da Tabela 4.15 (matriz de experimentos), a umidade final do corante de jenipapo em pó variou desde 8,09% até 21,19%, em base úmida. Os melhores resultados para a umidade final do corante foram obtidos para temperatura de 80°C, associada ao menor e ao valor médio da concentração de amido de mandioca, obtendo-se dessa maneira, umidades finais do corante na faixa de 8% a 9%, em base úmida, considerados adequados em termos da qualidade do produto e relativamente seguro para sua armazenagem. Quando os experimentos são realizados com alta percentagem de amido, mesmo com a maior temperatura, a umidade final do corante 17,56%, passa a ser considerada não segura para sua conservação.

O aumento da concentração de amido tem influência positiva na eficiência de produção de pó, em conjunto com a maior temperatura, propicia a obtenção do maior valor de Epp, igual a 48,70%. Como era de se esperar, a concentração de amido contribui efetivamente para a produção de pó, já que constitui-se numa adição de material particulado ao extrato corante. Com relação à influência na concentração de azul de genipina, o efeito não significativo também era esperado, já que o amido não possui em sua composição qualquer substância que possa incrementar, direta ou indiretamente, o teor de azul de genipina no produto final.

4.9.5 – Otimização utilizando a função desejabilidade

A otimização simultânea das três respostas estudadas foi realizada por meio da função desejabilidade global (Derringer e Suich, 1980), sendo utilizada uma grade de 50 pontos para cada uma das três variáveis operacionais de entrada. Os valores dos expoentes “s” e “t” foram ambos iguais a 1 para o teor de umidade final, ambos iguais a 5 para a eficiência de produção

de pó e ambos iguais a 10 para a concentração final de azul de genipina. Os valores dos expoentes "s" e "t" determinam a importância da função para encontrar o valor desejado, sendo que para $s = t = 1$, a função desejabilidade aumenta linearmente com os valores medianos desejados para a resposta; para $s < 1$ e $t < 1$, a função torna-se convexa; e para $s > 1$ e $t > 1$, a função mostra-se côncava.

Na Tabela 4.26 constam os valores obtidos experimentalmente para as variáveis de resposta estudadas e a respectiva atribuição, visando minimizar a umidade final do corante de jenipapo e maximizar a concentração de azul de genipina e a eficiência de produção de pó.

Tabela 4.26 – Valores atribuídos à função desejabilidade global

Valores observados	Variáveis de resposta e atribuição		
	Xf _{bu} (%)	Epp (%)	AzG (mg/L)
Baixo	8,09 (1)	25,02 (0)	16,654 (0)
Médio	14,89 (0)	36,86 (0)	27,627 (0)
Alto	21,69 (0)	48,70 (1)	38,601 (1)

(0) valor indesejável; (1) valor desejável

A Tabela 4.27 exprime uma escala de classificação para a função desejabilidade global (D) com base na estimativa padrão para D e também uma análise crítica da qualidade comercial do produto estudado, conforme Lazic (2004).

Tabela 4.27 – Escala de desejabilidade segundo Lazic (2004)

Estimativa padrão	Desejabilidade	Qualidade do produto
1,00	Excelente	O máximo em satisfação ou da qualidade. Melhoria para além deste ponto não teria valor apreciável
1,00 – 0,80	Muito boa	Aceitável e excelente. Representam qualidade incomum, ou o desempenho, bem além de qualquer coisa comercialmente disponível
0,80 – 0,63	Boa	Aceitável e bom. Representa uma melhoria em relação a melhor qualidade comercial, tendo este último o valor 0,63
0,63 – 0,37	Satisfatória	Aceitável, mas pobre. A qualidade é aceitável para os limites de especificação, mas a melhoria é desejável
0,37 – 0,20	Ruim	Inaceitável. Materiais desta qualidade levariam ao fracasso do projeto
0,20 – 0,00	Muito ruim	Completamente inaceitável

A Figura 4.32 ilustra os perfis da função desejabilidade global, onde se observa que essa função cumpre satisfatoriamente as características estabelecidas, pois apresenta o valor de D igual a 0,962 (desejabilidade global), estimativa considerada muito boa, conforme Lazic (2004) - Tabela 4.27. Dessa forma, a função desejabilidade especifica as condições operacionais que permitem a otimização do processo de obtenção do corante e jenipapo em pó em leito de jorro, especificando os valores das variáveis operacionais de entrada que otimizam as respostas simultaneamente. Portanto, de acordo com a Tabela 4.28, construída com base na Figura 4.32, são dadas as condições ótimas para a obtenção do corante em pó de jenipapo.

Assim, a condição ótima para a obtenção do corante de jenipapo em pó em leito de jorro foi alcançada para $X_1 = 0,96$; $X_2 = -0,20$ e $X_3 = -0,08$, ou seja, originalmente temperatura do ar de secagem de $79,6^\circ\text{C}$ (valor prático 80°C), pressão de atomização igual a 14 psig (96,53 kPa manométrica) e concentração de azul de genipina 13,8 mg/L (valor prático 14 mg/L), obtendo-se nessas condições os valores das respostas: 8,08% base úmida, 42,36% e 30,21 mg/L de umidade final do corante, eficiência de produção de pó e concentração de azul de genipina, respectivamente. Esses valores estão de acordo com o que foi observado na análise das superfícies de resposta e curvas e nível para as variáveis de resposta $X_{f_{bu}}$, Epp e AzG.

As Equações 4.13, 4.14 e 4.15 convergem os valores das variáveis de entrada codificadas em valores das variáveis de entrada originais e vice-versa, com base nas referências específicas da área de metodologia de superfícies de resposta (BOX e DRAPER, 1987; KHURI e CORNELL, 1996; MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2009).

$$X_1 = \frac{T - 70}{10} \quad (4.13)$$

$$X_2 = \frac{P - 15}{5} \quad (4.14)$$

$$X_3 = \frac{C - 15}{15} \quad (4.15)$$

Tabela 4.28 – Otimização das respostas utilizando a função desejabilidade

Variável de entrada codificada	Valor otimizado	Variável de entrada natural	Valor otimizado	Variável de resposta	Valor otimizado
X_1	0,96	T ($^\circ\text{C}$)	79,6	$X_{f_{bu}}$ (%)	8,08
X_2	-0,20	P (psig)	14,0	Epp (%)	42,36
X_3	-0,08	C (%)	13,8	AzG (mg/L)	30,21

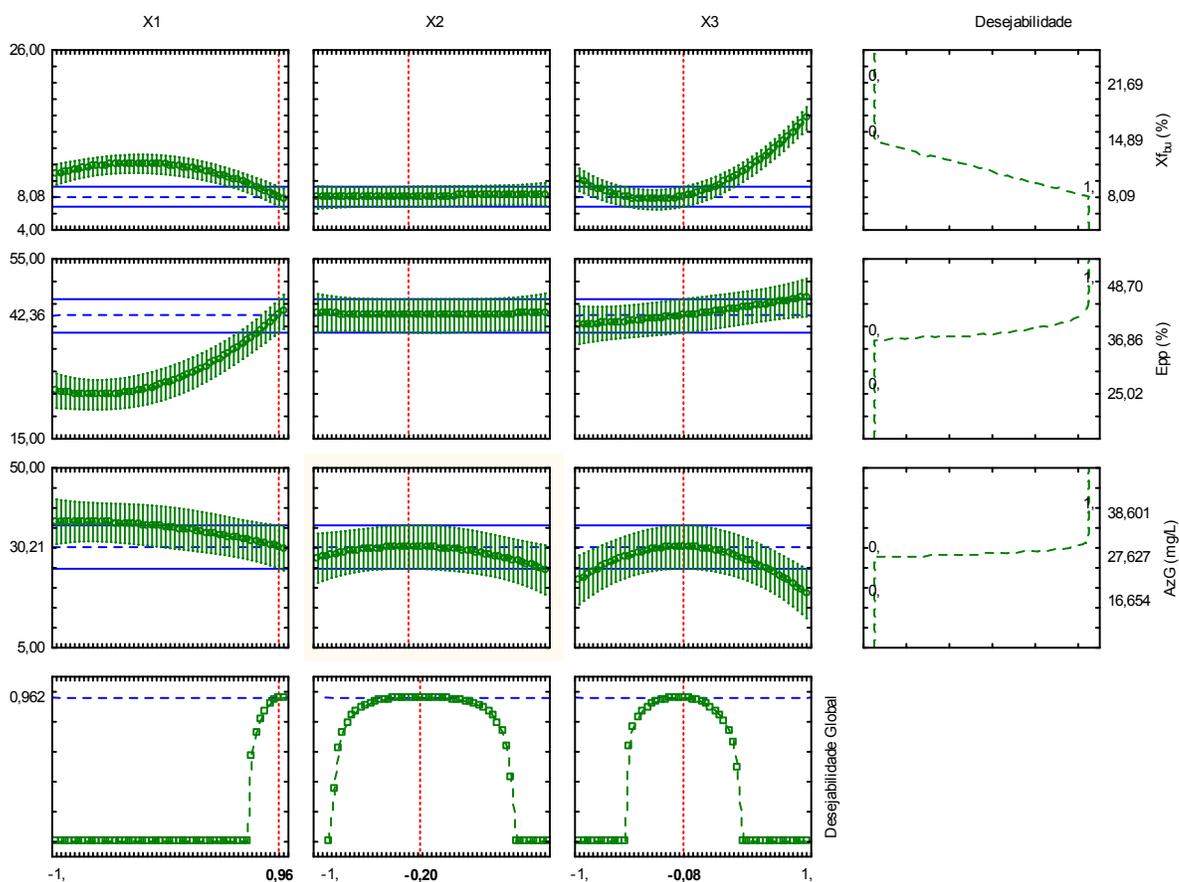


Figura 4.32 – Gráfico da função desejabilidade para as respostas teor de umidade final, eficiência de produção de pó e concentração de corante azul de genipina

4.10 – ESTABILIDADE À LUZ E TEMPERATURA DO EXTRATO CORANTE DE JENIPAPO

A amostra do extrato corante de jenipapo utilizada na avaliação da estabilidade, obtida no processo de extração por solvente, sua concentração inicial, em massa/volume (mg/L) de pigmento azul de genipina foi considerada como a inicial, ou seja, para $t = 0$.

As características das câmaras utilizadas nos ensaios de estabilidade à luz e à temperatura constam na Tabela 4.29, na qual estão indicadas as potência das lâmpadas, o correspondente iluminamento medido experimentalmente, a intensidade luminosa estimada (Equação 3.14) e a temperatura média de cada câmara durante o período dos ensaios.

Tabela 4.29 – Características das câmaras de estabilidade

Potência (W)	Iluminamento (lux)	Intensidade luminosa (cd)	Temperatura média (°C)
15	3900	87,75	34
25	5600	126,00	35
30	7400	166,50	36

4.10.1 Estabilidade à luz

Na Tabela 4.30 apresenta-se os dados experimentais relativos à estabilidade do extrato corante à luz, emitidas por lâmpadas fluorescentes de 15, 25 e 30 W, em termos das médias da absorvância e respectiva concentração do pigmento de azul de genipina, onde se verifica a redução da concentração do pigmento nas amostras no período de 27 dias, na presença de oxigênio.

Tabela 4.30 – Absorvâncias e respectivas concentrações de pigmento azul em função do iluminamento incidente

Tempo (dias)	Potência e iluminamento das lâmpadas fluorescentes					
	15 W 3900 lux		25 W 5600 lux		30 W 7400 lux	
	Absorvância (adim.)	Concentração (mg/L)	Absorvância (adim.)	Concentração (mg/L)	Absorvância (adim.)	Concentração (mg/L)
0	0,675	62,898	0,675	62,898	0,675	62,898
1	0,745	69,384	0,713	66,419	0,868	80,779
3	0,838	78,000	0,822	76,518	0,980	91,156
5	0,993	92,360	0,919	85,504	1,073	99,772
6	1,051	97,734	1,041	96,807	1,085	100,884
7	1,032	95,974	1,032	95,974	1,097	101,996
8	1,048	97,456	1,036	96,344	1,110	103,200
9	1,049	97,549	1,028	95,603	1,096	101,903
13	1,042	96,900	1,020	94,862	1,089	101,254
14	1,065	99,031	1,016	94,491	1,077	100,143
16	1,064	98,938	0,978	90,971	0,942	87,635
19	1,018	94,676	0,921	85,690	0,856	79,668
20	0,989	91,990	0,909	84,578	0,765	71,237
21	0,943	87,728	0,884	82,262	0,709	66,048
23	0,854	79,482	0,806	75,035	0,656	61,138
25	0,743	69,198	0,721	67,160	0,608	56,691
26	0,697	64,937	0,678	63,176	0,598	55,765
27	0,638	59,470	0,642	59,841	0,553	51,595

A comparação das concentrações médias do pigmento por meio do teste de Tukey para $\alpha = 0,05$ mostrado na Tabela 4.31 após uma análise de variância dos dados, indica que o iluminamento influencia significativamente a concentração do pigmento azul de genipina, pois em sua grande maioria as concentrações (mg/L) são diferentes, devido ao efeito causado pela luz.

Tabela 4.31– Comparação das médias da concentração de pigmento azul (mg/L) sob influência do iluminamento, em função do tempo

Tempo (dias)	Iluminamento (lux)		
	3900	5600	7400
0	62,898 ± 0,011 ^a	62,898 ± 0,011 ^a	62,898 ± 0,011 ^a
1	69,384 ± 0,009 ^b	66,419 ± 0,018 ^c	80,779 ± 0,012 ^a
3	78,000 ± 0,012 ^b	76,518 ± 0,014 ^c	91,156 ± 0,006 ^a
5	92,360 ± 0,018 ^b	85,504 ± 0,021 ^c	99,772 ± 0,017 ^a
6	97,734 ± 0,014 ^b	96,807 ± 0,005 ^b	100,884 ± 0,020 ^a
7	95,974 ± 0,022 ^b	95,974 ± 0,008 ^b	101,996 ± 0,011 ^a
8	97,456 ± 0,002 ^b	96,344 ± 0,011 ^c	103,200 ± 0,021 ^a
9	97,549 ± 0,021 ^b	95,603 ± 0,012 ^c	101,903 ± 0,002 ^a
13	96,900 ± 0,015 ^b	94,862 ± 0,017 ^c	101,254 ± 0,013 ^a
14	99,031 ± 0,008 ^a	94,491 ± 0,006 ^b	100,143 ± 0,018 ^a
16	98,938 ± 0,004 ^a	90,971 ± 0,004 ^b	87,635 ± 0,003 ^c
19	94,676 ± 0,009 ^a	85,690 ± 0,012 ^b	79,668 ± 0,020 ^c
20	91,990 ± 0,001 ^a	84,578 ± 0,022 ^b	71,237 ± 0,018 ^c
21	87,728 ± 0,013 ^a	82,262 ± 0,006 ^b	66,048 ± 0,014 ^c
23	79,482 ± 0,009 ^a	75,035 ± 0,016 ^b	61,138 ± 0,008 ^c
25	69,198 ± 0,005 ^a	67,160 ± 0,007 ^b	56,691 ± 0,013 ^c
26	64,937 ± 0,017 ^a	63,176 ± 0,021 ^b	55,765 ± 0,011 ^c
27	59,470 ± 0,022 ^a	59,841 ± 0,008 ^a	51,595 ± 0,005 ^b

Médias seguidas de letras iguais em uma mesma linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$)

Com base nos dados da Tabela 4.30 construiu-se os perfis de concentração do pigmento azul de genipina contido no extrato corante de jenipapo, que constam na Figura 4.33, na qual constata-se claramente a mudança no comportamento desses perfis, em função do iluminamento.

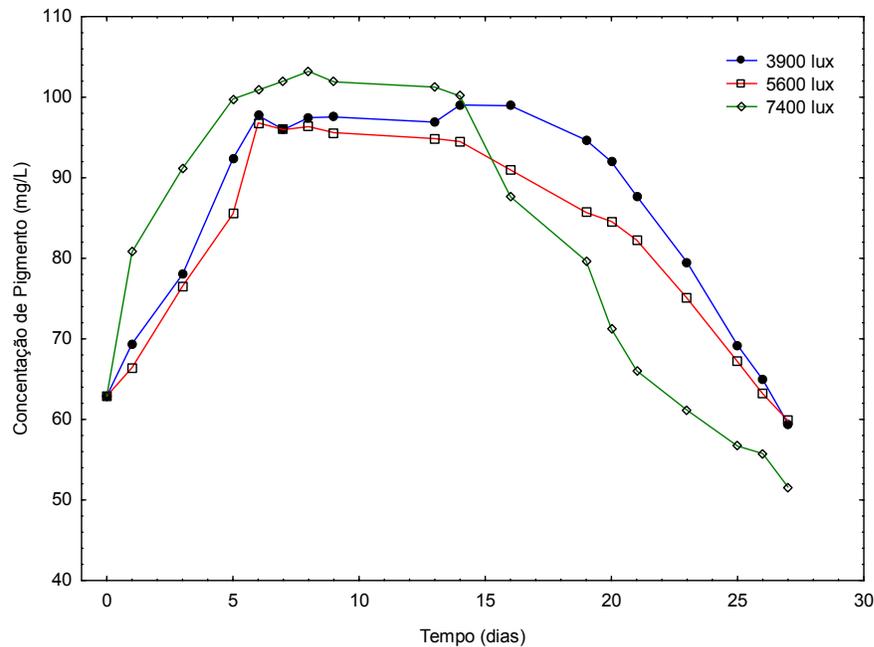


Figura 4.33 – Concentração de pigmento azul *versus* tempo, em função do iluminamento da amostra na presença de oxigênio

Observa-se na Figura 4.33 que para todos os iluminamentos há uma acentuada elevação da concentração de pigmento azul até o 6º dia após o início do experimento, seguida de uma fase de estabilização até aproximadamente o 13º dia, e a partir daí começa a fotodegradação do pigmento.

Para o iluminamento de 7400 lux (lâmpada de 30 W) tanto a síntese como a fotodegradação do pigmento é mais acentuada do que nas demais condições, e reduz cerca de 18% a concentração de azul de genipina da amostra inicial.

Comportamento similar foi observado por Bentes (2010) no estudo da estabilidade à luz de soluções aquosas de azul de genipina, utilizando lâmpadas fluorescentes de 15, 30 e 60 W. Segundo suas observações, a síntese de pigmento após a extração pode ser devido à presença de genipina remanescente e fontes de aminas primárias (aminoácidos livres e proteínas) presentes nas amostras. Essa possibilidade foi descartada por meio de análises de acompanhamento do teor de genipina residual nos extratos realizada por Bentes (2010).

Dessa forma, a análise dos resultados indica que a perda de concentração de pigmento azul deve-se ao fato da taxa de fotodegradação superar a taxa de síntese do pigmento, proporcionando assim a redução de sua concentração. Entretanto, pelo comportamento anômalo do pigmento em elevar sua concentração sob efeito da luz, ao contrário do que acontece com a maioria dos corantes naturais, Paik et al. (2001), em seu estudo sobre a

estabilidade do pigmento azul em diversas intensidades luminosas, concluíram que o mesmo pode ser considerado estável à luz.

4.10.2 Estabilidade à temperatura

A Tabela 4.32 mostra dados experimentais relativos à estabilidade térmica do extrato corante de jenipapo contendo o pigmento azul de genipina, nas temperaturas de 60, 70 e 80°C, em termos da redução da concentração do pigmento sofrida pelas amostras medidas diariamente no período de 10 dias, na ausência de luz e presença de oxigênio.

Tabela 4.32 – Absorvâncias e respectivas concentrações de pigmento azul em função da temperatura (valores médios)

Tempo (dias)	Temperaturas					
	60°C		70°C		80°C	
	Absorvância (adim.)	Concentração (mg/L)	Absorvância (adim.)	Concentração (mg/L)	Absorvância (adim.)	Concentração (mg/L)
0	0,675	62,90	0,675	62,90	0,675	62,90
1	0,875	81,43	0,889	82,72	0,887	82,54
2	0,972	90,41	0,973	90,51	0,964	89,67
3	1,084	100,79	1,094	101,72	0,951	88,47
4	1,099	102,18	1,096	101,90	0,945	87,91
5	1,054	98,01	1,089	101,25	0,909	84,58
6	1,049	97,55	1,008	93,75	0,805	74,94
7	1,006	93,56	1,002	93,19	0,754	70,22
8	0,972	90,41	0,963	89,58	0,678	63,18
9	0,904	84,11	0,845	78,65	0,635	59,19
10	0,855	79,57	0,736	68,55	0,628	58,54

A comparação das concentrações médias do pigmento por meio do teste de Tukey ao nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$) mostrada na Tabela 4.33, indica que todas as temperaturas testadas têm efeito estatisticamente significativo sobre a concentração do pigmento azul (mg/L), pois as médias são diferentes em sua grande maioria, principalmente a 80°C, devido ao efeito de degradação térmica.

Tabela 4.33 – Comparação de médias da concentração de pigmento azul (mg/L) sob influência da temperatura, em função do tempo

Tempo (dias)	Temperatura (°C)		
	60	70	80
0	62,90 ± 0,011 ^a	62,90 ± 0,011 ^a	62,90 ± 0,011 ^a
1	81,43 ± 0,013 ^a	82,72 ± 0,008 ^a	82,54 ± 0,016 ^a
2	90,41 ± 0,002 ^a	90,51 ± 0,014 ^a	89,67 ± 0,008 ^a
3	100,79 ± 0,018 ^a	101,72 ± 0,006 ^a	88,47 ± 0,011 ^b
4	102,18 ± 0,012 ^a	101,90 ± 0,008 ^a	87,91 ± 0,007 ^b
5	98,01 ± 0,008 ^b	101,25 ± 0,005 ^a	84,58 ± 0,011 ^c
6	97,55 ± 0,012 ^a	93,75 ± 0,012 ^b	74,94 ± 0,015 ^c
7	93,56 ± 0,017 ^a	93,19 ± 0,013 ^a	70,22 ± 0,005 ^b
8	90,41 ± 0,011 ^a	89,58 ± 0,017 ^a	63,18 ± 0,011 ^b
9	84,11 ± 0,022 ^a	78,65 ± 0,013 ^b	59,19 ± 0,012 ^c
10	79,57 ± 0,014 ^a	68,55 ± 0,009 ^b	58,54 ± 0,006 ^c

Médias seguidas de letras iguais em uma mesma linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$)

Com base nos dados da Tabela 4.32 construiu-se os perfis de concentração do pigmento azul de genipina contido no extrato corante de jenipapo, que constam na Figura 4.34, na qual fica evidente a mudança no comportamento desses perfis, em função da temperatura.

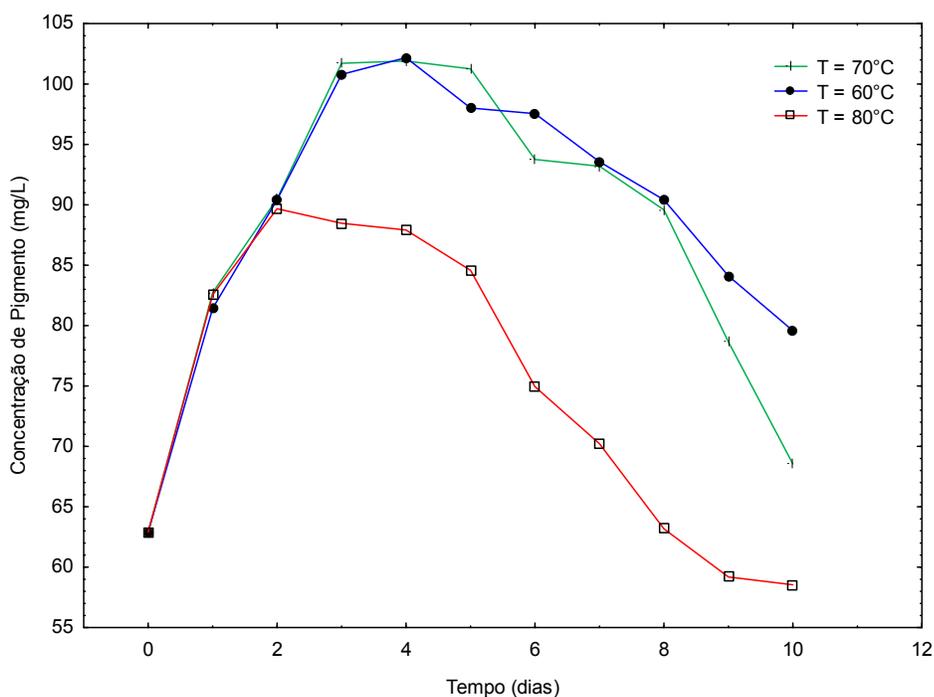


Figura 4.34 – Concentração de pigmento azul *versus* tempo em função da temperatura, na presença de oxigênio e ausência de luz

Nota-se pelo exame da Figura 4.34 o mesmo padrão observado no estudo da estabilidade à luz, ou seja, uma síntese do pigmento nos primeiros dias de ensaio, um pequeno período de certa estabilidade e depois um declínio na concentração do pigmento, diretamente proporcional a temperatura. O mesmo comportamento das curvas representativas da concentração do pigmento azul de genipina com a temperatura também foi observado por Bentes (2010).

Observa-se que na temperatura de 80°C ocorre uma síntese menor do pigmento comparado às demais temperaturas, porém seu efeito de degradação é mais intenso e é somente nessa temperatura que a concentração final do pigmento azul é menor do que a inicial, chegando a uma redução de aproximadamente 7% em relação à concentração do pigmento em $t = 0$.

Paik et al. (2001) avaliaram a perda da concentração do pigmento azul de genipina para a faixa de 60 a 90°C em 10 horas de ensaio. Observaram que ao final, para a exposição do pigmento a 90°C, a amostra que mais degradou reduziu apenas 22% da concentração inicial, e que algumas amostras apresentaram concentração final de pigmento maior do que a inicial.

A Tabela 4.34 mostra o resumo dos resultados da foto e da termodegradação percentual do pigmento azul de genipina, a partir da concentração inicial e do ponto onde a concentração do pigmento atingiu o seu valor máximo.

Tabela 4.34 – Estabilidade à luz e à temperatura do corante azul de genipina

Concentração	Fotodegradação			Termodegradação		
	3900 lux	5600 lux	7400 lux	60°C	70°C	80°C
Inicial	5,45%	4,86%	17,97%	126,50%*	108,98%*	6,93%
Máxima	39,95%	38,19%	48,86%	22,13%	32,73%	34,72%

* aumento percentual da concentração final do pigmento em relação à concentração inicial

Verifica-se pelo exame dos dados da Tabela 4.34 que o efeito da luz é mais pronunciado do que o da temperatura na degradação do pigmento. Vê-se que o iluminamento sofrido pelas amostras da suspensão corante promoveu sempre a degradação do pigmento em todos os níveis de iluminamento, na faixa de 5 a 18% em relação a concentração inicial e na faixa de 40 a 49% em relação à concentração máxima, devido à síntese do pigmento.

No caso da estabilidade à temperatura, constata-se que a degradação foi menor, comparada com a luz, mesmo em relação à concentração máxima. Ocorre inclusive um aumento da concentração do pigmento a 60 e a 70°C em relação à concentração inicial, só

decaindo a 80°C. Esses resultados nos levam a concordar com as afirmações de Paik et al. (2001) sobre a boa estabilidade térmica do pigmento azul de genipina.

4.10.3 – Avaliação da cor

A avaliação da cor das amostras antes e ao final dos ensaios de estabilidade à luz e à temperatura, está resumida na Tabela 4.35, na qual os parâmetros de cor indicam a degradação experimentada pelas amostras do extrato corante ao serem submetidas ao efeito da luz com diferentes iluminamentos e da temperatura, em presença de oxigênio.

Tabela 4.35 – Parâmetros de cor (CIEL*a*b*) e aspectos visuais do extrato corante de jenipapo, antes e após os ensaios de estabilidade

Amostra inicial			
Parâmetros	Média ± DP	Coloração	Aspectos visuais
L*	+ 38,0 ± 2,66	Clara	Coloração azul marinho (Figura 4.35)
a*	- 1,7 ± 0,15	Verde	
b*	- 1,9 ± 0,20	Azul	
Amostra final			
Estabilidade a luz			
Parâmetros	Média ± DP	Coloração	Aspectos visuais
L*	+ 44,5 ± 3,05	Clara	Coloração cinza-claro, levemente esverdeada, de cor mais clara do que a amostra inicial (Figura 4.36)
a*	- 2,2 ± 1,13	Verde	
b*	+ 2,8 ± 1,17	Amarelo	
Estabilidade a temperatura			
Parâmetros	Média ± DP	Coloração	Aspectos visuais
L*	+ 58,7 ± 3,02	Escura	Coloração cinza-claro, levemente esverdeada, de cor mais escura do que a amostra final do teste com luz (Figura 4.37)
a*	- 4,5 ± 1,45	Verde	
b*	+ 3,3 ± 1,26	Amarelo	

DP: representa o desvio-padrão dos dados, em triplicata (n = 3)



Figura 4.35 – Tubos de ensaio no interior de uma câmara (a esquerda), contendo amostras do corante na diluição compatível às análises espectrofotométricas (translúcidas), a partir da solução corante recém extraída (a direita), para o início dos ensaios (t=0)



Figura 4.36 – Tubos de ensaio no interior de uma câmara, contendo amostras ao final dos ensaios de estabilidade à luz ($t = 27$ dias)

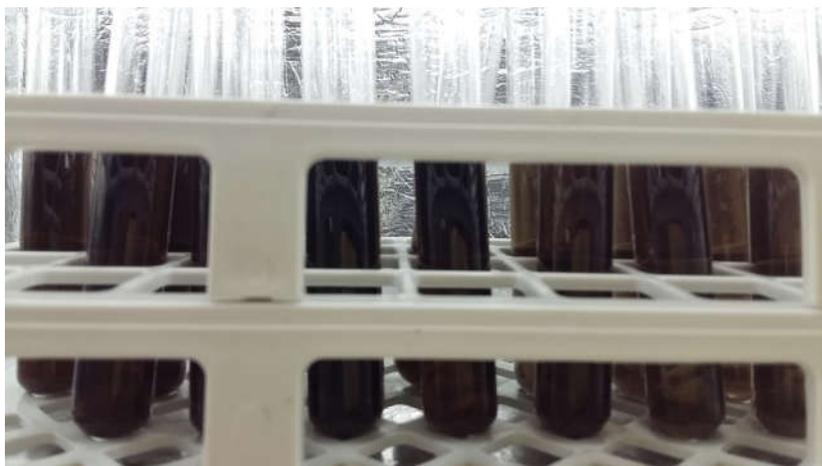


Figura 4.37 – Tubos de ensaio no interior de uma câmara, contendo amostras ao final dos ensaios de estabilidade à temperatura ($t = 10$ dias)

As Figuras 4.38 e 4.39 ilustram o aspecto geral das amostras corantes quando se encontravam nos períodos de maior síntese do pigmento e na zona de estabilidade, conforme os gráficos das Figuras 4.33 e 4.34. Observa-se que nos ensaios com luz (Figura 4.38) e também com temperatura (Figura 4.39), ocorre nitidamente uma mudança da coloração azul marinho para uma cor de tonalidade mais escura, quase preta.

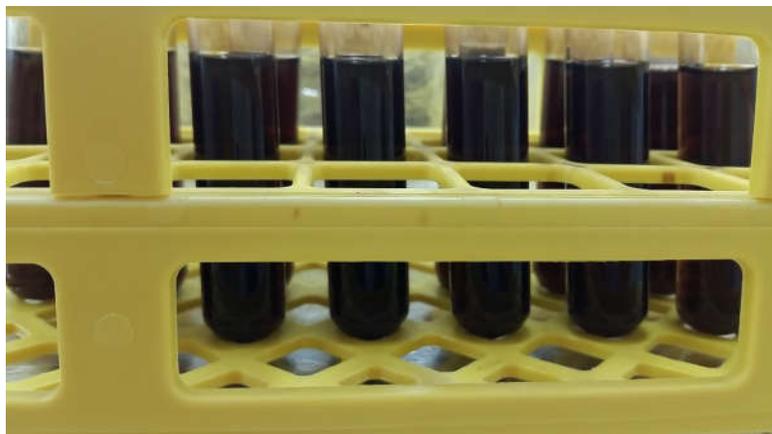


Figura 4.38 – Aspecto das amostras corantes na região de maior síntese do pigmento, nos testes de estabilidade à luz



Figura 4.39 – Aspecto das amostras corantes na região de maior síntese do pigmento, nos testes de estabilidade à temperatura

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

No domínio experimental das variáveis de processo deste trabalho, conclui-se que:

- A oxidação do endocarpo de frutos de jenipapo verdes, acelerada pela temperatura, produz um corante azul marinho não preexistente no fruto;
- Um corante azul marinho pode ser obtido por extração aquosa a partir do endocarpo de frutos de jenipapo verdes, em condições controladas de temperatura, pH e de oxigênio no meio reacional;
- É possível obter pigmento azul de genipina em pó em leite de jorro com maior eficiência de produção de pó, maior concentração de pigmento e com menores umidades, operando-se a 80°C, com pressão de atomização 14 psig e utilizando uma pasta com 14% de amido de mandioca em relação ao teor de sólidos da suspensão corante;
- A tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente da suspensão aquosa variam sensivelmente com o aumento da concentração de corante de jenipapo em pó e da temperatura, para a faixa de 5 a 15% de sólidos e temperaturas de 25 a 45°C. O comportamento reológico da suspensão corante de jenipapo pôde ser adequadamente descrito pelo modelo triparamétrico de Herschel-Bulkley;
- A concentração do pigmento azul de genipina apresenta instabilidade à luz e temperatura, sendo mais sensível às variações de intensidade luminosa em presença de oxigênio;
- Os resultados deste trabalho podem nortear aplicações do corante de jenipapo em processos de recobrimento de produtos agrícolas na cor azul, na encapsulação do corante por

atomização, na elaboração de cosméticos e fármacos ou na especificação de máquinas de fluxo para o transporte da suspensão corante.

5.2 SUGESTÕES

Para dar continuidade a este estudo, sugere-se:

- Construir isotermas de sorção para o pigmento azul de genipina em pó e estabelecer as condições seguras para sua armazenagem;
- Estudar uma maneira de manter a cor azul do pigmento, visando evitar ou minimizar sua síntese até cores escuras e/ou visualmente degradadas, ou seja, estabilizar a cor azul marinho.

REFERÊNCIAS

ABIAD, Associação Brasileira da Indústria de Alimentos para Fins Especiais e Congêneres. Disponível em:

<<http://www.administradores.com.br/noticias/negocios/mercado-saudavel-movimenta-us-364-bilhoes-por-ano-no-brasil/88148/>>. Acesso em: 10 de Mar. 2016.

ADEODATO, M. G. *Análise da fluidodinâmica de leito de jorro durante o recobrimento de partículas*. 2003. 179 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Referência bibliográfica de documentos eletrônicos Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 2 de abril de 2013.

AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. Moscow: Mir, 1982.

AKULICH, P.; REYES, A.; BUBNOVICH, V. Effect of peripheral gas jets on hydrodynamics and transfer phenomena of spouting beds. *Powder Technology*, v. 167, p. 141-148. 2006.

ALBDELRAZEK, I.D. Na analysis of thermo-chemical deposition in spouted beds. Ph.D.Thesis, University of Tennessee, Knoxville, 1969.

ANDERSEN, O.; ANDERSEN, V. U. *As frutas silvestres brasileiras*. 203p. Rio de Janeiro: Globo, 1988.

ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. Higienização na indústria de alimentos. São Paulo: Varela, 1996.

ASENJO, J.A.; MUNOZ, R.; PYLE, D.L. On the transitions from a fixed to a spouted bed. *Chemical Engineering Science*, vol. 32, p. 109 - 117. 1977.

ANVISA. *Portaria SVS/MS 540/97*, 1997.

Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/540_97.htm>. Acesso em Outubro de 2013.

ANVISA. *Legislação/Alimentos*. 2013.

Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos>>

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC International. (16th ed.). Gaitheersburg, 1997.

BABITHA. S.; SOCCOL, C. R.; PANDEY, A. Jackfruit Seed – a novel substrate for the

production of monascus pigments through solid-state fermentation. *Food Technology and Biotechnology*, v. 44, n.4, p. 465–471, 2006.

BARROS, R.C. *Jenipapeiro*. F. Flor, n.4, v.18, p.1-3, 1970.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 3 ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.

BARROZO, M.A.S; SANTOS, K.G.; CUNHA, F.G. Mechanical extraction of natural dye extract from *Bixa orellana* seeds in spouted bed. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 279-282, 2013.

BECHTOLD, T. MUSSAK, R. *Handbook of Natural Colorants*. Austria: Wiley, 2009.

BENTES, A. S. Avaliação do potencial de obtenção de pigmento azul a partir de frutos de jenipapo (*Genipa americana* L.) verdes. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Pará, Belém - PA, 2010.

BENTES, A. S.; SOUZA, H. A. L.; AMAYA-FARFAN, J.; LOPES, A. S.; FARIA, L. J. G. Influence of the composition of unripe genipap (*Genipa americana* L.) fruit on the formation of blue pigment. *Journal of Food Science and Technology*. v.52, n.6, p. 3919-3924, 2015.

BINGHAM, E. C. An Investigation of the Laws of Plastic Flow. *U.S. Bureau of Standards Bulletin*, v. 13, p. 309-353, 1916.

BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Jowitt et al. (ed), *Physical properties of foods*. p. 43. New York, USA: Applied Science, 1983.

BLAIR, G. W. S.; REINER, M. Also the *de Waele-Ostwald* law. *The Journal of Physical Chemistry*, v.65, p. 44-62, 1933.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, v.2, n.4, p. 445-476, 1960.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. *Empirical model-building and response surfaces*. New York: Wiley, 1987.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. 2. ed., New Jersey: Wiley, 2005.

BRAGA, R. *Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará*. 540p. Fortaleza: Departamento Nacional de Obras Contra as Secas, 1960.

BRAGA, M.B.; ROCHA, S.C.S. Spouted bed drying of milk-blackberry pulp: Analysis of powder production efficiency and powder characterization. *Drying Technology*, v.33, p.933-940, 2015.

BRUNELLO, G.; NINA, G. D.; NUNES, F.C.S.; NASCIMENTO, C.A.O. Minimum Air Requirement for Spouting Mixed Particles. International Symposium on Spouted Beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 52, p. 170 – 173. 1974.

BUTZGE, J. J.; GODOI, F. C.; ROCHA, S. C. S. Drying of hydrolyzed collagen with grape pulp in spouted bed: Influence of process variables on the powder production. In: Proceedings of 19th International Drying Symposium (IDS 2014). Lyon, France, August 24-27, 2014.

BUTZGE, J. Jr.; GODOI, F.C.; ROCHA, S.C.S. spouted bed drying efficiency of bovine hydrolyzed collagen. *Brazilian Journal Food Technology*. V.19, e2015010, 2016.

CARR, D. S.; HARRIS, B. L. Solutions for maintaining constant relative humidity. *Industrial and Engineering Chemistry*, sept. 1949.

CARVALHO, P. R. N. Potencialidade dos corantes naturais. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v. 1, n. 1. p. 244-245. Universidade Federal de Viçosa: 1992.

CARVALHO FILHO, A.P.; MARQUES, L.C.T. Seleção de espécies promissoras para as atividades de reflorestamento em função das características silviculturais. *Brasil florestal*, Brasília, n.10 v.37, p. 72-89, 1979.

CASSON, N. *A flow equation for pigment-oil suspensions of the printingink type, in rheology of disperses suspensions*. In: MILL, C. C. (Ed.), New York: Pergamon Press, 1959.

CHISTÉ, R. C.; LOPES, A. S.; FARIA, L.J.G. Thermal and light degradation kinetics of anthocyanin extracts from mangosteen peel (*Garcinia mangostana* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, 45, p.1902–1908, 2010.

CHO, Y. J.; KIM, S. Y.; KIM, J.; CHOE, E. K.; KIM, S. I.; SHIN, H. -J. One-step enzymatic synthesis of blue pigment from geniposide for fabric dyeing. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. v. 11, p. 230-234. Seoul, 2006.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes Alimentícios. *Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v. 20, n. 2, p. 203-220, 2002.

CONSENTINO, H.M. Efeitos da radiação ionizante em corantes naturais de uso alimentício. (Tese de doutorado), Instituto de Ciências Energéticas e Nucleares em autarquia associada à Universidade de São carlos, São paulo. 140p., 2005.

CORANTES: *tendência acentuada a favor dos naturais*. Revista Aditivos Ingredientes. Novembro/Dezembro– n.11. Insumos: São Paulo, 2000.

CORTEZ, O. A. *Estudo Fluidodinâmico e Cinético da Ustulação de Concentrados de Sulfeto de Zinco em Reator de Leito Fluidizado*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2002.

COSTA, R.G.; ANDREOLA, K.; MATTIETO, R.A.; FARIA, L.J.G.; TARANTO, O.P. Effect of operating conditions on the yield and quality of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced in spouted bed. *LWT – Food science and technology*. V. 64, p. 1196-1203, 2015.

COSTA, R.G. Secagem de polpa de açai em leito de jorro: influência das variáveis operacionais no desempenho do processo e na qualidade do produto. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2015.

COSTA, C.M.L. *Caracterização e análise experimental do recobrimento de sementes de jambu (Spilanthes oleracea) em leito fluidizado*. 2010. 182f. Tese de Doutorado (Faculdade de Engenharia Química) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, SP, 2010.

CREMASCO, M. A. *Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos*. São Paulo: Blucher, 2014.

CRONQUIST, A. *The evolution and classification of flowering plants*. 2 ed. New York: Botanical Garden, 1988.

CRUZ, P. E. N. ; PEREIRA, S. S. Estudo de frutos do estado do Maranhão – oiti, muruci e jenipapo. 5º Encontro de Profissionais de Química da Amazônia, São Luiz. Anais. São Luiz, 1985.

DACANAL, G. C. Aglomeração de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (Ed). *Fennema's food chemistry*. 4th ed. Boca Raton: CRC, 2007. 1144p.

DASCALESCU, A. *Le Séchage et ses applications industrielles*. Paris: Dunod, 1969.
DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal Quality Technology*. 12, p. 214-219, 1980.

DELGADO-VARGAS, F.; PAREDES-LÓPEZ, O. *Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses*. p.327. Boca Raton: CRC, 2002.

DELGADO-VARGAS, F., PAREDES-LÓPEZ, O. Natural Pigments; Anthocyanins and Betalains. *Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses*. Boca Raton: CRC, 2003.

DJERASSI, C.; GRAY, D.; KINCL, F. A. Naturally occurring oxygen heterocycles. IX. Isolation and characterization of genipin. *Journal of Organic Chemistry*. v. 25, n. 12, p. 2174-2177. Washington, 1960.

DONIDA, M. W. *Análise das influências das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro*. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

DUCKE, A. *Plantas de cultura pré-colombiana na Amazônia brasileira: Notas sobre as espécies ou formas espontâneas que supostamente lhe teriam dado origem*. Belém – Instituto Agrônomo do Norte, 1946.

DUFOSSÉ, L. Microbial production of food grade pigments. *Food Technology and Biotechnology*. v. 44, p. 313-321, 2006.

ENDO, T.; TAGUCHI, H. The constituents of *Gardenia jasminoides* geniposide and genipin-gentiobioside. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, v. 21, n. 12, p. 2684-2688. Tokyo, 1973.

FAO. *Food and fruit-bearing forest species 3: examples from Latin America*. Rome, 308p. (FAO Forestry Paper, 44/3), 1986.

FARIA, L. J. G. *Análise experimental do processo de secagem de urucum (bixa orellana l.) em leito fixo*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 1998.

FERREIRA, V. L. P. Teoria da cor. *II Seminário de corantes alimentícios. I Simpósio Internacional de Urucum*. Campinas, 1991.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E. ; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. Box- Behnken design: An alternative for optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, v.597, p.179-186, 2007.

FIGUEIREDO, R. W.; MAIA, G. A.; HOLANDA, L. F. F.; MONTEIRO, J. C. S. Características Físicas e químicas do Jenipapo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 21, n. 4, p. 421-428, 1986a.

FIGUEIREDO, R. W.; MAIA, G. A.; HOLANDA, L. F. F.; MONTEIRO, J. C. S. Processamento e estabilidade de néctares de jenipapo submetidos a diferentes métodos de

- conservação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 21, n. 10, p. 1077-1084, 1986b.
- FOUST, A. S. WENZEL, L. A., CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.; *Principles of unit operations*. 2 ed. New York: Wiley, 1980.
- FRANCIS, J. K. *Genipa americana* L. Jagua, genipa. New Orleans, L.A: US. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station, 5p. 1993.
- FRANCIS, J. F.; CLYDESDALE, F. M. Food Colorimetry: theory and application. The AUI Publishing Co., Inc., p.477 , 1975.
- FREEMAN, H. S.; PETERS, A. T. Colorante for non-textile applications. Elsevier Science: Amsterdam. pp. 78-79, 2000.
- FREIRE, J. T.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, F. B. *Secagem de pasta em leitos de jorro*. In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. D. Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações. São Carlos: [s.n.], Cap. 4, p. 95-129, 2009.
- FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. D. *Fenômenos de transporte em sistema particulados: fundamentos e aplicações*. São Carlos: Suprema, 2009.
- FU, B.; LABUZA, T.P. Shelf life of frozen foods. In: LABUZA, T.P.; FU, B.; *Shelf life testing: procedures and prediction methods*. Denver: CRC Press, chap.19., p.377-415, 1997.
- FURTADO, M. *Corantes*: Indústria de corantes adere aos corantes naturais. Disponível em<<http://www.quimica.com.br/revista/qd398/corantes4.htm>> Acesso Junho de 2012.
- GELDART, D. Gas fluidization technology. New York: John Wiley & Sons, 1986. 468p.
- GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A. SAUREL, R. Applications of spray- drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, Amsterdam, v. 40, n.9, p. 1107 – 1121, 2007.
- GOMIDE, R. *Operações Unitárias: Operações com sistemas sólido granulares*. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 1983.
- GOMES, R. P. *Fruticultura brasileira*. 8.ed. p.278-281. São Paulo: Nobel, 1982.
- GORSHTEN, A. E.; MUKHLENOV, I. P. *Hydraulic Resistance of a Fluidized Bed in a Cyclon without a Grate*. Critical Gas Rate Corresponding to the Beginning of Jet Formation. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Leningrad)* v. 37, p.1887-1893. 1964.

- GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, Temperature and Glucose Addition on Flow Behavior of Fruit Purées I. Banana Puree. *Journal of Food Engineering*. v. 33, p. 239-256, 1997.
- GRACE, J. R. Contacting modes and behavior classification of gas–solid and other twophase suspension. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*. V. 64, p. 353–363, 1986.
- HAMINIUK, C.W.I.; SIERAKOWSKI, M.R.; IZIDORO, D.R.; MASSON, M. L. Rheological characterization of blackberry pulp. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v.9, n.4, p.291-296, 2006.
- HANSEN, D. S.; SILVA, S. A.; FONSECA, A. A. O.; SALDANHA, R. B.; SILVA, S. M. P. C.; GARCIA, F. R. Jenipapeiros nativos do recôncavo baiano: dissimilaridade e caracterização física dos frutos. *Magistra*. Cruz das Almas - BA, v.19, n.4, p. 359-366, Out. / Dez. 2007.
- HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R., Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid Zeitschrift* v. 39, p. 291–300, 1926.
- HUNGER, K. (Ed.). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. 660p.
- JITTANIT, W.; SRZEDNICKI, G.; DRISCOLL, R. Seed drying in fluidized and spouted bed dryers. *Drying technology*, v.28, p. 1213-1219, 2010.
- JONG, J. A. H.; HOFFMANN, A. C.; FINKERS, H. J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. *Chemical Engineering Progress*, v.95, n.4, p. 25-34, 1999.
- JUDD, D. B.; WYSZECKI, G. *Color in business*. *Science and Industry*. 3ed. 553p. Toronto: Wiley, 1975.
- KEEY, R. B. *Drying: principles and practice*. Oxford: Pergamon Press, 1972.
- KEEY, R. B., *Introduction to Industrial drying operations*. Oxford: Pergamon Press., 1978.
- KEEY, R. B. *Drying of loose and particulate materials*. New York: Hemisphere Publishing, 1992.
- KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. *Response surfaces: design and analysis*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1996.
- KROKIDA, M.; MAROULIS, Z. *Quality changes during drying of food materials*. In: MUJUMDAR, A. S. *Drying Technology in Agriculture and Food Sciences*. Enfield (NH), USA: Science Publishers, Inc., 2000. p. 61-106.

- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering*, 2ed. New York: John Wiley, 534p., 1991.
- KNEULE, F. *El secado*. Bilbao: Urmo. Tomo I. (Enciclopedia de la Tecnología Química: Técnica de Processos de las Industrias Químicas e Derivadas), 1976.
- LABA, D. *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. New York: Marcel Dekker, p. 09-33, 1993.
- LAZIC, Z. R. *Design of experiments in chemical engineering: a practical guide*. Weinheim: Wiley – VCH, 2004.
- LEE, S., et al. Colorimetric determination of amino acids using genipin from *Gardenia jasminoides*. *Analytica Chimica Acta*. n.480, p. 267–274, 2003.
- LENS, A. L. Apostila de espectrometria e espectrofotometria, 2011.
<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfIGEAK/espectrometros-espectrofotometros>
Acesso em 03/2014
- LEONARDI, G. R.; MAIA CAMPOS, P. M. B. G. Estabilidade de formulações cosméticas. *International Journal of Pharmaceutical Compounding*, v. 3, n. 4, p. 154-156, 2001.
- LOPES, A. S.; MATTITETO, R. A.; MENEZES, H. C. SILVA, L. H. M.; PENA, R. S. Rheological behavior of Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.) pulp at pasteurization temperatures. *Food Science and Technology* (Campinas) vol. 33 no.1 Campinas jan./mar., 2013.
- LORENZI, H. *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. 352 p. Nova Odessa: Ed. Plantarum, 1992.
- LOURENÇO, R. O. Identificação e monitoramento de regimes de escoamento em leite de jorro. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- MACDOUGALL, D. B. (Ed.). *Colour in food: improving quality*. 378p. Boca Raton: CRC, 2002.
- MAGALHÃES, A. G., Caracterização de condições de secagem de rolhas de cortiça num leite em jorro. 2004. Tese de Mestrado - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004.
- MAHAN, B.M.; MYERS, R.J.; *Química – um curso universitário*. São Paulo: Blucher, 1993.
- MANURUNG, F. *Studies in the spouted bed technique with particular reference to Low temperature coal carbonization*. Tese de Doutorado, University of New South Wales, Kensington, Australia (1964).

- MAPARI, S. A. S.; NIELSEN, K. F.; LARSSSEN, T. O.; FRISVAD, J. C.; MEYER, A. S.; THRANE, U. Exploring fungal biodiversity for the production of water-soluble pigments as potential natural food colorants. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 16, p. 231-238, 2005.
- MARKOWSKI, A.; KAMINSKI, W. Hydrodynamic Characteristics of Jet Spouted Beds. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 61, p.377-381. 1983.
- MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. Statistical design and analysis of experiments - with applications to engineering and science. New York: Wiley, 1989.
- MATHUR, K. B; EPSTEIN, N. Spouted beds, New York: Academic Press, Inc., 1974. 304 p.
- MATHUR, K.B.; GISHLER, P.E. A technique for contacting gases with solid particles. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. v. 1, p. 157-164, 1955.
- MAXLABOR, 2013. Disponível em: <http://www.maxlabor.com.br/agitador-eletromagnetico-para-peneiras-redondas.html>. Acesso em 10/2013.
- MEDEIROS, M. F. D. *Influência da composição química dos materiais no desempenho do processo de secagem de polpas de frutas em leito de jorro*. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.
- MITSCHKA, P. Simple conversion of Brookfield RVT: readings into viscosity functions. *Rheologica Acta*, v. 21, n. 2, p. 207-209, 1982.
- MONTGOMERY, D. C. *Design and anlysis of experiments*. 7. ed., New York: Wiley, 2009.
- MOREIRA, V. A. *Iluminação & fotometria: teoria e aplicação*. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1993.
- MUKHLENOV, I. P.; GROSHTEIN, A. E. *Investigation of a spouting bed*. *Khim. Prom. (Moscou)* v.41, p.443, 1965.
- MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. New York: Marcel Dekker, 1987.
- MUJUMDAR, S. A. Spouted beds: principles and recent developments. *Anais do XVII Encontro sobre Escoamento em meios porosos*. São Carlos. v. 1, p. 03-13, 1989
- MULTON, J. L. (Coord.). *Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias*. 2ª ed. Zaragoza: Editorial Acribia S.A., 1999. 836p.
- MUNSELL, A. H. *A color notation*. 20. ed., Baltimore: s. ed., 1975.

MURRY, J.; SIMANEK, E. *Fundamentals of organic chemistry*, 6ed, Toronto: Thomson Brooks/Cole: 2007.

MUSSI, L.P.; GUIMARÃES, A.O.; FERREIRA, K.S.; PEREIRA, N.R. Spouted bed drying of jambolão (*sygygium cumini*) residu: drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. *LWT – Food science and technology*, v. 61, p. 8-88, 2015.

MYERS. R. H.; MONTGOMERY. D. C.; ANDERSON-COOK, C.M. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 3rd. ed. New Jersey: Wiley, 2009.

NASCIMENTO, L.D.; CORUMBÁ, L.G.; ROCHA, S.C.S.; TARANTO, O.P.; COSTA, L.M.C.; FARIA, L.J.G. Fluid-dynamics evaluation in a conical spouted bed and characterization of foxtail millets seeds. *Particology*. v. 23, p.75-81, 2015.

NASCIMENTO, L. D. *Caracterização, análise fluidodinâmica e secagem de sementes de painço em leito de jorro*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, 2014.

NAZARÉ, R. F. R. et al. Estudo para identificação de vegetais produtores de corantes, ocorrentes na flora amazônica. In: *Geração de Tecnologia Agroindustrial para o Desenvolvimento do Trópico Úmido*. Belém: EMBRAPA/CPATU, JICA, 1996 (Documentos, 85).

NONHEBEL, G. M. A.; MOSS, A. A. H. Drying of solids in the chemical industry. London: Butterworth, 1971.

OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M.J.; AGUAYO, A.T.; ARANDES, J.M.; BILBAO, J. Hydrodynamics of nearly flat base spouted beds. *The Chemical Engineering Journal*, vol. 55, p. 27-37. 1994.

OLIVEIRA, J. M. D. *Aplicação do corante extraído do jenipapo em revestimento orgânico de superfície*. 184p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1997.

OWER, E.; PANKURST, R.C. *The measurement of flow*. 5 ed. New York: Pergamon. Press,p.51-54, 1977.

PALLAI, I.; NEMETH, J. *Analysis of flow forms in a spouted bed apparatus by the so-called phase diagram*. In: International Congress Chemical Engineer (CHISA):Praga: Czechoslovak Society for Industrial Chemistry, 1969.

- PAIK, Y. S.; LEE, C. M.; CHO, M. H.; HAHN, T.R. Physical stability of the blue pigments formed from geniposide of gardenia fruits: effects of pH, temperature and light. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Easton, v. 49, p.430–432, 2001
- PARK Y. K.; ALENCAR S. M; SCAMPARINE A. R. P; AGUIAR C. L. Própolis produzida no sul do Brasil, Argentina e Uruguai: Evidências fitoquímicas de sua origem vegetal. *Ciência Rural*. p. 997-1003, 2002.
- PELEGRINE, D. H.; VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). Campinas, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 20, n.1, 2000.
- PENALBER, T. J. A.; SADALA, M. A. C.; CASTRO, M. S.; FARIA, L. J. G. Ensaio, extração e aplicação de corantes do fruto jenipapeiro (*Genipa americana* L.). *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v.2, p.129-135, 1996.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. (Eds.) *Chemical engineer's handbook*. 5. ed., New York: McGraw-Hill, 1973.
- POZITANO, M.; ROCHA, S. C. S. Caracterização física e germinação de sementes de *Senna macranthera*. (Nota científica). *Revista Brasileira de sementes*. v.33, p.777-784, 2011.
- RAO, M. A. Rheology of fluids and semisolid foods: principles and applications. 2nd ed. New York: Springer, 2010.
- REIS, R. B.; SANTOS, A. A.; PADILHA, L. S.; SALOMÃO, A. N. Efeito do estágio de maturação de frutos e da desidratação de sementes sobre a germinação de *Genipa Americana* L. (Rubiaceae). p. 40, In: Congresso Nacional de Botânica, Resumos. Brasília: Sociedade Botânica do Brasil, 2000.
- RENHE; I. R. T.; STRINGHETA, P. C.; SILVA, F. F.; OLIVEIRA, T. V. Obtenção de corante natural azul extraído de frutos de jenipapo. *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, v.44, n.6, p.649-652, jun., 2009.
- RIZZINI, C.T.; MORS, W. B. 2 ed. *Botânica Econômica Brasileira*. 248p. Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 1995.
- RICHARDSON, J. B. In fluidization and particulate systems. In: DAVIDSON, J. F. e HARRISON, H. *Fluidization*. New York: academic Press, 1971.
- ROCHA, S. C. S.; TARANTO, O. P. *Advances in Spouted Bed Drying of Food*. In: RATTI, C. *Advances in Food Dehydration*. [S.l.]: CRC Press, 2008
- SAMPAIO, L.S.V. *Dinâmica do leito de jorro*. Rio de Janeiro, 120p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1978.

RODRIGUES, A. M.C.; BEZERRA, C. V.; SILVA, I. Q.; SILVA, L. H. M. Propriedades reológicas do suco de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, v.38, n. 1. p. 176-186, fev., 2016.

SAN JOSÉ, M.J. ; OLAZAR, M.; PEÑAS, F.J.;BILBAO, J. *Segregation in Conical Spouted Beds with Binary and Tertiary Mixtures of Equidensity Spherical Particles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 33, p. 1838- 1844, 1996.

SAN JOSÉ, M.J. ; OLAZAR, M.; PEÑAS, F.J.;BILBAO, J. Segregation in Conical Spouted Beds with Binary and Tertiary Mixtures of Equidensity Spherical Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, p. 1838- 1844, 1994.

SANTOS, R. O. S.; DANTAS, A. C. V. L.; FONSECA, A. A. O.; SILVA, S. A.; LORDELO, L. S.; SANTOS, K. V. Dispersão da variabilidade fenotípica de jenipapeiros de Cruz das Almas, Bahia. *Magistra*. Cruz das Almas - BA, v.19, n.4, p. 337-345, Out. / Dez. 2007.

SANTOS, P.H.; SILVA, L. H. M.; RODRIGUES, A. M. C.; SOUZA, J. A. R. Influence of temperature, concentration and shear rate on the rheological behavior of malay apple (*Syzygium malaccense*) juice. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v. 19, e2015009, 2016.

SATO, G. S.; CHABARIBERY, D.; MAIA, M. L.; DE CARVALHO, F. C.; NEGRI NETO, A.; MARQUES, S. A. Tendência de mercado para corantes na indústria de alimentos. *Agricultura em São Paulo*, p. 1-50, 1992.

SEBBENN, A. M. *Estrutura Genética de Subpopulações de Genipa americana L. (Rubiaceae) a partir de Isoenzimas*. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

SHERWOOD, T. K. The Drying of solids I. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 12-16, Jan. 1929a.

SHERWOOD, T. K. The Drying of solids II. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 976-980, Oct. 1929b.

SILVA, A.P; LIMA, C.L.C; VIETES, R.L. Caracterização química e física do Jenipapo (*Genipa americana* L.) armazenado. *Scientia agricola*. v.55, pp.29, 1998.

SILVA, A. G. P. *Análise experimental da secagem do corante hidrossolúvel de urucum (bixaorellanal.) em de leite de jorro*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, 2016.

SISKO, A. W. Flow of lubricating greases. *Industrial Engineering and Chemistry*, v. 50, p. 789–1792, 1958.

SOCACIU, C. (Ed.). *Food Colorants: Chemical and Functional Properties*. 633p. Boca Raton: CRC, 2007

SOUZA, C. N. Características físicas, físico-químicas e químicas de três tipos de jenipapos (*Genipa americana* L.). Dissertação de mestrado (Produção Vegetal). Universidade Federal da Bahia, Ilhéus, 2007.

SOUZA, J. S. Secagem de misturas de polpa de frutas tropicais em leito de jorro. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2009.

SOUZA, E. M. P. Extração, estabilidade, reologia e higroscopicidade do corante de pitaya (*Hylocereus costaricensis*). Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém - PA, 2015.

STATISTICA. *Data analysis software system*, version 7. www.statsoft.com. StatSoft, Inc., 2013.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. (Topics in Chemical Engineering, v. 3)

TAOUKIS, P.S.; LABUZA, T.P.; SAGUY, I.S.; *Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction*. In: VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R.P. The handbook of food engineering practice. Boca Raton: CRC Press LLC, p.361-402, 1997.

TONON, R.V; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 88, 411- 418, 2008.

TONON, R.V; ALEXANDRE, D.; HUBINGER, M.D; CUNHA, R. L. Steady and dynamic shear rheological properties of açai pulp (*Euterpe oleraceae* Mart). *Journal of Food Engineering*, Oxford, v.92, n.4, p.425-431, 2009.

TONON, R. V. Secagem por atomização do suco de açai: influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2009.

TOUYAMA, R.; TAKEDA, Y.; INOUE, K.; KAWAMURA, I.; YATSUZUKA, M.; IKUMOTO, T.; SHINGU, T.; YOKOI, T.; INOUE, H. Studies on the blue pigments

produced from Genipin and Methylamine. I. structures of the brownish-red pigments, intermediates leading to the blue pigments. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, v.42, p.668-673, 1994.

TRINDADE, A. L. G. *Nova Técnica de Concentração do Licor Negro para Produção do Combustível Sólido*. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da UFMG. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte/MG.2004.

TURCHIULI, C., ELOUALIA, Z., MANSOURI, N. E., DUMOULIN, E. Fluidized bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. *Powder Technology*, 157, 168-175, 2005.

UEMAKI, O.; YAMADA, R.; KUGO, M. Particle Segregation in a Spouted Bed of Binary Mixtures of Particles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 61, p. 303 - 307. 1983.

UNCTAD, United Nations Conference on Trade and Development. *Market Brief in the European Union for selected natural ingredients derived from native species: Genipa Americana*. BioTrade Initiative / BioTrade Facilitation Programme (BTFP), 2005. 38p.

WEINTZ, H. J. Cores naturais. In: *Seminário internacional: plantas amazônicas e seu aproveitamento tecnológico*. 1993, Belém. *Anais...* Belém: POEMA/UFPA, Daimler-Benz, 1993.

WISSGOTT, U.; BORTLIK, K. Prospects for new natural food colorants. *Trends in Food Science & Technology*, v. 7, 1996.

XAVIER, M.; XAVIER, A.T.T.N. Jenipapo: espécie indígena para reflorestar. *Cerrado*, v.8, n.34, p.20-23, 1976.

YOKOGAWA, A.; ISAKA, M. Pressure drop and distribution of static pressure in the spouted bed. *Hitachi Zosen Giho*, v. 32, p. 47-53. 1971.

CORDENADAS CIELAB: <https://sametbulu.wordpress.com/2012/11/17/> Acesso em: 23/01/14.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Massas de partes dos frutos de jenipapo e rendimento em massa de endocarpo (n = 35)

Ordem	m _T	m _{CM}	m _E	R _E
01	180,3	111,5	68,8	38,16
02	106,9	71,3	35,6	33,30
03	152,5	98,9	53,6	35,15
04	169,0	100,2	68,8	40,71
05	166,2	103,8	62,4	37,55
06	101,2	60,5	40,7	40,22
07	83,9	53,4	30,5	36,35
08	194,3	127,8	66,5	34,23
09	171,9	110,8	61,1	35,54
10	212,3	133,3	79	37,21
11	201,6	132,0	69,6	34,52
12	110,3	68,0	42,3	38,35
13	200,3	126,9	73,4	36,65
14	183,3	110,6	72,7	39,66
15	154,2	100,9	53,3	34,57
16	131,4	78,1	53,3	40,56
17	214,9	135,4	79,5	36,99
18	131,6	86,0	45,6	34,65
19	118,8	84,0	34,8	29,29
20	142,3	84,1	58,2	40,90
21	125,6	75,3	50,3	40,05
22	151,7	92,2	59,5	39,22
23	146,8	85,2	61,6	41,96
24	217,2	128,2	89	40,98
25	189,4	115,4	74	39,07
26	162,3	104,8	57,5	35,43
27	189,6	116,4	73,2	38,61
28	187,1	115,9	71,2	38,05
29	158,3	98,8	59,5	37,59
30	151,2	99,0	52,2	34,52
31	221,7	145,4	76,3	34,42
32	162,8	95,9	66,9	41,09
33	158,6	101,5	57,1	36,00
34	200,6	123,7	76,9	38,33
35	219,5	134,1	85,4	38,91

m_T - massa total do fruto (g), m_{CM} - massa da casca + mesocarpo (g),

m_E - massa do endocarpo (g), R_E - rendimento em massa de endocarpo (%)

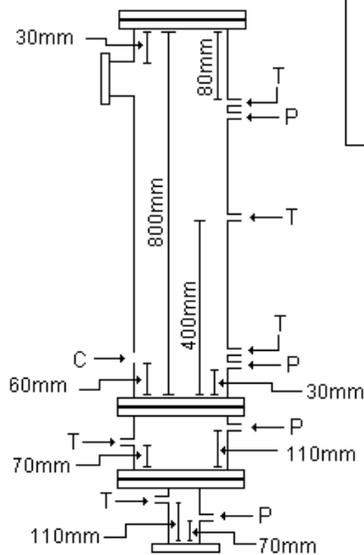
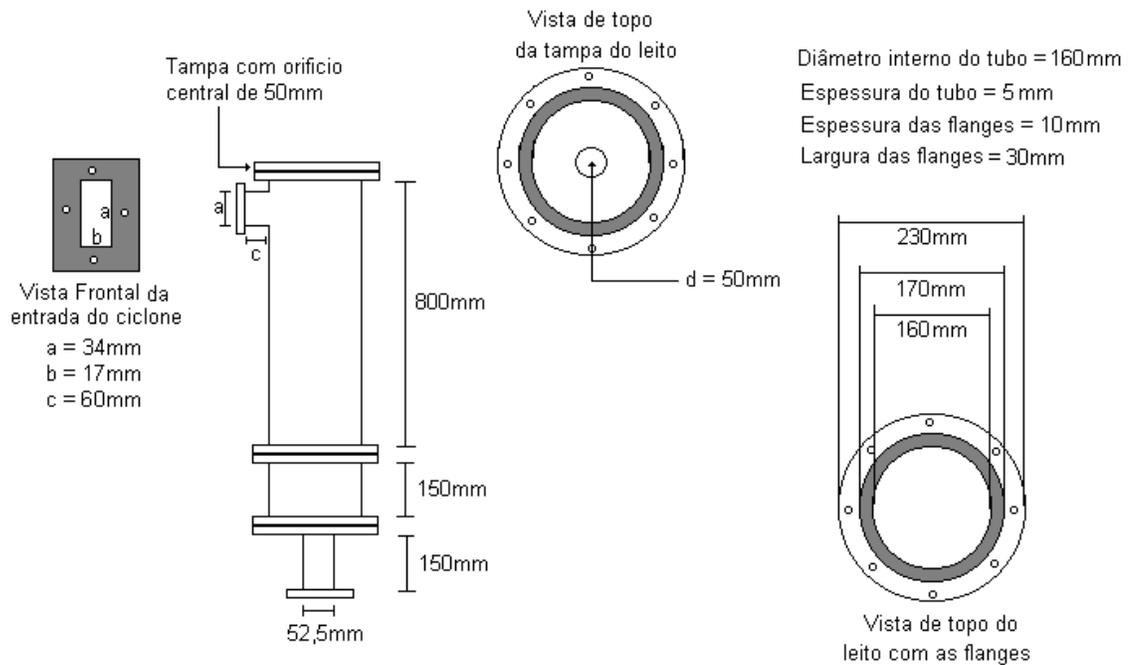
Tabela A.2 – Características de tamanho de frutos de jenipapo verde (n = 160)

Ordem	L	D	M	Ordem	L	D	M	Ordem	L	D	M
01	83,2	66,5	172,0	55	77,7	62,8	134,1	109	80,8	63,8	168,0
02	89,6	72,1	203,3	56	70,3	61,0	130,4	110	84,9	68,7	186,1
03	86,4	68,5	188,9	57	74,0	61,4	126,4	111	81,8	63,3	158,0
04	89,6	72,6	211,4	58	75,9	59,7	137,4	112	84,4	65,7	173,0
05	90,7	73,6	221,1	59	70,0	58,9	113,9	113	82,4	63,2	150,9
06	90,8	76,2	218,8	60	79,4	68,2	170,4	114	79,0	63,2	141,0
07	82,8	68,9	185,1	61	86,6	70,5	193,2	115	77,7	70,0	160,0
08	85,2	69,7	185,0	62	67,4	55,7	97,9	116	84,4	68,2	181,9
09	81,8	65,3	167,6	63	80,1	67,5	175,4	117	77,0	61,6	141,0
10	88,5	70,3	214,0	64	76,4	65,7	153,8	118	78,8	66,1	176,5
11	87,7	69,4	191,4	65	81,4	67,6	168,3	119	73,1	64,0	139,7
12	83,8	65,0	163,8	66	77,5	63,7	147,1	120	71,6	58,0	120,9
13	79,6	69,0	170,3	67	74,4	62,2	132,4	121	72,7	63,9	135,3
14	87,1	69,8	189,7	68	77,1	66,2	153,4	122	84,0	68,8	176,0
15	84,6	67,6	183,3	69	66,0	60,3	110,1	123	70,8	61,3	121,8
16	87,5	75,0	216,5	70	84,8	70,9	189,7	124	78,4	62,9	147,2
17	82,3	67,8	173,0	71	67,4	62,7	134,9	125	87,5	71,0	198,0
18	88,0	73,7	212,4	72	72,2	57,3	125,4	126	85,7	69,4	185,6
19	90,9	70,5	195,6	73	74,7	63,9	145,0	127	79,5	65,0	165,5
20	90,0	71,3	205,9	74	82,0	66,1	170,8	128	85,0	67,9	187,0
21	92,5	75,2	223,6	75	77,8	63,4	150,6	129	78,7	65,7	163,1
22	93,5	71,1	210,2	76	74,5	63,1	132,9	130	78,0	63,8	146,3
23	86,5	70,4	191,3	77	54,6	51,9	67,0	131	87,0	64,2	160,7
24	79,8	67,6	172,5	78	56,5	45,2	52,7	132	75,6	62,9	166,2
25	81,3	68,6	171,1	79	50,9	52,3	53,0	133	79,7	67,4	155,8
26	85,6	69,2	181,9	80	49,7	41,9	40,5	134	74,4	67,5	152,7
27	85,3	76,2	202,2	81	47,6	40,2	37,2	135	81,2	65,0	151,3
28	87,2	69,9	201,3	82	82,0	67,5	168,8	136	80,3	63,1	165,2
29	78,3	64,9	152,6	83	85,2	69,2	183,3	137	78,8	65,1	173,1
30	73,4	60,3	130,2	84	77,2	59,6	125,8	138	79,2	70,0	171,5
31	78,3	64,0	148,0	85	77,8	62,0	134,9	139	81,2	64,8	152,0
32	80,8	67,5	164,1	86	81,5	64,0	150,0	140	81,6	64,7	163,2
33	69,5	59,7	111,3	87	68,9	56,6	104,4	141	82,4	72,0	199,8
34	79,7	67,6	159,9	88	78,1	61,8	147,0	142	87,8	70,0	202,0
35	70,2	62,3	127,4	89	66,8	62,1	140,3	143	83,0	66,6	159,6
36	83,9	67,0	172,5	90	84,0	67,7	168,6	144	82,6	63,2	159,4
37	78,0	67,5	159,4	91	74,0	61,7	131,6	145	81,6	67,0	172,7
38	78,3	66,3	160,5	92	79,3	64,6	154,8	146	79,4	69,4	179,0
39	71,6	60,8	126,7	93	79,5	63,8	145,6	147	71,6	64,4	137,8
40	80,3	67,6	168,2	94	84,5	62,5	179,3	148	70,5	59,3	117,9
41	81,2	68,3	165,1	95	72,0	61,4	129,6	149	76,4	63,8	141,9
42	62,6	54,5	85,0	96	76,5	60,8	134,1	150	75,9	64,0	140,4
43	78,5	63,7	143,9	97	85,5	68,4	172,8	151	52,2	50,9	71,4
44	67,6	59,2	107,7	98	76,7	64,8	141,5	152	57,7	50,0	68,4
45	80,9	67,3	154,9	99	77,8	65,0	147,1	153	61,4	49,4	70,0
46	80,7	62,0	143,5	100	75,0	62,3	130,1	154	54,5	45,5	53,0
47	82,7	69,4	160,6	101	84,0	68,8	181,1	155	55,8	50,0	58,2
48	81,7	66,0	163,0	102	75,0	61,5	138,0	156	52,7	41,6	44,4
49	70,2	59,5	119,7	103	82,4	64,4	164,0	157	49,7	42,5	42,9
50	83,7	70,0	185,2	104	74,3	59,9	133,2	158	49,6	39,0	37,9
51	80,5	65,4	160,5	105	71,8	59,0	122,6	159	59,2	40,5	40,1
52	82,0	61,1	146,5	106	80,8	65,0	154,9	160	55,6	38,5	38,7
53	81,3	68,0	174,7	107	71,0	57,4	106,4				
54	68,4	57,0	102,4	108	84,7	63,7	171,8				

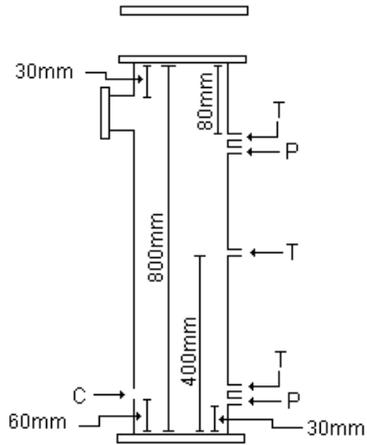
L - Diâmetro longitudinal (mm), D - Diâmetro transversal (mm), M - Massa total do fruto (g)

APÊNDICE B

LEITO EM ACRÍLICO

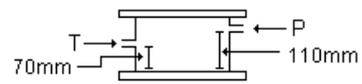


P - pontos de tomadas de pressão, com 10mm de diâmetro interno
 T - pontos de tomadas de temperaturas, com 10mm de diâmetro interno
 C - ponto de coleta de material, com 20mm de diâmetro interno

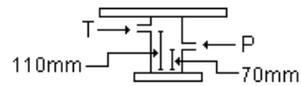


← Parte 1 (Tampa com flange e um orifício central de 5cm)

← Parte 2 (Leito de fluidização com flanges na parte superior, inferior e na entrada do ciclone)



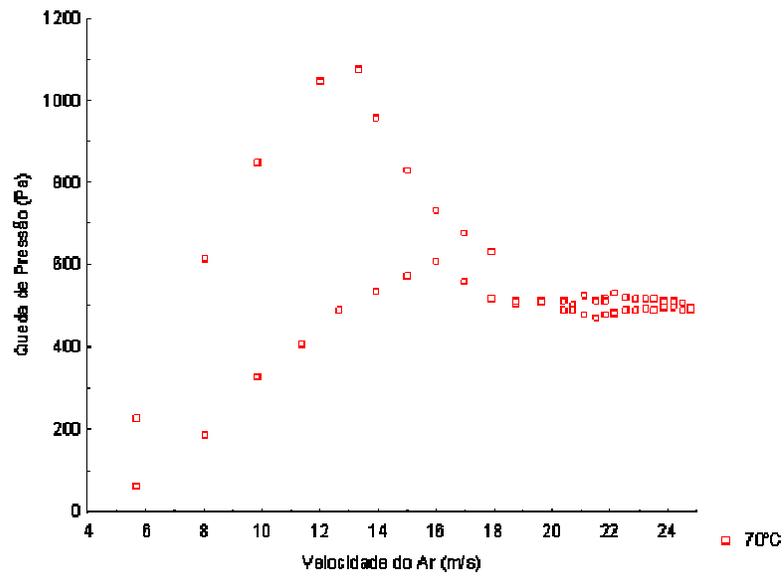
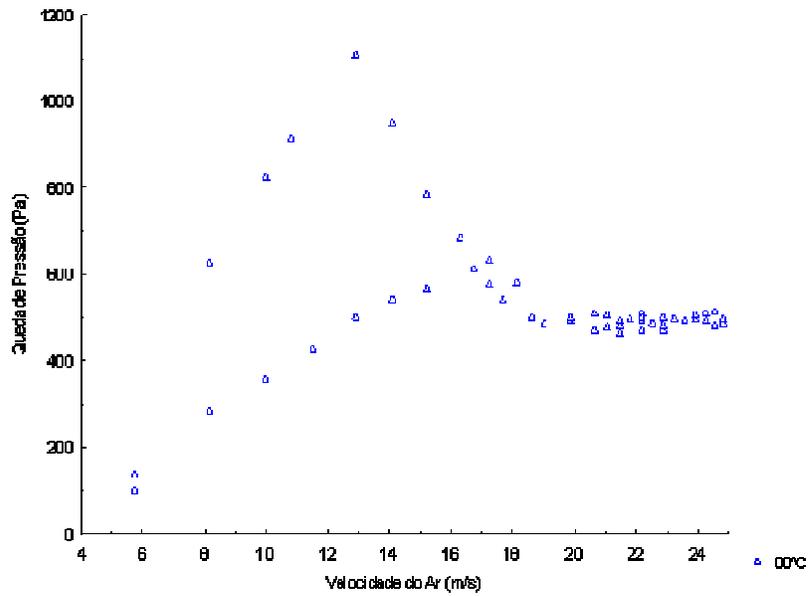
← Parte 3 (Câmara plenum com flanges na parte superior e inferior)

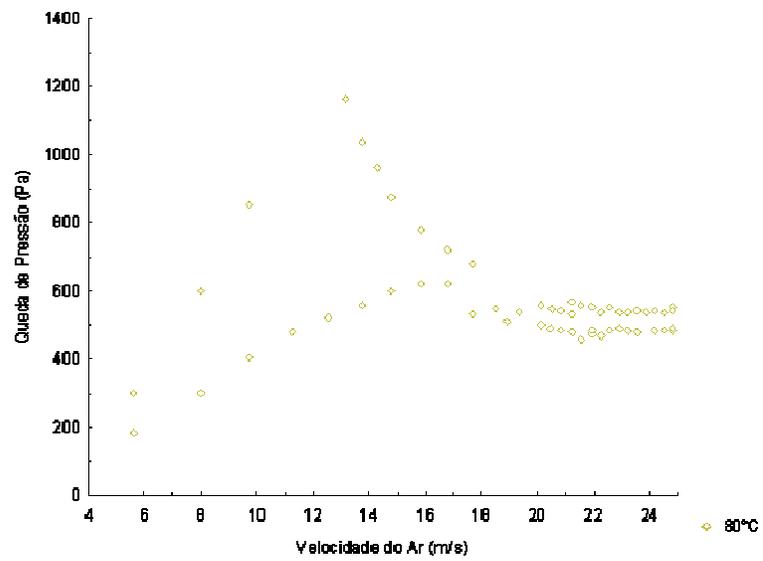


← Parte 4 (Parte que irá conectar a tubulação do ar de entrada e a câmara plenum, com flanges na parte superior e inferior)

APÊNDICE C

CURVAS FLUIDODINÂMICAS NAS TRÊS TEMPERATURAS (60, 70 e 80°C)





ANEXO 1

TABELAS ANVISA (2015)



ANVISA

Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ANEXO – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES PERMITIDOS PELA RESOLUÇÃO GMC N. 11/2006 FRENTE À RESOLUÇÃO N° 44/CNNPA, DE 1977

1) Corantes orgânicos naturais *

INS	Nome do Aditivo Alimentar
100 i	Cúrcuma, curcumina
101 i	Riboflavina
101 ii	Riboflavina 5' fosfato de sódio
120	Carmim, cochonilha, ácido carmínico, sais de Na, K, NH4 e Ca
140 i	Clorofila
140 ii	Clorofilina
141 i	Clorofila cúprica
141 ii	Clorofilina cúprica, sais de Na e K
150a	Caramelo I – simples
153	Carvão vegetal
160a ii	Carotenos: extratos naturais
160b	Urucum, bixina, norbixina, annatto extrato e sais de Na e K
160c	Páprica, capsorubina, capsantina
160d	Licopeno
160e	Beta-apo-8'- carotenal
160f	Ester metílico ou etílico do ácido beta-apo-8' carotenóico
161b	Luteína
161g	Cantaxantina
162	Vermelho de beterraba, betanina
163 i	Antocianinas (de frutas e hortaliças)
163 ii	Extrato de casca de uva



ANVISA

Agência Nacional de Vigilância Sanitária

2) Corantes orgânicos sintéticos

2.1) Corantes orgânicos sintéticos idênticos aos naturais

INS	Nome do Aditivo Alimentar
160a i	Beta-caroteno (sintético idêntico ao natural)
150b	Caramelo II – processo sulfito cáustico
150c	Caramelo III – processo amônia
150d	Caramelo IV – processo sulfito-amônia

2.2) Corantes artificiais

INS	Nome do Aditivo Alimentar
102	Tartrazina, laca de Al
104	Amarelo de quinoleína
110	Amarelo sunset, amarelo crepúsculo FCF, laca de Al
122	Azorrubina
123	Amaranto, bordeaux S, laca de Al
124	Ponceau 4R, laca de Al
127	Eritrosina, laca de Al
128	Vermelho 2G
129	Vermelho 40, vermelho allura AC, laca de Al
131	Azul patente V, laca de Al
132	Indigotina, carmim de índigo, laca de Al
133	Azul brilhante FCF, laca de Al
143	Verde rápido FCF, verde indelével, fast green FCF, laca de Al
151	Negro brilhante BN, negro PN
155	Marrom HT
180	Litol rubina BK

3) Corantes inorgânicos

INS	Nome do Aditivo Alimentar
171	Dióxido de titânio
172 i	Óxido de ferro, preto
172 ii	Óxido de ferro, vermelho
172 iii	Óxido de ferro, amarelo
173	Alumínio
174	Prata
175	Ouro