



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

**PROCESSAMENTO DO EXTRATO FORMULADO ANTOCIÂNICO DE AÇAÍ
(*Euterpe Oleracea* Mart.) EM SPRAY DRYER PARA OBTENÇÃO DE
CORANTE EM PÓ**

Maria da Conceição da Costa Valente

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Lênio José Guerreiro de Faria
Cristiane Maria Leal Costa

Belém
Maio de 2017

**PROCESSAMENTO DO EXTRATO FORMULADO ANTOCIÂNICO DE AÇAÍ
(*Euterpe Oleracea* Mart.) EM SPRAY DRYER PARA OBTENÇÃO DE
CORANTE EM PÓ**

Maria da Conceição da Costa Valente

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.

Aprovada por:

Prof. Lênio José Guerreiro de Faria, D. Eng.
(PRODERNA-ITEC/UFPA-Orientador)

Prof^a. Cristiane Maria Leal Costa, D. Eng.
(ITEC/UFPA- Co-Orientadora)

Prof^a. Virgínia Aparecida da Silva Moris, D. Eng.
(UFSCar - Membro Externo)

Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D. Eng.
(ITEC/UFPA - Membro Interno)

Prof. Raul Nunes de Carvalho Júnior, D. Eng.
(PRODERNA/ITEC/UFPA – Membro Interno)

Prof. Rosinelson da Silva Pena, D. Eng.
(FEA/UFPA – Membro Externo)

BELÉM, PA - BRASIL
Maio de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Valente, Maria da Conceição da Costa, 1977

Processamento do extrato formulado antociânico de
açai (Euterpe Oleracea Mart.) em spray dryer para
obtenção de corante em pó/ Maria da Conceição da
Costa Valente.- 2017.

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria;

Coorientador: Cristiane Maria Leal Costa

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará.
Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia,
Belém, 2017

1.Frutas- Secagem 2. Açai- Secagem 3.
Antocianinas 4. Corantes 5. Secagem por Atomização I.
Título

CDD 22.ed.664.84

Dedico este Trabalho:

**Aos meus pais que nunca
pouparam esforços para
investir em minha educação,
aos meus irmãos que sempre
estiveram me apoiando e a
minha filha Anne Gabrielle
razão do meu viver.**

AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, pela sua bondade e misericórdia, ao permitir-me chegar até aqui e por ter posto em meu caminho algumas pessoas que, de tão especiais, foram fundamentais para a realização deste sonho;

À Professora Doutora **Cristiane Maria Leal Costa**, pela capacidade de orientação que tornou possível a realização deste trabalho, pela paciência que teve comigo e por ter me iniciado a vida científica;

Ao Professor Doutor **Lênio José Guerreiro de Faria** pela orientação, paciência, confiança durante a realização deste trabalho;

As minhas amigas **Elza Brandão, Carol Cruz, Erika Sousa, Lorena Corumbá, Daniela Lira, Elisangela Andrade e Hellen Carvalho**, pela força e incentivo durante a realização deste trabalho.

A Técnica de Laboratório **Rafaela Pinheiro** do LEQ, pelo auxílio que muito contribuíram na realização deste trabalho;

A equipe do laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) por disponibilizar a infraestrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho;

Ao Professor Doutor **Rosinelson Pena** da FAE por permitir usar as dependências do seu laboratório;

A Engenheira de Alimento Doutora **Heloisa Helena** por me auxiliar na realização dos experimentos;

A Equipe do Laboratório de Geociências da UFPA, pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Aos Professores Doutores **João Nazareno e Emanuel Negrão** por concessão da bolsa do CNPq;

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

O senhor é o meu pastor;
nada me faltará.

Ele me faz repousar em
pastos verdejantes.

Leva-me para junto das
águas de descanso; refrigera-me a
alma.

Guia-me pelas veredas da
justiça por amor do seu nome.

Ainda que eu ande pelo
vale da sombra da morte, não
temerei mal nenhum, porque tu
estás comigo; o teu bordão e o teu
cajado me consolam.

Preparas-me uma mesa na
presença dos meus adversários,
unges-me a cabeça com óleo; o
meu cálice transborda.

Bondade e misericórdia
certamente me seguirão todos os
dias da minha vida; e habitarei na
casa do Senhor para todo o
sempre.

SALMO 23

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

**PROCESSAMENTO DO EXTRATO FORMULADO ANTOCIÂNICO DE AÇAÍ
(*Euterpe Oleracea* Mart.) EM SPRAY DRYER PARA OBTENÇÃO DE
CORANTE EM PÓ**

Maria da Conceição da Costa Valente

Maio de 2017

Orientadores: Lênio José Guerreiro de Faria
Cristiane Maria Leal Costa

Área de Concentração: Uso e Transformação de recursos Naturais.

O presente trabalho visa à obtenção do corante de açaí em pó produzido pela técnica de secagem em spray dryer. No processo da secagem, a maltodextrina 20DE e o amido de fécula de mandioca modificado foram utilizados como agentes carreadores. Analisou-se a secagem do extrato formulado antociânico de açaí com base no planejamento estatístico considerando como variáveis de entrada: temperatura do ar de entrada e vazão mássica de alimentação sobre as variáveis de resposta: Umidade, Rendimento, Retenção de antocianinas e Atividade antioxidante do produto obtido. Constatou-se que a variável temperatura do ar de entrada e vazão mássica de alimentação, são fontes de variação estatisticamente significativas sobre as respostas através da análise. Foi estimado a condição ótima de secagem com base na análise estatística e com auxílio da técnica de otimização simultânea denominada Função Desejabilidade global. A partir das condições estabelecidas neste trabalho, alcançou-se um valor ótimo da Função de Desejabilidade considerado aceitável e excelente. Com a obtenção do corante de açaí a partir do seu ponto ótimo, foram construídas as isotermas de sorção. Os parâmetros termodinâmicos de sorção foram avaliados a partir do modelo de GAB e por meio das relações de Clausius-Clapeyron e Gibbs-Helmholtz. A teoria de compensação entalpia-entropia foi adequadamente aplicada às isotermas, indicando que o fenômeno de sorção de umidade do corante de açaí em pó é controlado pela entalpia. Avaliou-se também a estabilidade e conclui-se que a fotodegradação do corante em pó de açaí ocorreu de forma mais lenta e uniforme na ausência da luz. O corante obtido pode propiciar a utilização em diversas formas industriais (cosméticas, farmacêutica e alimentícias).

Palavra Chave: Açaí, Antocianinas, Spray dryer, Corante natural

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng)

PROCESSING EXTRACT FORMULATED ACAI ANTHOCYANINS (*Euterpe oleracea* Mart.) SPRAY DRYER TO DYE FOR OBTAINING POWDER

Maria da Conceição da Costa Valente

Maio de 2017

Advisors: Lênio José Guerreiro de Faria
Cristiane Maria Leal Costa

Research Area: Use and Transformation of Natural

The present work aims to obtain açai powder dye produced by drying technique spray dryer. In the drying process, maltodextrin 20DE and modified manioc starch were used as carrier agents. It analyzed the drying of açai extract based on the statistical design, considering as input variables: input air temperature and feeding volumetric flow rate on the response variables: humidity, powder recovery, anthocyanin retention and antioxidant activity the product. Input air temperature and feeding volumetric flow were found to be the statistically significant sources of variation on the responses. It has been estimated the optimum condition of drying based on statistical analysis and with the aid of simultaneous optimization technique called global Desirability Function. From the conditions set out in this work, it was reached a great value Desirability Function acceptable and excellent. With getting the açai dye from its optimal point, the sorption isotherms were built. Thermodynamic sorption parameters were evaluated from the GAB model and through relations Clausius-Clapeyron and Gibbs-Helmholtz. The compensation theory enthalpy-entropy was properly applied to the isotherms, indicating that the moisture sorption phenomenon of dye in açai powder is controlled by enthalpy. Was evaluated also stability and it is concluded that the photodegradation of dye açai powder occurred more slowly and evenly in the absence of light. The dye obtained can provide the use in various industrial forms (cosmetic, pharma and food).

Keywords: Açai, anthocyanins, spray dryer, natural dye

SUMÁRIO

CAPITULO 1- INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 2- REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 AÇAÍ	4
2.2 COMPOSTOS FENÓLICOS	7
2.3 ANTOCIANINAS	9
2.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	14
2.5 CORANTES	15
2.6 COR INSTRUMENTAL	18
2.7 SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO (SPRAY DRYER)	19
2.8 AGENTES CARREADORES (AGENTES ENCAPSULANTES)	25
2.9 ISOTERMAS DE SORÇÃO	27
2.9.1 Modelos matemáticos para prever as isotermas de sorção	29
2.9.2 Tipos de isotermas de sorção	31
2.9.3 Propriedade Termodinâmica	32
2.9.4 Calor isostérico de sorção	33
2.9.5 Teoria da compensação	35
2.10 REOLOGIA	36
2.10.1 Fluido Newtonianos	37
2.10.2 Fluido não-Newtonianos	37
2.10.3 Modelos reológicos	39
2.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	41
2.12 TRABALHOS REALIZADOS EM ESPRAY DRYER	41
2.13 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS	44

2.14 FUNÇÃO DESEJABILIDADE	46
CAPITULO 3- MATERIAS E MÉTODOS	49
3 MATERIAS	50
3.1 Matéria –Prima	50
3.2. MÉTODOS	50
3.2.1 Teste da adição de ácido cítrico em solução etanol 92,8°	50
3.2.2 Preparação do extrato antociânico de açaí	50
3.2.3 Preparação do extrato antociânico formulado de açaí	50
3.2.4 Caracterização do extrato antociânico e extrato antociânico formulado de açaí	51
3.2.5 Análise Reológica	52
3.3 SECAGEM DO EXTRATO ANTOCIÂNICO FORMULADO DE AÇAÍ EM SPRAY DRYER	53
3.3.1 Procedimento experimental da secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer	56
3.3.2 Análise do pó obtido no seu ponto ótimo de secagem	58
CAPITULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 TESTE CINÉTICO DE ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO EM SOLUÇÃO DE ETANOL 92,8°	64
4.2 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO ANTOCIÂNICO E DO EXTRATO ANTOCIÂNICO FORMULADO DE AÇAÍ	65
4.3 ANÁLISE DA REOLOGIA DO EXTRATO ANTOCIÂNICO FORMULADO DE AÇAÍ	65
4.4 RESULTADO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA	68
4.4.1 Análise da variável de resposta Umidade	71
4.4.2 Análise da variável de resposta Rendimento	75
4.4.3 Análise da variável de resposta Retenção de antocianinas	79
4.4.4 Análise da variável de resposta Atividade Antioxidante	82
4.5 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	86
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE DE AÇAÍ NO PONTO ÓTIMO DE	88

SECAGEM	
4.6.1 Morfologia	88
4.6.2 Resultado da caracterização física	90
4.7 ESTUDO HIGROSCOPICO	93
4.7.1 Isotermas de adsorção e dessorção de umidade para o corante de açaí em pó	93
4.7.2 Propriedades Termodinâmicas do corante de açaí em pó	99
4.7.2.1 Calor Isostérico de sorção	99
4.7.2.2 Entropia Diferencial	101
4.7.2.3 Teoria da Compensação Entalpia-entropia	102
4.8 ESTUDO DA ESTABILIDADE	104
4.8.1 Cinética da degradação das antocianinas	104
4.8.2 Degradação de mudança de cor durante a estabilidade	107
CAPITULO 5- CONCLUSÕES	111
REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-	Palmeira (A) e Cachos de açaí (B)	5
Figura 2.2-	Fruto do açaí cortado ao meio: A- endosperma, B - endocarpo, C- mesocarpo, D – embrião	5
Figura 2.3-	Corte Histológico do fruto de açaí com aumento de 100 vezes: 1- epiderme, 2- parênquima Fenólicos ou antocianínico, 3-esclerênquima externo, 4 – parênquima interno de reserva, 5 – região do sistema vascular, 7 - endosperma	6
Figura 2.4-	Principais Antocianidinas em alimentos	10
Figura 2.5-	Transições das estruturas das antocianinas em função do pH (R1; R2 = H,OH, OCH ₃)	12
Figura 2.6-	Degradação térmica da antocianina monoglicosídeo a pH 3,7 acelerada pela temperatura	14
Figura 2.7-	Significado geométrico das coordenadas L* a* b* e c* h*	19
Figura 2.8-	Esquema do funcionamento de um spray dryer	20
Figura 2.9-	Formação da microcápsula na secagem por spray dryer	21
Figura 2.10-	Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar acima do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula	22
Figura 2.11-	Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar abaixo do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula.	22
Figura 2.12-	Isotermas de dessorção e adsorção	28
Figura 2.13-	Isotermas de sorção de água de um alimento desidratado	29
Figura 2.14-	Tipos de isotermas de sorção	31
Figura 2.15-	Representação gráfica de fluidos não-newtonianos dependentes do tempo	38
Figura 2.16-	Curvas de fluxo para fluidos newtonianos e não-newtonianos independentes do tempo	39
Figura 2.17-	Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR	45
Figura 3.1-	Frutos de açaí usado neste trabalho	49
Figura 3.2-	Extrato antociânico formulado de açaí para obtenção do corante em pó	51
Figura 3.3-	Spray dryer Büchi B-290 (A) e o esquema do equipamento (B)	54
Figura 3.4-	Sequências de atividade realizada para avaliação do processo de secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer	58

Figura 4.1-	Cinética de adição de ácido cítrico em etanol 92.8°	64
Figura 4.2-	Curva de escoamento para o extrato antociânico formulado de açaí ajustado ao modelo de Herschel-Bulkley	66
Figura 4.3-	Viscosidade em função da taxa de deformação do extrato formulado de açaí	67
Figura 4.4-	Diagrama de pareto para a variável de resposta Umidade	69
Figura 4.5-	Diagrama de pareto para a variável de resposta Rendimento	69
Figura 4.6-	Diagrama de pareto para a variável de resposta Retenção de antocianinas	69
Figura 4.7-	Diagrama de pareto para a variável de resposta Atividade Antioxidante	69
Figura 4.8-	Gráfico normal dos resíduos para a resposta Umidade	73
Figura 4.9-	Distribuição dos resíduos para a resposta Umidade	73
Figura 4.10-	Superfície de resposta para o parâmetro Umidade	74
Figura 4.11-	Curva de contorno para o parâmetro Umidade	75
Figura 4.12-	Gráfico normal dos resíduos para a resposta Rendimento	76
Figura 4.13-	Distribuição dos resíduos para a resposta Rendimento	77
Figura 4.14-	Superfície de resposta para o parâmetro Rendimento	78
Figura 4.15-	Curva de contorno para o parâmetro Rendimento	78
Figura 4.16-	Gráfico normal dos resíduos para a resposta Retenção de antocianinas	80
Figura 4.17-	Distribuição dos resíduos para a resposta Retenção de antocianinas	81
Figura 4.18-	Superfície de resposta para o parâmetro Retenção de antocianinas	81
Figura 4.19-	Curva de contorno para o parâmetro Retenção de antocianinas	82
Figura 4.20-	Gráfico normal dos resíduos para a resposta Atividade Antioxidante	84
Figura 4.21-	Distribuição dos resíduos para a resposta Atividade Antioxidante	84
Figura 4.22-	Superfície de resposta para o parâmetro Atividade Antioxidante	85
Figura 4.23-	Curva de contorno para o parâmetro Atividade Antioxidante	85
Figura 4.24-	Perfis para os valores de preditos e a função desejabilidade	87
Figura 4.25-	Imagens das partículas resultantes da secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer no seu ponto ótimo	89

Figura 4.26-	Imagem do MEV (A) e espectros de EDS (B) para o ponto de análise	89
Figura 4.27-	Pó do corante de açaí obtido no seu ponto ótimo	92
Figura 4.28-	Efeito da temperatura na adsorção do corante em pó de açaí	97
Figura 4.29-	Efeito da temperatura na dessorção do corante em pó de açaí	97
Figura 4.30-	Histerese das isotermas de sorção a 20°C para o corante em pó de açaí	98
Figura 4.31-	Histerese das isotermas de sorção a 30°C para o corante em pó de açaí	99
Figura 4.32-	Histerese das isotermas de sorção a 40°C para o corante em pó de açaí	99
Figura 4.33-	Calor Isostérico líquido de sorção para o corante em pó de açaí	100
Figura 4.34-	Entropia Diferencial de sorção para o corante em pó de açaí	102
Figura 4.35-	Relação entropia-entalpia para dessorção e adsorção para o corante em pó de açaí	103
Figura 4.36-	Cinética de degradação das antocianinas ao longo de armazenagem na presença e ausência da luz	105
Figura 4.37-	Comportamento da coordenada c^* durante a estabilidade do corante na ausência de presença da luz	108
Figura 4.38-	Comportamento da coordenada h^* durante a estabilidade do corante na ausência de presença da luz	109
Figura 4.39-	Diferença total de cor do corante em pó de açaí durante o estudo de estabilidade na presença e ausência de luz	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-	Composição Química e valor nutricional do açaí	7
Tabela 2.2-	Antocianinas frequentes em alimentos e suas fontes	11
Tabela 2.3-	Corantes alimentícios de uso tolerado no Brasil	17
Tabela 2.4-	Características de diversos sistemas de atomização	21
Tabela 2.5-	Valores escalonados de d ou D	48
Tabela 3.1-	Modelos matemáticos utilizados para avaliar a reologia do extrato antociânico formulado de açaí	53
Tabela 3.2-	Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para a secagem em spray dryer extrato antociânico formulado de açaí.	55
Tabela 3.3-	Matriz de planejamento para a secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer	55
Tabela 3.4-	Classificação da fluidez do poder de coesão do pó	60
Tabela 3.5-	Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos	62
Tabela 3.6-	Modelos matemáticos na predição dos dados de degradação dos teores de antocianinas do corante em pó de açaí	62
Tabela 3.7-	Tempo de meia-vida para diferentes ordens da reação	63
Tabela 4.1-	Resultado da caracterização do extrato de açaí e do extrato formulado	65
Tabela 4.2-	Dados experimentais do comportamento reológico do extrato de açaí formulado	66
Tabela 4.3-	Resultado Reológico do extrato antocianico formulado de açaí	67
Tabela 4.4-	Matriz de experimentos e os resultados experimentais para obtenção do corante em pó de açaí	68
Tabela 4.5-	Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta (Umidade Final)	71
Tabela 4.6-	Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta (Rendimento)	75
Tabela 4.7-	Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta (Retenção de antocianinas)	79
Tabela 4.8-	Análise da variância (ANOVA) para a variável de resposta (Atividade Antioxidante)	82
Tabela 4.9-	Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo de secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer	86

Tabela 4.10-	Teores dos elementos químicos majoritários obtidos por EDS da amostra do corante em pó de açaí	90
Tabela 4.11-	Resultado da caracterização física do corante de açaí no ponto ótimo	90
Tabela 4.12-	Resultados dos ajustes dos modelos das isotermas de adsorção do corante em pó de açaí	94
Tabela 4.13-	Resultados dos ajustes dos modelos das isotermas de dessorção do corante em pó de açaí	94
Tabela 4.14-	Modelos matemáticos para descrição dos calores isostéricos integral de sorção do corante em pó de açaí	101
Tabela 4.15-	Modelos matemáticos para descrição das entalpias diferenciais de sorção do corante em pó de açaí	101
Tabela 4.16-	Parâmetros característicos obtidos pela relação entre entalpia-entropia para o corante em pó de açaí	102
Tabela 4.17-	Teor de antocianinas totais e perda durante o estudo da estabilidade submetida à presença e ausência da luz	104
Tabela 4.18-	Parâmetros cinéticos para a degradação dos teores de antocianinas	105
Tabela 4.19-	Tempo de meia-vida para o corante em pó de açaí	105
Tabela 4.20-	Resultados obtidos para os parâmetros de cor do corante em pó de açaí durante avaliação da estabilidade	107

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

% b.s – percentagem em base seca

$E_{1cm}^{1\%}$ - Coeficiente de absorvidade (98,29)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação, (S^{-1})

ρ_B - densidade aparente, (g/cm^3)

ρ_T - densidade compactada, (g/cm^3)

ρ_p - densidade da partícula, (g/cm^3)

τ_0 - tensão de cisalhamento inicial, (Pa)

a^* - intensidade da cor vermelha ou verde

a, b, c - constantes empíricas

$Abs\lambda_{m\acute{a}x}$ - absorvância no comprimento de onda máximo (535nm)

a_0^* - intensidade da cor vermelha ou verde no ponto zero

a_w - atividade de água (Adimensional)

b^* - intensidade da cor amarela ou azul

b_0^* - intensidade da cor amarela ou azul no ponto zero

C- concentração final

c^* - croma

C_0 –concentração inicial

DMR- desvio médio relativo

df- graus de liberdade

DPPH- 2,2-difenil-1-picril-hidrozoila

dr- distribuição dos resíduos

e- erro padrão da estimativa

Fd- fator de diluição

h^* - ângulo de tonalidade

H1- calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura

Hm - calor de sorção da umidade na monocamada

Hn - calor de sorção da umidade nas multicamadas

k - constante de velocidade

K_1 , K_2 , N_1 e N_2 – constante do modelo (verificar)

K_H – índice de consistência, (Pa.sⁿ)

L^* - luminosidade

L_o^* - luminosidade no ponto zero

MEV- microscopia eletrônica de varredura

mgET/g amostra – miligrama de equivalente de Trolox por grama de amostra

m_s – massa do sólido, (g)

m_{ss} - massa de sólidos secos

η - viscosidade absoluta, (Pa.s)

N- número de experimentos

°Brix- sólidos solúveis totais, (%)

pf- peso da placa com o pó em equilíbrio, (g)

pH – potencial hidrogeniônico

pi- peso inicial da placa com o pó, (g)

Qst – calor isostérico de sorção total, (kJ/mol)

qst – calor isotérico de sorção diferencial, (kJ/mol)

R- constante universal dos gases, (8,314 J/mol.K)

R^2 - coeficiente de determinação

RH- Razão de Hauser

Sd- entropia diferencial, (kJ/mol.K)

T – temperatura absoluta, (°K)

T - temperatura, (°C)

t – tempo (min)

t - tempo (dias)

$t_{1/2}$ - tempo de meia vida

T_B – temperatura isocinética, (°K)

T_{hm} - temperatura média harmônica, (°K)

T_s – teor de sólidos, (%)

$X(t)$ – umidade da amostra com o tempo, (g)

X_1 e X_2 – variável codificada

X_{bs} - umidade em base seca, (%)

X_{bu} - umidade em base úmida, (%)

X_m – monocamada do modelo de GAB, (%)

Y - valores experimentais

Y' - valores preditos

ΔE^* - variação da cor

ΔG - energia livre de Gibbs, (kJ/mol)

ε - porosidade, (%)

λ_{vap} - calor latente de vaporização da água livre

τ – tensão de cisalhamento, (Pa)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Diante da crescente demanda de mercado por produtos naturais e de boa qualidade, se faz necessária à reavaliação de insumos e processos utilizados pela indústria em geral. Essa tendência mundial impacta principalmente as indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos, uma vez que os aditivos sintéticos utilizados nos produtos gerados por esses segmentos industriais podem causar problemas à saúde devido a sua elevada toxicidade. A solução encontrada para esta questão está no uso de aditivos naturais, os corantes naturais. Entretanto, a aplicação de corantes naturais ainda apresenta alguns problemas, principalmente os decorrentes da instabilidade à incidência direta de luz e oxigênio, extração e secagem, em razão das variações de safra da matéria prima, bem como da sua conservação em função das condições de armazenagem, temperatura e umidade relativa do ar. Neste cenário, as plantas corantes da região amazônica destacam-se como importante matéria prima para a obtenção destes insumos, devido principalmente, às suas características naturais e não tóxicas. Sendo assim, a busca de fontes naturais viáveis de pigmentos é um desafio para a indústria.

Em relação à aplicação desse extrato em alimentos ou como constituinte de formulações farmacêuticas, o principal problema a ser enfrentado é a sensibilidade das antocianinas frente a fatores como luz, temperatura, presença de oxigênio, pH e aqueles associados à composição da fruta, tal como o tipo de antocianina e estrutura química (KECHINSKI, 2011).

A síntese artificial de antocianinas é um processo complexo e de alto custo. Em geral, a obtenção desses compostos envolve sua extração a partir de espécies vegetais, principalmente frutas, nas quais o teor de antocianinas é mais alto. O custo de comercialização de antocianinas isoladas e quimicamente puras é muito alto (um miligrama de antocianina pode custar mais de 1.000 dólares). Portanto, é necessário expandir as possibilidades de sua obtenção em larga escala, a partir de fontes naturais de forma sustentável, para viabilizar o desenvolvimento de aplicações, com grandes benefícios para a sociedade (CANAL CIÊNCIA, 2011).

O açaí tornou-se um dos principais produtos da Amazônia e é exportado para outras regiões do mundo, inclusive América do Norte, principalmente depois de ter sido

considerado “superalimento”, pois apresenta sua composição química alto valor calórico, com elevado percentual de lipídeos, e nutricional, pois é rico em proteínas e minerais (SOUZA, 2012). A composição fitoquímica da polpa de açaí tem sido bem caracterizada, revelando que este fruto é rico em antocianinas pigmentos naturais pertencentes à família dos flavonoides e responsáveis pela coloração do açaí e por seu poder antioxidante, sendo a cianidina 3-glicosídeo e cianidina 3-rutinosídeo os principais constituintes.

A secagem por spray dryer é um método estabelecido e amplamente utilizado para transformar produtos líquidos em pó. O processo envolve a secagem de soluções dentro de uma câmara onde o ar quente evapora o solvente da solução, deixando as partículas secas. O produto seco pode ser armazenado à temperatura ambiente por alguns períodos de tempo sem comprometer a estabilidade do pó. Esta técnica é o meio de secagem de alimentos amplamente empregado, abrangendo desde pequenas até largas produções de uma grande variedade de produtos (BOONYAI *et al.*; 2006).

O estudo de compostos bioativos em extrato de frutos tropicais e exóticos, como o fruto do açaí é muito importante, uma vez que poderá se tornar viável na adição em alimentos formulados e bebidas. O objetivo deste trabalho foi realizar a secagem do extrato antociânico de açaí em spray dryer usando na sua formulação maltodextrina 20DE e amido de fécula de mandioca modificado como agentes carreadores. A extração das antocianinas do açaí foi realizada com solvente orgânico (etanol 92,8%) e água, acidificado com ácido cítrico. Para o estudo foi feito o planejamento estatístico composto central rotacional, onde as variáveis independentes do processo foram: temperatura do ar de entrada e vazão volumétrica de alimentação, tendo como variáveis de respostas do corante: umidade, rendimento em pó, retenção de antocianinas e atividade antioxidante. Foi estimado a condição ótima de secagem com base na análise estatística e com auxílio da técnica de otimização simultânea denominada Função Desejabilidade. Assim, propõem-se ainda como objetivos específicos:

- Obtenção do extrato de açaí, por extração com solvente orgânico;
- Obter experimentalmente uma avaliação cinética de adição de ácido cítrico em etanol 92,8%;
- Caracterizar o extrato de açaí e o extrato formulado com maltodextrina e amido de mandioca modificado, quanto às suas propriedades físicas-químicas (pH, sólidos solúveis totais (Brix°), teor de sólidos totais, antocianinas totais, atividade antioxidante, fenólicos totais);

- De posse do ponto ótimo obtido de secagem, realizar a secagem do extrato formulado, para a obtenção das seguintes análises: MEV, solubilidade do pó, densidade aparente, densidade compactada, densidade da partícula, poder coesivo, fluidez, porosidade, cor, isothermas de sorção e estabilidade do produto obtido.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AÇAÍ

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é nativo da Amazônia brasileira e o Estado do Pará é o principal centro de dispersão natural dessa palmácea. Populações espontâneas também são encontradas nos Estados do Amapá, Maranhão, Mato Grosso, Tocantins; e em países da América do Sul (Venezuela, Colômbia, Equador, Suriname e Guiana) e da América Central (Panamá). No entanto, é na região do estuário do Rio Amazonas que se encontram as maiores e mais densas populações naturais dessa palmeira, adaptada às condições elevadas de temperatura, precipitação pluviométrica e umidade relativa do ar (NOGUEIRA, 2006).

O fruto do açaí é arredondado, com aproximadamente 2 g de peso (17% do fruto é comestível) e sua cor é roxa quase preta (SOUZA *et al.*, 2012). Esta fruta tornou-se um dos principais produtos da Amazônia e é exportada para outras regiões do mundo, inclusive América do Norte, principalmente depois de ter sido considerado “superalimento” (SOUZA *et al.*, 2012). Nos últimos anos o açaí tem sido objeto de muita atenção devido ao seu alto potencial antioxidante e atua como alimento funcional (KANG, 2010; GUERRA, 2011).

O açaizeiro inicia seu ciclo de produção de frutos com a idade entre 3 e 4 anos. A sua inflorescência é formada por um conjunto de ramos com números variáveis de flores masculinas e femininas. A Palmeira é delgada e alta, e pode atingir uma altura de 20 a 25 metros, apresentando folhas grandes, compridas e recortadas em tiras, de cor verde-escura, com até 2 metros de comprimento. Produz, cada uma, entre 6 e 8 cachos com 2,5 kg para cada cacho, representa de 15 a 20 kg de frutos por palmeira (em duas safras) e de 12 a 25 toneladas de frutos/ha/ano. Os troncos são lisos, roliços, longos, de cor clara, sem espinhos. Existem dois períodos de produção, a safra de inverno (correspondendo à estação chuvosa) que se estende de janeiro a junho. Nesse período, normalmente, são colhidos em diferentes estágios de maturação, têm a coloração roxo-azulado e o açaí produzido é considerado de qualidade inferior. A safra de verão de julho a dezembro ocorre no período de estiagem, com um volume de produção de duas a três vezes maiores que a safra de inverno. Os cachos apresentam maior homogeneidade

quanto ao estágio de maturação e o açaí obtido tem a coloração vermelho-arroxeadada, o qual é considerado de melhor qualidade sensorial.

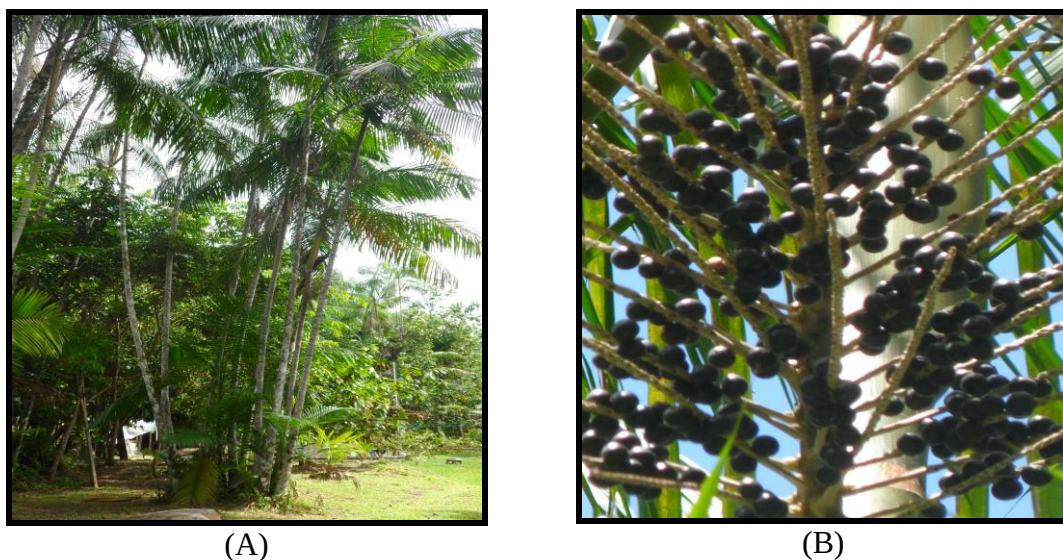


Figura 2.1- Palmeira (A) e cachos de açaí (B)
Foto: Maria valente.

O fruto é colhido subindo-se na palmeira (Figura 2.1 A) com o auxílio de um trançado de folha amarrado aos pés chamado de peconha. Cada fruto (Figura 2.1 B) apresenta-se como uma pequena drupa séssil, de forma globulosa, arredondada, com um diâmetro de 1 a 2 cm e um peso médio de 0,8 a 2,3 g.

A estrutura do fruto pode ser dividida em: epicarpo (ou epiderme) por se muito fino não é visível a olho nu, mesocarpo, endocarpo, endosperma e embrião. A bebida açaí é feita a partir do epicarpo e do mesocarpo. O fruto de açaí quando cortado ao meio e expondo suas diferentes estruturas é apresentado na Figura 2.2.

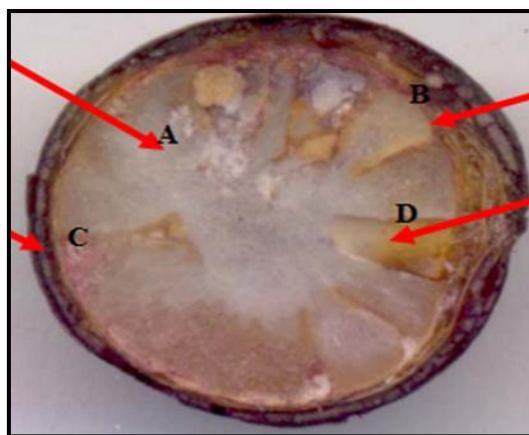


Figura 2.2- Fruto do açaí cortado ao meio: A- endosperma, B- endocarpo, C- mesocarpo, D- embrião.
Fonte: Thais França Stefanini (2010)

O corte histológico do fruto é apresentado na Figura 2.3, onde se observa do exterior para o interior: (1) epiderme unisseriada coberta por uma fina camada de cutícula; (2) parênquima fundamental externo, fenólico ou antocianínico (0,13 mm) e constituído de pelo menos dez camadas de células; (3) camada externa de esclerênquima (0,3 mm), constituída por paredes secundárias grossas; (4) parênquima interno (0,31 mm), cujas células acumulam lipídeos; (5) região onde se situa o sistema vascular (0,3 mm), monostelos; e (6) endocarpo, que contém o endosperma (7) em seu interior, onde predominam células com paredes muito espessas (RIBEIRO *et al.*, 2008; RIBEIRO, 2010).

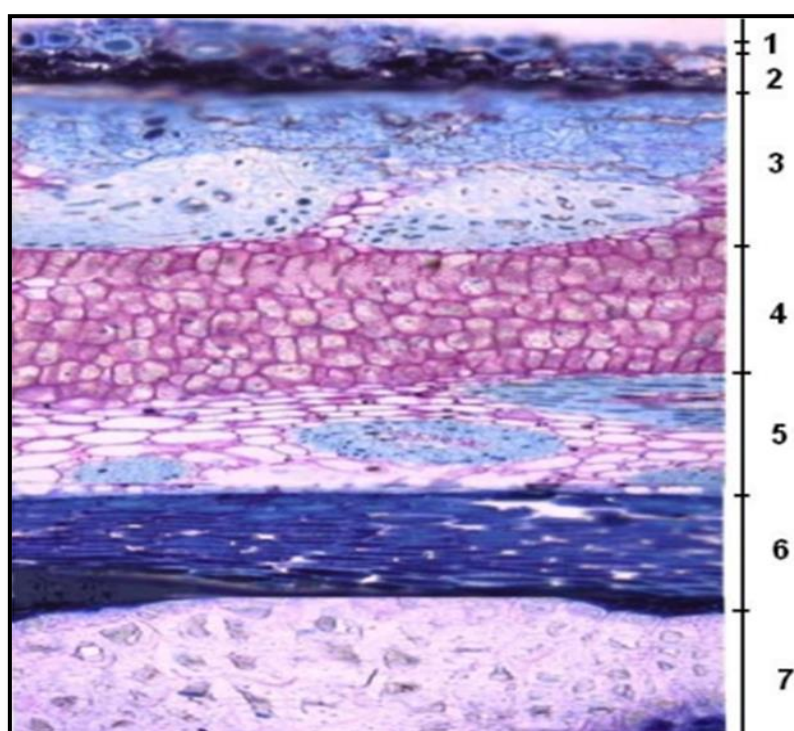


Figura 2.3- Corte histológico do fruto de açaí com aumento de 100 vezes, mostrando cada uma das camadas: 1- Epiderme, 2- Parênquima fenólico ou antocianínico, 3- Esclerênquima externo, 4- Parênquima interno de reserva, 5-Região do sistema vascular, 6-Endocarpo, 7-Endosperma.
Fonte: Thais França Stefanini (2010).

O açaí é considerado alimento de alto valor calórico, com elevado percentual de lipídeos, e nutricional, pois é rico em proteínas e minerais. Nas áreas de exploração extrativa, o açaí representa a principal base alimentar da população, notadamente dos ribeirinhos da região do estuário do Rio Amazonas (EMBRAPA, 2006). A composição química e o valor nutricional do açaí são discriminados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Composição química e valor nutricional do açaí

Composição	Unidade	Quantidade
Ph	-	5,80
Matéria seca	%	15
Energia	Kcal/100g	66,3
Proteínas	(1)	13
Lipídeos totais	(1)	48
Açúcares totais	(1)	1,5
Açúcares redutores	(1)	1,5
Frutose	(1)	0,0
Glicose	(1)	1,5
Sacarose	(1)	0,0
Fibras brutas	(1)	34 *
Cinzas	(1)	3,5
Sódio	(2)	56,40
Potássio	(2)	932
Cálcio	(2)	286
Magnésio	(2)	174
Ferro	(2)	1,5
Cobre	(2)	1,7
Zinco	(2)	7,0
Fósforo	(2)	124
Vitamina B1	(2)	0,25
α – Tocoferol (Vitamina E)	(2)	45

(1) em g/100g de matéria seca e (2) em mg/100g de matéria seca; * Cálculo por diferença.

Fonte: Rogez (2000).

Alto conteúdo de ácidos graxos insaturados foi encontrado no fruto de açaí, destacando a presença dos ácidos oleico e linoleico. Em 100 g de peso seco de açaí, 32,5g são gorduras (saturadas e insaturadas). Dessas gorduras totais, 8,5 g estão representadas por ácidos graxos saturados, destacando-se a presença do ácido palmítico e 24g (74%) estão representadas por ácidos graxos insaturados (SCHAUSS *et al.*, 2006a). A composição fitoquímica do fruto de açaí tem sido bem caracterizada, revelando que este fruto é rico em antocianinas que apresentam pigmentos naturais pertencentes à família dos flavonoides e responsáveis pela coloração do açaí e por seu poder antioxidante, sendo a cianidina 3-glicosídeo e a cianidina 3-rutinosídeo os principais constituintes (SCHAUSS *et al.*, 2006b).

2.2 COMPOSTOS FENÓLICOS

Compostos fenólicos são substâncias formadas por, no mínimo, um anel aromático, em que pelo menos um hidrogênio é substituído por um grupo hidroxila. A

maioria é encontrada sob a forma de ésteres ou de heterosídeos, e não na forma livre na natureza (SIMÕES *et al.*, 2000). As propriedades benéficas desses compostos podem ser atribuídas à capacidade de sequestrar os radicais livres, devido às propriedades de óxido-redução, desempenhando importante papel na eliminação e desativação desses radicais (BIANCHI e ANTUNES, 1999; DEGÁSPARI e WASZCZYNSKYJ, 2004). A composição dos polifenóis nos alimentos pode variar com o tipo, época de colheita, fatores do meio ambiente, processamento e armazenamento (MANACH *et al.*, 2004).

Dentre os antioxidantes fenólicos mais comuns advindos de fontes naturais destacam-se os ácidos fenólicos, os taninos, os flavonoides e os tocoferóis (ANGELO e JORGE, 2007). Os compostos fenólicos possuem moléculas que interagem com os radicais livres e são consumidos durante a reação. Essas moléculas podem ser simples ou com alto grau de polimerização, e se apresentam livres ou ligadas a açúcares e proteínas (ANGELO e JORGE, 2007).

Os principais compostos fenólicos presentes na dieta humana são os flavonóides, os ácidos fenólicos e os taninos. Os flavonóides são compostos de baixo peso molecular que ocorrem nas plantas, ligados a sacarídeos, na forma de glicosídeos, ou agliconas (KING e YOUNG, 1999). Os ácidos fenólicos podem ser divididos em derivados do ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico, que conferem propriedades antioxidantes aos vegetais que os possuem. Já os taninos possuem alto peso molecular, consequência de várias polimerizações, e podem ser divididos em taninos condensáveis e hidrolisáveis (ANGELO e JORGE, 2007).

Os compostos fenólicos têm despertado grande interesse devido ao seu alto teor nos vegetais e elevado poder antioxidante, capaz de remover radicais livres, quelar íons metálicos com atividade redox, modular a expressão gênica e interagir com mecanismos de sinalização celular; sendo atribuída grande parte de sua bioatividade a estas características. As propriedades antioxidantes dos compostos fenólicos instigaram muitos estudiosos a avaliar a influência desses compostos na prevenção de doenças, como certos tipos de câncer, doenças cardiovasculares, diabetes, acidentes vasculares cerebrais e outras doenças relacionadas ao envelhecimento (GAMELLA *et al.*, 2006; FUSCO *et al.*, 2010). Um dos métodos mais empregados para determinação dos compostos fenólicos utiliza o Reagente de Folin-Ciocalteu. Este reagente consiste na mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotúngstico, sendo que o molibdênio encontra-se no estado de oxidação (cor amarela). Na presença de agentes redutores, como os compostos fenólicos, são formados complexos molibdênio-tungstênio (cor azul). O

número de grupos hidroxilas (ou grupos oxidáveis) determina a intensidade da cor formada (ANGELO e JORGE, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

2.3 ANTOCIANINAS

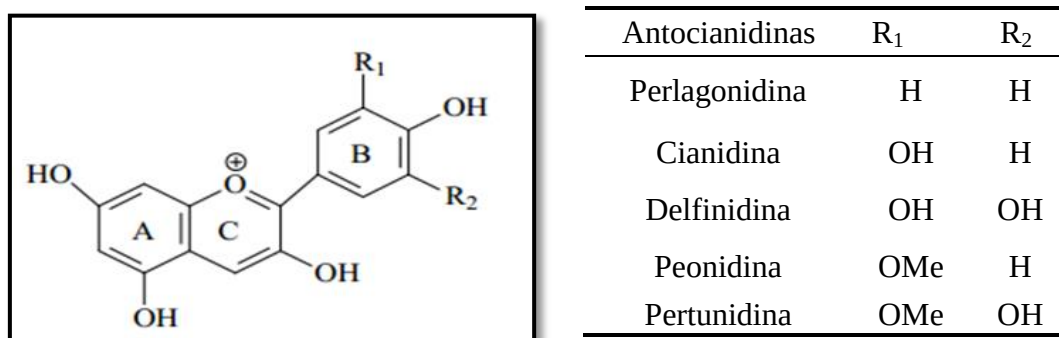
O interesse nas antocianinas tem aumentado significativamente devido a suas cores atrativas, solubilidade em água (o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos) e efeitos benéficos à saúde promovidos por diversos mecanismos de ação, incluindo a capacidade antioxidante (COSTA, 2005; VOLP *et al.*, 2008; TAFFARELLO, 2008). As antocianinas possuem grande potencial em reduzir o risco de desenvolvimento da aterosclerose. Os mecanismos envolvidos neste processo são, principalmente, referentes às atividades antioxidantes das antocianinas e a capacidade destes compostos em reduzir fatores pró-inflamatórios (CARDOSO *et al.*, 2011).

Por causa dos grupos substituintes polares (hidroxilas, carboxilas e metoxilas) e glicosilas residuais ligados aos anéis aromáticos, as antocianinas são moléculas polares. Sendo assim, elas são mais solúveis em água do que em solventes não-polares, porém, dependendo das condições do meio, as antocianinas podem ser solúveis em éter. Essas características ajudam na extração e separação destes pigmentos (VALDUGA *et al.*, 2008).

Antocianinas são classificadas quimicamente como flavonoides e são os principais pigmentos naturais responsáveis pelas cores rosa, laranja, vermelha, violeta e azul de certos vegetais, em frutas, pétalas de flores e em folhas (McGHIE *et al.*, 2006; JING e GIUSTI, 2007).

O termo antocianinas (do grego anthos = flores; kianos = azul) foi proposto em 1835 por Marquat, referindo-se a pigmentos azuis, violetas e vermelhos encontrados em flores (MARKAKIS, 1982), que são solúveis em água e em misturas de água e álcool e insolúveis em óleos e gorduras (ARAÚJO, 2011). Sua biossíntese e acúmulo dependem de alguns fatores como luz, temperatura, condição nutricional, hormônios, danos mecânicos e ataque de patógenos. A luz é o fator externo mais importante na biossíntese por fotoativar indiretamente as enzimas envolvidas no sistema fitocromo. Fatores genéticos definem as substituições nos carbonos 3 e 5 do anel B as quais definem as agliconas, ou antocianidinas, sendo seis as de principal interesse em alimentos (Figura 2.4). As substituições no anel B contribuem para a variação de cor, porém o pH, a

concentração na solução e a presença de co-pigmentos são também fatores importantes (GRISEBACH, 1982; MAZZA e BROUILLARD, 1990; WROLSTAD *et al.*, 2005).



Figuras 2.4 - Principais Antocianidinas em alimentos
Fonte: HARBORNE, 1967

As antocianinas se apresentam no vegetal predominantemente na forma de mono ou di-glicosídeos, e muito pouco na forma de agliconas, com as glicosilações ocorre mais frequentemente nos carbonos 3 e 5, pode, porém também ocorrer, ainda que raramente, como triglicosídeos nas posições 7, 3, 4 e/ou 5. Os açúcares mais encontrados são mono e dissacarídeos como glicose, ramnose, galactose, xilose e arabinose. As antocianinas podem ainda sofrer acilações nas moléculas do açúcar, em muitos casos por ácidos, tais como *p*-cumárico, cafeico, ferrúlico ou sinápico, e com menor frequência pelos ácidos *p*-hidroxibenzóico, malônico ou acético. Geralmente, os ácidos se ligam ao carbono 3 da molécula do açúcar, sendo que, em alguns pigmentos, essa ligação ocorre no grupamento 6-hidroxil e muito raramente no 4-hidroxil (FRANCIS, 1982; FRANCIS, 1993; SHAHIDI e NACZK, 1993).

Tais pigmentos também estão presentes em alimentos derivados de vegetais como polpas, sucos, geleias, cascas, licores e vinhos. Dessa forma, esses alimentos tornam-se importantes fontes de corantes, bem como de compostos antioxidantes e anti-radicais livres (SILVA *et al.*, 2004). A Tabela 2.2 mostra diferentes antocianinas e suas principais fontes.

Tabela 2.2 - Antocianinas frequentes em alimentos e suas fontes

Antocianinas	Fontes
Cianidina-3-glicosídeo	Uva, vinho, cereja, jambolão, morango, amora, maçã, azeitona, açaí*
Cianidina-3,5-glicosídeo	Uva, vinho, cereja, figo, marmelo
Peonidina-3-glicosídeo	Uva, vinho, cereja, jabuticaba
Malvidina-3-glicosídeo	Uva, vinho
Malvidina-3,5-diglicosídeo	Uva, vinho, feijão, inhame
Cianidina-3-galactosídeo	Maçã, cacau
Cianidina-3- <i>p</i> -cumarilsoforosídeo-5-glicosídeo	Repolho roxo
Pelargonidina-3-soforosídeo-5-glicosídeo	Rabanete
Pelargonidina-3-glicosídeo	Morango, tamarindo
Delfinidina-3,5-diglicosídeo	Berinjela, feijão, uva romã
Delfinidina-3-cafeoilglicosídeo-5-glicosídeo	Berinjela
Petunidina-3-glicosídeo	Uva, vinho, feijão, mirtilo, laranja.

Fonte: Malacrida e Motta, 2006.

*Costa *et al.*, 2015.

Os fatores mais importantes relacionados com a cor e estabilidade das antocianinas são: o pH, as enzimas, a copigmentação, a presença de oxigênio e a temperatura. Existem também outros fatores importantes como a presença de íons metálicos, enzimas e ácido ascórbico ou açúcares (DELGADO-VARGAS e PAREDES-LÓPEZ, 2003; JING, 2006; CERRO-QUINTANA, 2009).

O pH é um dos fatores mais importante, uma vez que, em soluções aquosas, as três estruturas que a água pode apresentar (H^+ , OH^- e H_2O) são altamente reativas com os pigmentos antocianicos. Dependendo da acidez ou alcalinidade, as antocianinas assumem diferentes estruturas químicas e, conseqüentemente, apresentam distintas colorações (CONSTANT, 2003). As antocianinas são conhecidas por apresentarem uma grande variedade de cores na escala de pH de 1 a 14, no entanto, são mais estáveis em meio ácido do que em soluções alcalinas. A natureza iônica das antocianinas favorece a mudança na estrutura da molécula de acordo com o pH, resultando em cores diferentes para diferentes valores de pH (TERCI e ROSSI, 2002). Em soluções aquosas ácidas as antocianinas existem como quatro espécies em equilíbrio: a base quinoidal A, o cátion flavílico AH, a carbinol ou pseudobase B e a chalcona C (Figura 2.5). Em condições

ácidas (pH inferior a 2), as antocianinas encontram-se predominantemente na forma de cátion flavílio (AH^+) de cor vermelha. Elevando-se o pH para valores entre 2 a 4 ocorre a rápida perda do próton para produzir as formas quinoidas (A), azuis ou violetas. Para pH entre 5 e 6 ocorre a hidratação do cátion flavílio (AH^+) gerando a pseudobase incolor ou carbinol (B) que atinge o equilíbrio lentamente formando a chalcona incolor (C). As quantidades relativas de cátion (AH^+), formas quinoidais (A), pseudobase (B) e chalcona (C) na condição de equilíbrio variam conforme o pH e a estrutura da antocianina (CAVALCANTI *et al.*, 2011). As antocianinas podem sofrer transformações estruturais reversíveis para diferentes valores de pH, desde que se atinjam valores muito elevados a ponto de formar chalconas, as quais não mais se reverterão às cores iniciais (REIN, 2005).

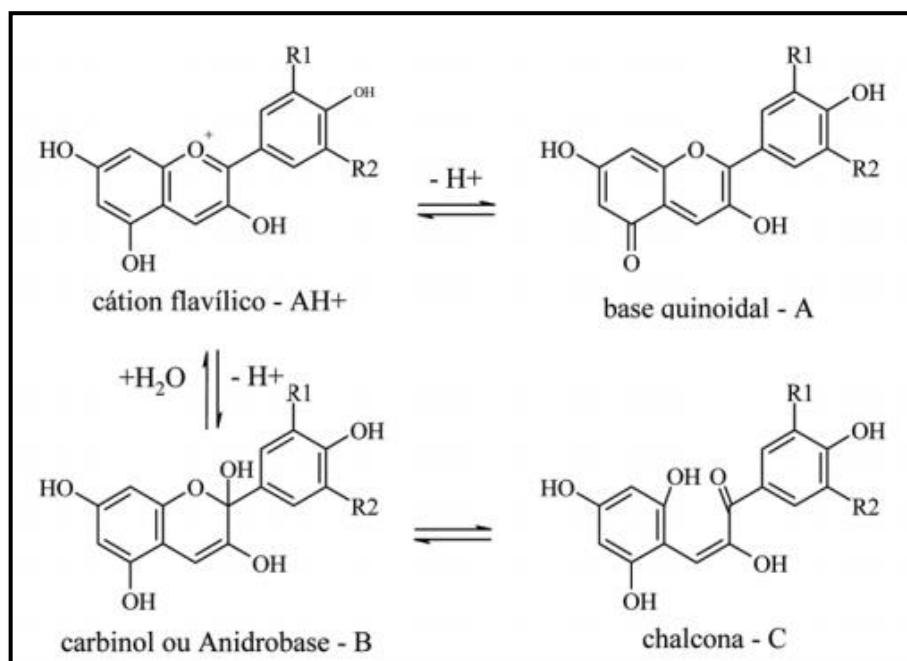


Figura 2.5 – Transições das estruturas das antocianinas em função do pH (R1; R2 = H, OH, OCH₃)
Fonte: Rein, 2005.

O efeito da luz é tão importante quanto o pH na degradação das antocianinas, especialmente quanto a luz está associada ao oxigênio (CAMAREZ *et al.*, 2000). Incidência de luz, enzimas e reações com outros componentes tais como ácido ascórbico e metais, podem comprometer a degradação das antocianinas durante o processamento e estocagem (WROLSTAD, 2001).

As antocianinas também podem ser degradadas por enzimas endógenas presentes nos tecidos das plantas, tais como glicosidases, polifenol oxidases e peroxidases. As glicosidases, também denominadas antocianases, hidrolisam as ligações glicosídicas, com a liberação do açúcar e da aglicona (AREVALO, 2007).

Na natureza, as moléculas de antocianinas estão frequentemente associadas com outras moléculas chamadas de copigmentos, que exercem uma influência determinante sobre a cor dos vegetais (GOUVÊA, 2010). A copigmentação é o fenômeno que gera uma mudança ou um incremento na intensidade da cor (BOULTON, 2001). Os copigmentos são geralmente incolores, mas quando misturados com uma solução antociânica uma interação é realizada produzindo um deslocamento no espectro de absorção máximo (efeito batocrômico). Os copigmentos podem ser flavonoides não antociânicos, alcaloides, aminoácidos e nucleosídeos. Podem atuar como copigmentos e a própria antocianina pode agir copigmentando outra antocianina (BROUILLARD, 1981).

A presença de oxigênio no meio também é um fator significativo na degradação de antocianinas, mesmo na ausência de luz e em todos os valores de pH. Esta degradação ocorre por um mecanismo de oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas. Precipitados e desenvolvimento de turbidez em sucos de frutas podem ser resultado da oxidação direta da base carbinol de antocianinas (JACKMAN e SMITH, 1992).

A estabilidade das antocianinas é afetada pela temperatura, a taxa de degradação das antocianinas aumenta durante o processamento e armazenamento de acordo com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura em valores de pH na faixa entre 2 e 4 induz a perda de uma das porções glicosil das antocianinas, por hidrólise da ligação glicosídica. Isto leva a uma maior perda da coloração da antocianina, uma vez que as agliconas são muito menos estáveis do que as suas formas glicosídicas. Postula-se que a formação de uma chalcona primeiro é o passo para a degradação térmica de antocianinas (REIN, 2005). Eventualmente, a degradação térmica conduz a produtos castanhos, especialmente na presença de oxigênio. Cumarina 3,5- diglicosídeos também são produtos de degradação térmica comuns de antocianinas 3,5- diglicosídeos (REIN, 2005). A Figura 2.6 mostra uma proposta das vias de degradação térmica da antocianina.

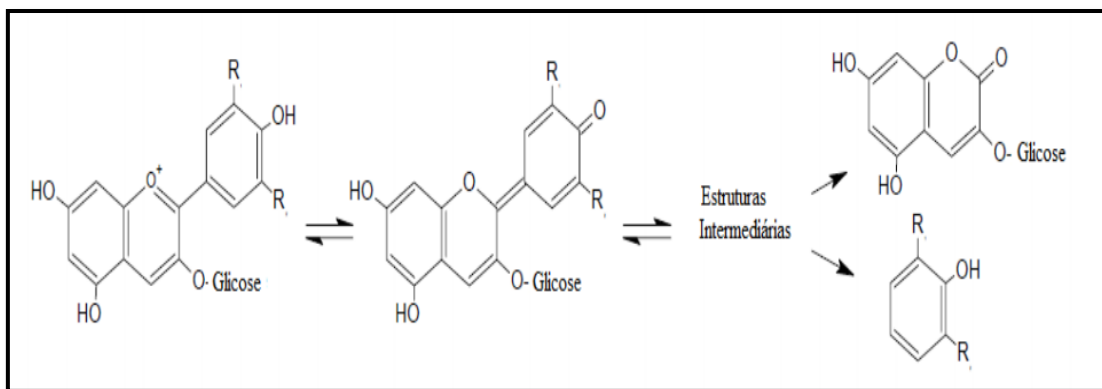


Figura 2.6 - Degradação térmica da antocianina monoglicosídeo a pH 3,7 acelerada pela temperatura

2.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Um antioxidante é qualquer substância capaz de retardar ou impedir danos devidos à oxidação (como rancificação e formação de *off-flavors* em alimentos), está presente em pequenas concentrações, quando em comparação com o agente oxidante.

As substâncias antioxidantes podem apresentar diferentes propriedades protetivas e agir em diversas etapas do processo oxidativo, funcionando por distintos mecanismos e são, portanto, classificadas em duas categorias principais: antioxidantes primários e secundários. São considerados primários os compostos de ação antioxidante capazes de inibir ou retardar a oxidação por inativação de radicais livres graças à doação de átomos de hidrogênio ou de elétrons, o que transforma os radicais em substâncias estáveis. Os antioxidantes secundários apresentam uma grande variedade de modos de ação: ligação de íons metálicos (alteração de valência); inativação das espécies reativas do oxigênio, conversão de hidroperóxidos em espécies não radicais ou absorção de radiação UV (MAISUTHISAKUL *et al.*, 2007).

Vários estudos epidemiológicos têm sugerido que a ingestão de alimentos ricos em antioxidantes naturais aumenta a capacidade antioxidante do plasma e reduz o risco de alguns tipos de câncer e doenças cardíacas. Estas propriedades são atribuídas a uma variedade de constituintes, como vitaminas, minerais fibras e numerosos fotoquímicos, incluindo os flavonoides (WANG *et al.*, 1996). Esta atividade biológica dos flavonoides tem levado a vários estudos relacionados com as fontes naturais destes compostos, tais como sementes (girassol e linho), frutas (acerola, amora, morango e açaí) e folhas (espinafre, alface e brócolis) (VELIOGLU *et al.*, 1998; WU *et al.*, 2004; DUARTE-ALMEIDA *et al.*, 2006; SCHAUSS *et al.*, 2006).

O método DPPH (ensaio de remoção do radical 2,2 difenil-1-picrilhidrazila) é o mais antigo método indireto para a determinação da capacidade antioxidante. É usado para determinar o potencial antioxidante de compostos fenólicos individuais e alimentares, bem como amostras biológicas relevantes. O teste de DPPH (BRAND-WILLIAMS *et al.*, 1995) baseia-se na redução do radical livre estável 2,2-difenil-1-picrilhidrazil na presença de um antioxidante doador de hidrogênio, incluindo compostos fenólicos. Como o DPPH mostra uma absorção muito intensa na região do visível, pode ser facilmente determinado por espectrofotometria (ROGINKI e LISSI, 2005). Este método tem sido considerado um dos mais representativos para o emprego em modelos de radicais, na avaliação da capacidade de remoção de radicais livres (GENOVESE *et al.*, 2008). Porém, avalia apenas o poder redutor do antioxidante, que ao doar um elétron se oxida, e por este motivo não detecta substâncias pró-oxidantes (DUARTE-ALMEIDA *et al.*, 2006). Além disso, o radical livre formado é sintético. Dessa forma, a atividade antioxidante sobre radicais livres biológicos pode ser a mesma avaliada neste método.

2.5 CORANTES

Os corantes são uma classe de aditivos alimentares definidos como substâncias que têm a finalidade de conferir, intensificar ou padronizar a coloração dos produtos alimentícios, proporcionando as mesmas características de um produto natural. Segundo o item 1.2 da Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997, aditivo é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação, sem o propósito de nutrir (BRASIL, 1997; CUNHA, 2008).

De um ponto de vista nutricional, o uso de corantes alimentícios não é necessário, a sua função é apenas colorir os alimentos fazendo com que os produtos industrializados tenham uma aparência mais próxima com os dos produtos naturais, sendo, portanto, mais agradável aos olhos do consumidor, e seu uso, exclusivamente estético, é primordialmente justificado por motivos comerciais. Eles são extremamente comuns, já que a cor e a aparência têm um papel importantíssimo na aceitação dos produtos pelo consumidor (COSENTINO, 2005; CUNHA, 2008).

Existem, entretanto, razões de ordem técnica para se colorir os alimentos, destacando-se as seguintes (VELOSO, 2012):

1. Restaurar a cor dos produtos cuja coloração natural é afetada ou destruída pelos processos de transformação, embalagem, estocagem, e/ou distribuição e cujo aspecto visual encontra-se prejudicado;
2. Uniformizar a cor dos alimentos produzidos a partir de matérias-primas de origem diversa;
3. Conferir cor a alimentos incolores e/ou reforçar as cores já presentes nos alimentos.

As instruções normativas governamentais para o uso de corantes variam regionalmente em suas abordagens legais de permissões e limites. A legislação brasileira prevê a existência e utilização de corantes, através do Ministério da Saúde e sua Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Enquanto a legislação dos EUA, por exemplo, é normatizada pela *Food and Drug Administration* (FDA) (COSENTINO, 2005).

No Brasil, em 1961, foi promulgado pela primeira vez um decreto presidencial regulamentando o emprego de aditivos químicos em alimentos, através do Decreto nº 50.040 de 24 de janeiro de 1961. Nele, define-se corante como “a substância que confere ou intensifica a cor dos alimentos”. Um decreto de 1965 modifica o decreto anterior, mas mantém a essência no que se refere aos corantes naturais (BRASIL, 1965). Em 1977, a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), através da Resolução nº 44 (BRASIL, 1977), estabelece as condições gerais de elaboração, apresentação, classificação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes usados na indústria alimentícia. Esta legislação define corante como a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida). Excluem-se desta definição, os sucos ou extratos de vegetais e outros ingredientes utilizados na elaboração de alimentos e bebidas, que possuem coloração própria, salvo se adicionados apenas com a finalidade de conferir ou intensificar a coloração própria do produto.

A Tabela 2.3 mostra os corantes com o uso permitido para alimentos no país, de acordo com sua classificação.

Os corantes utilizados em alimentos e bebidas são classificados em relação a sua origem, em naturais (vegetal e animal) e sintéticos:

Tabela 2.3 - Corantes alimentícios de uso tolerados no Brasil
Adaptado de: BRASIL, 1977; BRASIL, 1999.

Corantes	Exemplos	
Orgânico natural	• Curcumina • Cochonilha; ácido carmínico • Clorofila • Riboflavina • Caramelo • Carvão medicinal • Vermelho de beterraba, betanina. • Antocianinas: pelargonidina, cianidina, peonidina, delfinidina, malvidina	• Urzela; orceína, oreína sulfonada • Carotenoides: alfa, beta, e gama-caroteno, bixina, norbixina, capsantina, capsorubina, licopeno. • Xantofilas: flavoxantina, luteína, criptoxantina, rubixantina, violaxantina, rodoxantina, cantaxantina.
Orgânico sintético artificial	• Amarelo crepúsculo • Tartrazina • Azul brilhante FCF • Indigotina • Azorrubina • Verde Rápido	• Azul Patente V • Vermelho 40 • Bodeaux S ou amaranto • Eritrosina • Ponceau 4 R
Orgânico sintético idêntico ao natural	• Betacaroteno • β-Apo-8'-carotenal • Cantaxanteno • Complexo cúprico da clorofila e clorofilina	• Caramelo amônia • Éster etílico do ácido β-Apo-8'carotênico
Inorgânico (pigmentos)	• Carbonato de cálcio • Dióxido de Titânio	• Óxido e hidróxido de ferro • Alumínio, Prata, Ouro

a) Corante orgânico natural – é aquele obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio do corante tenha sido isolado com emprego de processos tecnológicos adequados, que evitem a sua contaminação com outros produtos químicos;

b) Corante orgânico artificial – é aquele obtido por síntese orgânica, e não encontrado em produtos naturais;

c) Corante sintético idêntico ao natural – é o corante cuja estrutura química é igual a do princípio isolado do corante orgânico natural.

d) Corante inorgânico ou pigmento – é aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos.

e) Caramelo – o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares a temperaturas superiores aos dos pontos de fusão (BRASIL, 1977).

O conhecimento da estrutura e das propriedades dos pigmentos naturais é essencial para o dimensionamento adequado de um processo, de forma a preservar a cor natural do alimento e evitar mudanças indesejáveis de cor, e é muito importante, também, para o desenvolvimento e aplicações de corantes (MORITZ, 2005).

A utilização de corantes naturais depende principalmente da sua extração econômica a partir de fontes naturais. Durante a extração, os corantes são passíveis de sofrerem oxidação, isomerização, foto oxidação ou formação de complexos metálicos. Em adição, a sua forma concentrada não pode sofrer precipitação ou polimerização. Os métodos para estabilização dos pigmentos incluem o uso alternativo de aditivos como o ácido ascórbico, íons metálicos e vários ácidos orgânicos, ou então o encapsulamento dos pigmentos ou adsorção em gelatinas, alginatos ou silicilatos (MORITZ, 2005).

Embora os corantes naturais apresentem desvantagens (baixa estabilidade e alto custo) frente aos corantes artificiais, os naturais têm sido utilizados há anos sem evidências de danos à saúde. Portanto, apesar das desvantagens, a substituição por corantes naturais é gradativa na indústria alimentícia, pois conferem ao produto aspecto natural, o que aumenta a aceitação pelo consumidor (GOMES, 2012).

2.6 COR INSTRUMENTAL

A cor e a aparência são atributos fundamentais, se não os mais importantes, para a qualidade dos alimentos. Isso se deve à capacidade humana de perceber com facilidade esses fatores, os quais são os primeiros a serem avaliados pelos consumidores no momento da aquisição do produto. O fornecimento aos consumidores de alimentos mais nutritivos, seguros e mais econômicos é viável, no entanto, se eles não são atraentes, sua aquisição não ocorrerá. O consumidor também relaciona as cores à qualidade do alimento. As cores específicas das frutas são associadas à maturação, enquanto o vermelho brilhante de carne crua está associado ao frescor (FENNEMA, 2010).

A Figura 2.7 representa o significado geométrico dos conjuntos de coordenadas colorimétricas.

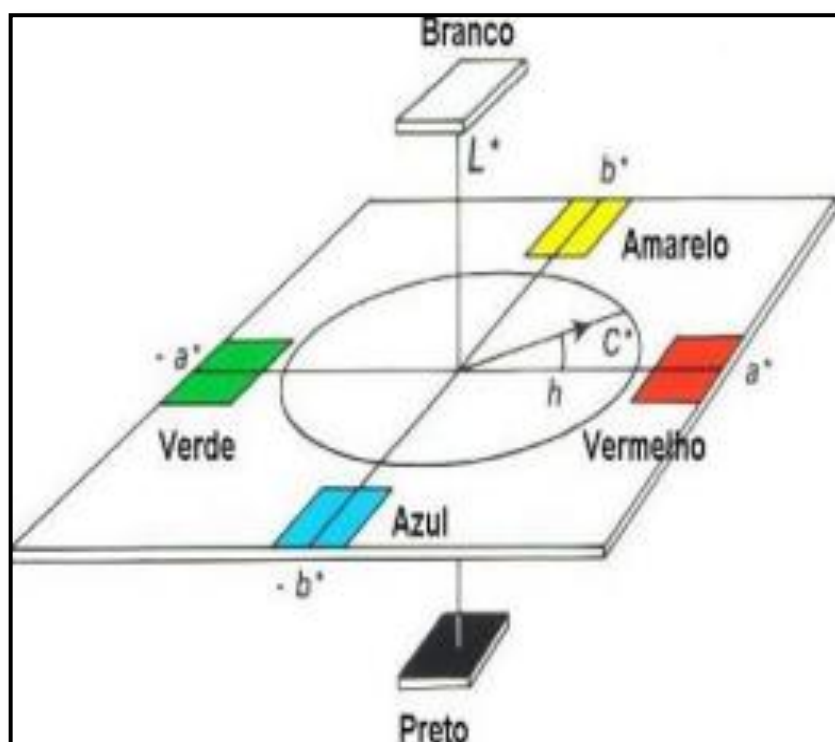


Figura 2.7 -Significado geométrico das coordenadas L^* a^* b^* e c^* h^*
 Fonte: Hunterlab, 1978.

No sistema CIELAB, a cor é descrita por um diagrama tridimensional, onde o espaço é definido pelos coordenadas retangulares (L^* , a^* , b^*). Os valores de L^* correspondem à luminosidade e a^* e b^* são valores de coordenadas de cores, sendo a^* referente ao eixo que vai do verde ($-a^*$) ao vermelho ($+a^*$) e b^* ao eixo que vai do azul ($-b^*$) ao amarelo ($+b^*$). Os valores de c^* (chroma) se referem à saturação da cor e h (hue angle) ao ângulo de tonalidade da cor, que é um valor expresso em graus. O valor de h igual a 0° equivale ao vermelho (a^*), 90° ao amarelo (b^*), 180° ao verde ($-a^*$) e 270° ao azul ($-b^*$). O valor de ΔE^* se refere à diferença total de cor (GONNET, 1998).

2.7 SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO (SPRAY DRYER)

Spray drying ou secagem por atomização (Figura 2.8) é uma operação unitária, utilizada em escala industrial a partir de década de 20, com a produção de leite e sabão em pó. Os produtos resultantes apresentam boa qualidade, além de facilitar o transporte pela redução de volume e, o armazenamento, pela grande redução de atividade de água (TONON *et al.*, 2008).

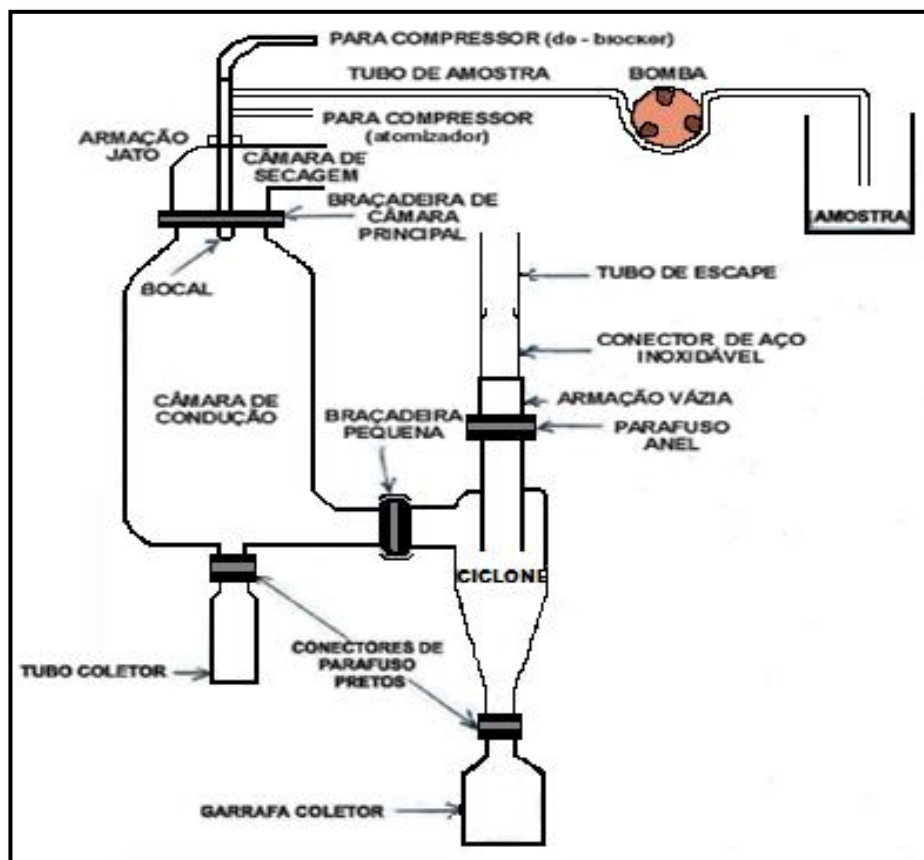


Figura 2.8 - Esquema de funcionamento de um spray dryer
 Fonte: Valduga *et al.*, 2003.

O spray dryer consiste na transformação de um fluxo bombeável (solução, suspensão, pasta ou lama), onde separa o soluto ou partículas em suspensão produzindo um produto seco em um processo de secagem. A vaporização da água acontece da desintegração de uma corrente líquida em pequenas gotas (atomização), que entra em contato com uma quantidade de ar quente suficiente para fornecer o calor latente de vaporização (ESTEVES, 2006). O líquido é fornecido em fluxo constante até o bico atomizador (rotativo ou por aspersão), onde ocorre a formação de gotículas de até 350 μm de diâmetro (Figura 2.9), dependendo das especificações do bico (Tabela 2.4).



Figura 2.9 - Formação da microcápsula na secagem por spray dryer
Fonte: CAO *et al.*, 2000

Tabela 2.4- Características de diversos sistemas de atomização

Atomização Rotativo		Atomizador de Pressão		Atomizador pneumático	
Velocidade periférica (m/s)	Partículas produzidas ^a (µm)	Pressão (bar)	Partículas produzidas ^a (µm)	Proporção ar-líquido (Kg/g)	Partículas produzidas ^a (µm)
>180	20 a 40	>100	20 a 40	>3:1	5 a 20
150 a 180	40 a 80	50 a 100	40 a 75	1,5 a 3:1	20 a 30
125 a 150	80 a 120	25 a 50	15 a 150	1 a 1,5:1	30 a 50
75 a 125	120 a 225	15 a 25	150 a 350	0,5 a 1:1	50 a 125

^a Tamanho médio das partículas atomizadas.

Fonte: Silveira *et al.*, 2013.

Após o produto estar seco, é feita a separação sólido-gás, etapa que representa entre 20 a 25% do custo total da planta de secagem. Usualmente, utiliza-se para esta separação, um ciclone, e em alguns casos, coloca-se um filtro de manga em série ao ciclone. Este filtro serve para aumentar a captação de pó, principalmente de partículas muito finas. Porém, ele eleva significativamente os custos do processo de secagem, além de ter operação trabalhosa (APV DRYER HANDBOOK).

O processo de secagem por atomização consiste em basicamente quatro etapas:

- 1) Atomização, que consiste no espalhamento do líquido em milhares de gotículas aumentando assim a superfície de contato total, e que depende do tipo de bico atomizador (rotativo ou por bocal);

- 2) Contato do líquido com o ar quente em um intervalo de tempo pequeno e suficiente para fornecer calor para a evaporação;
- 3) Evaporação da água, que depende do tempo de contato e da temperatura do ar;
- 4) Coleta do produto microencapsulado que pode ser na base do spray e/ou na base do ciclone, dependendo do tamanho das partículas e do tamanho do ciclone.

As Figuras 2.10 e 2.11 retratam de forma esquemática o que ocorre com a gota atomizada durante o processo de secagem, nas diferentes características de porosidade formada, dependendo da composição dos materiais de parede utilizados e temperatura do ar de entrada. A Figura 2.10 trata da temperatura acima do ponto de ebulição dos líquidos da gota e a Figura 2.11 trata da temperatura abaixo do ponto de ebulição dos líquidos.

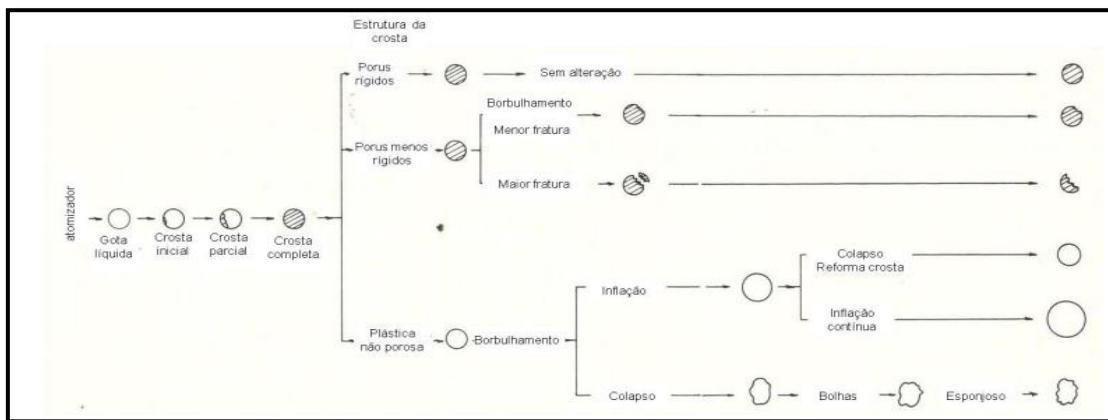


Figura 2.10 - Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar acima do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula. Fonte: MASTERS, 1985.

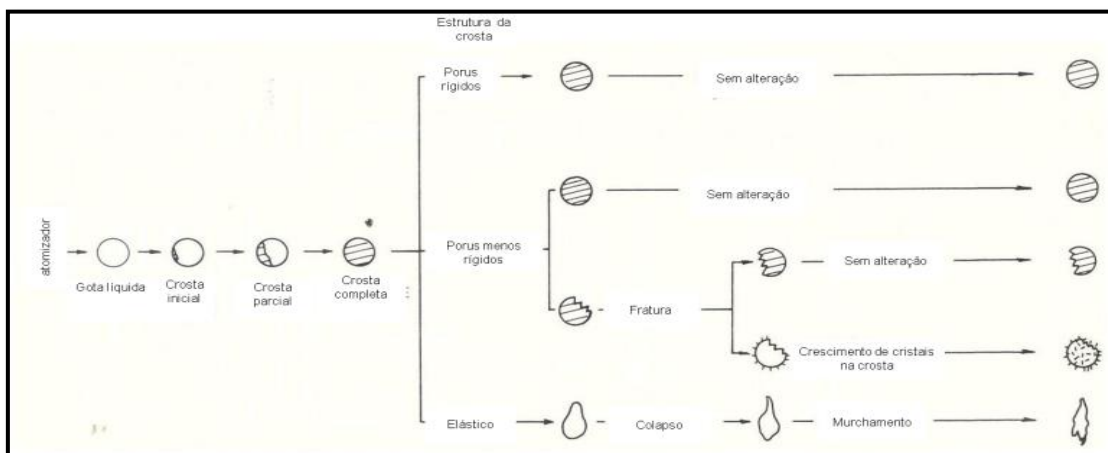


Figura 2.11- Características da partícula formada em função das características do material de parede com temperatura do ar abaixo do ponto de ebulição dos líquidos constituintes da partícula. Fonte: MASTERS, 1985.

A finalização da desidratação das partículas atomizadas ocorre quando a taxa de transferência de calor excede a transferência de massa então a temperatura da gotícula se eleva. A evaporação da umidade interna da gota ocorre se a transferência de calor é suficientemente elevada para causar a vaporização dentro da gotícula. Em operações de secagem spray dryer, onde a temperatura do ar é acima do ponto de ebulição da fase líquida da gota, o líquido dentro da gotícula atinge o seu ponto de ebulição e vapor é formado. O vapor vai ser liberado se a parte sólida for porosa, porém se não for porosa a cápsula formada pode se romper ou até desintegrar. No caso de formação de superfície semi plástica as partículas com estas características vão conter muitos vacúolos, efeito “ballooning”, que gera produto de baixa densidade (MASTERS, 1985). Temperaturas abaixo do ponto de ebulição da fração líquida da gota podem ser utilizadas, porém, é necessário ter um segundo estágio de secagem devido o tempo de residência da gota na parte mais quente da zona de secagem ser curto, apenas alguns segundos, pois o fluxo de ar é intenso, e se a temperatura da partícula não alcançar o ponto de ebulição, a liberação da umidade interna vai ocorrer por mecanismo de difusão e capilaridade. Cada material de parede apresenta uma característica diferente de secagem, sendo assim, se a partícula forma rapidamente um filme impenetrável para o fluxo do vapor a taxa de secagem decresce rapidamente e o tempo de secagem completa é muito estendido (MASTERS, 1985).

Uma das respostas mais relevantes afetada pelas condições de operação do processo é a qualidade do produto resultante. As variáveis devem ser controladas visando à obtenção de rendimento e de umidade adequados, estabilidade química, minimização de aderência de partículas na câmara de secagem e características tecnológicas específicas. As propriedades do produto são normalmente determinadas pelos fatores relacionados às características do material de entrada e do processamento, isto é, parâmetros de operação e equipamento (OLIVEIRA e PETROVICK, 2010). Entre os fatores relacionados às características do material de entrada, o uso de adjuvantes na técnica de secagem por aspersão é uma prática muito comum neste processo: amido, ciclodextrinas, dióxido de silício coloidal, fosfato tricálcico, gelatina, goma arábica, lactose, Maltodextrina, entre outros (VASCONCELOS *et al.*, 2005; SILVA JÚNIOR *et al.*, 2006).

A concentração de sólidos presentes no líquido de alimentação exerce grande impacto sobre a eficiência da operação de secagem. Devido ao custo do processo, o spray dryer deve operar com o máximo teor de sólidos possível, possibilitando uma

utilização adequada do calor (MASTERS, 1985). Baixas concentrações de sólidos necessitam que grande quantidade de solvente seja eliminada ou requerem a adição de adjuvantes de secagem, visando à formação de partículas maiores e à otimização do rendimento do processo (DE CAMPOS, 1996).

Aumentar a concentração inicial de sólidos na emulsão do produto pode aumentar a velocidade de secagem e diminuir os custos com consumo de energia nesse processo em virtude da redução do tempo de secagem (MASTERS, 1985). A alta concentração de sólidos na emulsão (aproximadamente 50%) permite que a membrana semipermeável se forme mais rapidamente na superfície da gota, e com umidade a partir de 10% as moléculas dos aromáticos não se difundem através da película, o que favorece a retenção desses compostos. Bangs e Reineccius (1981) indicam que o tipo de material de parede utilizado na formação da emulsão é mais significativo do que a concentração de sólidos na retenção de componentes voláteis. A concentração de sólidos na emulsão deve ser a mais alta possível, para melhorar a eficiência energética, mas não pode exceder a capacidade do sistema de bombeamento ou atomização. O aumento da concentração de sólidos acima da capacidade do sistema aumenta o depósito de produto na câmara de secagem e acarreta degradação do produto. Contudo, muitos sistemas operam com baixa concentração de sólidos e temperatura mais baixa no ar de entrada. Estas condições são ditadas pelas propriedades do produto a ser desidratado, e nesses casos o sucesso da operação não se baseia tanto na eficiência energética, mas na habilidade do processo produzir delicados produtos sem degradação (MASTERS, 1985; REINECCIUS e BANGS, 1985).

Um dos parâmetros de maior importância é a temperatura do ar de entrada, sendo determinante na qualidade do produto obtido. O aumento na temperatura do material de entrada facilita o processo de secagem, pois normalmente reduz a tensão superficial e a viscosidade, facilitando a formação de gotículas (SOARES, 2002). A temperatura de entrada deve estar acima do ponto de ebulição do solvente utilizado. Ainda que a temperatura de entrada possa ser consideravelmente elevada, as partículas nunca são aquecidas acima da temperatura de saída. A umidade do produto final de secagem é determinada pela temperatura de saída, que por sua vez é dependente da temperatura de entrada. A temperatura do produto aspergido estará aproximadamente 20°C abaixo da temperatura de saída. O melhor ajuste da temperatura de entrada e saída necessita ser estabelecido para otimização das características físicas do produto (DE CAMPOS, 1996; AULTON, 2002).

O ajuste da velocidade de alimentação é realizado com a finalidade de que o líquido presente nas gotículas evapore antes que estas entrem em contato com as paredes da câmara de secagem. Velocidades de alimentação excessivas conduzem à diminuição da temperatura de saída e ao acúmulo do material sobre as paredes da câmara (MASTERS, 1985; RANKELL *et al.*, 2001). Através da avaliação da temperatura do ar de saída e da inspeção das paredes da câmara de secagem é determinado o fluxo de alimentação. Se a temperatura do ar de entrada permanecer constante, uma diminuição na taxa de alimentação do líquido acarretará em aumento na temperatura do material de saída (MASTERS, 1985; RANKELL *et al.*, 2001).

A viscosidade é um fator primário que afeta a formação do padrão do jato “spray” e em menor grau o rendimento do processo. Líquidos com alta viscosidade necessitam uma pressão maior para começar a formação do jato “spray” e provocam uma formação de padrões com ângulos menores comparados com os da água. A sua importância provem do fato de que afeta não somente as distribuições do tamanho das gotas como também a velocidade do fluxo no atomizador e nos padrões do jato “spray”.

2.8 AGENTES CARREADORES (AGENTES ENCAPSULANTES)

Na secagem em spray dryer são utilizados polímeros, como quitosana, maltodextrina, amidos, alginatos e outros. A proteção proporcionada pela parede polimérica evita que, durante o armazenamento prolongado, ocorram alterações químicas e organolépticas no material encapsulado. Na forma de micropartículas hidrofílicas, aumentam a solubilidade de ingredientes e facilitam a sua incorporação como aditivos em alimentos (GOUIN, 2004; SOUZA *et al.*, 2005).

A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, entre eles a não reatividade com o material a ser encapsulado, o processo utilizado para a formação da microcápsula e o mecanismo de liberação ideal (REINECCIUS, 1988). Os encapsulantes também devem atender ainda aos seguintes requisitos: boas propriedades de formação de filme; baixa higroscopicidade; baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos; sabor e odor suaves; e baixo custo. Na prática, muitas vezes, pelo fato de um mesmo composto não englobar todas essas propriedades, usam-se misturas (TRINDADE *et al.*, 2008).

Os materiais mais utilizados como encapsulantes incluem:

- Carboidratos: amido, dextrinas, açúcar, xarope de milho, celulosas;

- Gomas: goma arábica, alginato de sódio, carragena;
- Lipídeos: cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, monoglicerídeos e diglicerídeos, óleos e gorduras hidrogenadas;
- Poliésteres naturais: poli (hidroxialcanoatos), tais como poli (3-hidroxibutirato) P(3HB), poli (3-hidroxivalerato) P (3HV) e seus copolímeros;
- Polímeros sintéticos: poli(D, L-ácido láctico) (PDLA), poliacrilatos, copolímeros de polietileno-co-propileno, poli (ϵ -caprolactona) (PCL);
- Proteínas: glúten, caseína, gelatina, albumina;
- Quitosana: fonte alternativa extraída da casca de crustáceos.

A maltodextrina é um polímero, não doce, de cor branca, constituída por unidades D-glicose ligadas por cadeia α 1-4. As mais adequadas para encapsulação são as que possuem dextrose equivalente menor que 20, já que são menos higroscópicas e evitam a aglomeração das partículas. É usada combinada com dextrinas octenil succiniladas para estabilizar emulsões. Na encapsulação forma uma película protegendo o material volátil; tem efeito antioxidante e mostra retenção de voláteis na faixa de 65 a 80% (ASCHERI *et al.*, 2003).

As maltodextrina no Brasil são muito utilizadas para desidratação de produtos, tais como sucos e polpas de frutas, achocolatados em pó, produtos farmacêuticos etc., Porém, parte das maltodextrinas que estão no comércio brasileiro são, na verdade, dextrinas. As maltodextrinas enzimáticas verdadeiras têm quase 10% de açúcares redutores, como glicose e maltose, o que não é o caso daquelas encontradas no mercado (DAIÚTO e CEREDA, 2003).

O amido de mandioca modificado é um material de parede muito utilizado na microencapsulação de ingredientes alimentícios, por apresentar excelente retenção de voláteis, pela estabilização da emulsão e por apresentar baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos.

Amidos nativos têm sido amplamente utilizados na indústria de alimentos, no entanto, os mesmos apresentam algumas desvantagens, como insolubilidade em água fria e perda de viscosidade durante o processo, o que têm limitado sua aplicação. Estas deficiências do amido nativo podem ser superadas pela modificação desta substância, que pode ser realizada por meio físico (tratamento térmico, exposição a radiações), meio químico (reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas) e biotecnológico (processo enzimático) (YAN e ZHENG BIAO, 2010).

Os objetivos da modificação dos amidos são: diminuir retrogradação que é a tendência das pastas em formar géis; aumentar a estabilidade ao resfriamento, ao descongelamento e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; adicionar grupamentos hidrofóbicos e, conseqüentemente, introduzir poder emulsificante (BEMILLER, 1997).

Amidos modificados utilizados na microencapsulação devem ser modificados quimicamente para incorporação de grupamentos lipofílicos em suas moléculas. Eles oferecem excelente retenção de voláteis durante a secagem por atomização e podem ser usados em altas concentrações de sólidos na alimentação, além de formar uma emulsão muito estável (SHAHIDI e HAN, 1993).

2.9 ISOTERMAS DE SORÇÃO

A determinação das isotermas de sorção é de grande interesse industrial, uma vez que a análise destas curvas propicia informações úteis para o planejamento dos processos de secagem, especialmente na determinação da umidade final a ser atingida, aliando viabilidade econômica e segurança microbiológica (MCLAUGHLIN e MAGEE, 1998). Além da secagem, as isotermas também fornecem dados relevantes para etapas como o transporte e armazenamento. A análise destas curvas, por exemplo, permite a determinação da umidade de monocamada (X_m) de determinado produto. Segundo Menkov (2000), este é um parâmetro de grande importância para a estabilidade física e química de materiais desidratados, em relação à oxidação de lipídios, atividade enzimática, escurecimento não enzimático, preservação de componentes do sabor e características estruturais.

A relação entre a umidade do produto analisado (X_e), a atividade de água (a_w) e a temperatura, fornece informações importantes com respeito ao fenômeno de sorção, tais como: a água absorvida na monocamada molecular e o calor de sorção para as camadas subsequentes (MESQUITA *et al.*, 2001).

A atividade de água é um dos fatores mais importantes para o processamento, conservação e armazenamento dos alimentos, uma vez que ela quantifica o grau de ligação da água contida no produto e, conseqüentemente, sua disponibilidade para agir como solvente e participar das transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas. Enquanto a temperatura, pH e outros fatores podem influenciar a velocidade de crescimento microbiano, a atividade de água pode ser o fator mais importante no

controle da deterioração de produtos desidratados (FELLOWS, 2000; JANGAM *et al.*, 2010).

A perda da qualidade começa a aumentar em $a_w > 0,3$ para a maioria das reações químicas e para a maioria dos alimentos secos. O crescimento microbiano é afetado em atividades de água abaixo de 0,9, enquanto que bolores e leveduras tem seu crescimento afetado abaixo de 0,8. De modo geral, o limite inferior para crescimento microbiano, para todos os microrganismos é $a_w < 0,6$ (RAHMAN, 2008).

As isotermas de sorção mostram na forma gráfica a variação da atividade de água com a mudança a umidade nas amostras a uma temperatura específica (RAHMAN, 2008; KUDRA e MUJUMDAR, 2009). Diversos métodos podem ser empregados para analisar a relação entre a atividade de água a umidade do produto, sendo que o mais utilizado é o acondicionamento do alimento em recipientes com soluções salinas saturadas, de atividades de água conhecidas (FELLOWS, 2000; JANGAM *et al.*, 2010). As isotermas de sorção podem ser obtidas pela reidratação de uma amostra seca (isotermas de adsorção), pela secagem de uma amostra úmida (dessorção) ou pela combinação dos dois métodos, como apresentado na Figura 2.12.

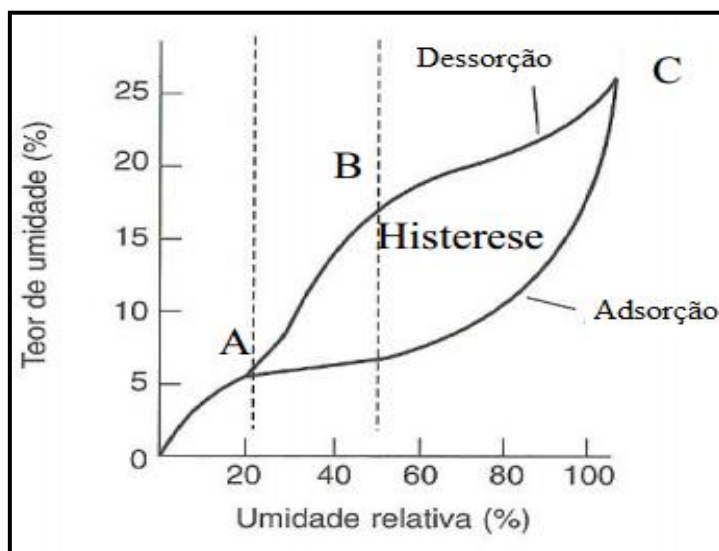


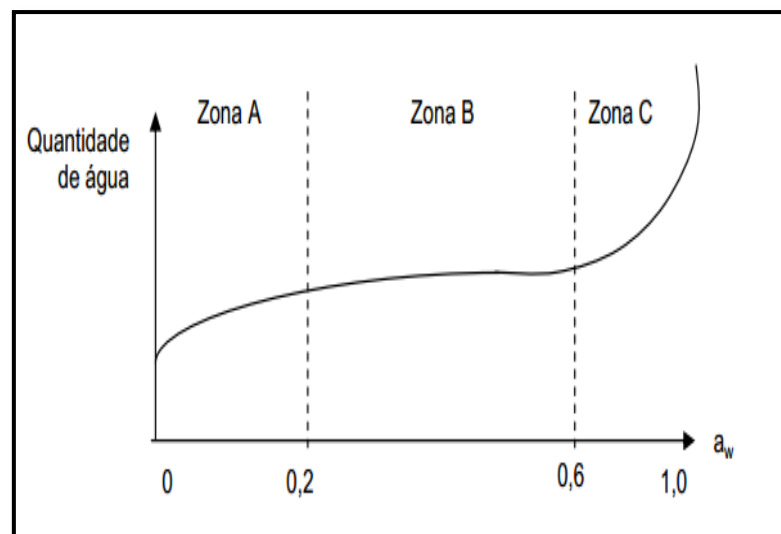
Figura 2.12 - Isotermas de dessorção e adsorção de umidade
Fonte: Fellows, 2006

Na região (A) da Figura 2.12 a água está fortemente ligada e não está disponível para reações. Nesta região, há essencialmente uma monocamada de adsorção de vapor de água e não existe distinção entre as isotermas de adsorção e dessorção. Na região (B) a água está mais fracamente ligada devido ao confinamento em capilares menores. Água

na região (C) está mais livre e disponível para as reações e como solvente (JANGAM *et al.*, 2010).

Segundo Labuza (1975), as isotermas refletem a maneira como a água está ligada aos alimentos como mostra a Figura 2.13:

- Região monomolecular**, com uma atividade de água em torno de 0,2 em que aparece a primeira inflexão. Neste caso, a água está ligada em sítios polares de energia relativamente elevada, tais como grupos iônicos do tipo carboxílico e amínico. A remoção da água a qual requer energia superior ao calor latente de vaporização.
- Região multimolecular**, com atividade de água entre 0,2 a 0,6. A água está ligada por ligações de hidrogênio a grupos hidroxílicos e amídicos.
- Região de condensação**, com atividade de água acima de 0,6. A água é considerada livre e se condensa na estrutura porosa de alimento. Nesta região, a água atua como solvente para diversos solutos.



Figuras 2.13- Isotermas de sorção de água de um alimento desidratado
Fonte: Labuza, 1975

2.9.1 Modelos matemáticos para prever as Isotermas de Sorção

Um grande número de modelos matemáticos tem sido proposto na literatura para as isotermas de sorção de umidade em alimentos, os quais podem ser baseados em teorias sobre os mecanismos de sorção ou serem puramente empíricos e semi-empíricos. Os modelos de BET (Modelo de Brunauer, Emmett, Teller) e GAB (Guggenheim-

Anderson-De Boer) têm sido bastante utilizados, uma vez que são modelos relativamente versáteis e relacionam o processo de sorção da água com fenômenos físicos.

1. **Modelo de GAB:** Guggenheim, Anderson e De Bôer estenderam as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação tri-paramétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. A equação de GAB é escrita conforme a Equação 2.1 (SILVA *et al.*, 2007).

$$X_{eq} = \frac{X_m C_G K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad (2.1)$$

Onde X_{eq} é a de umidade de equilíbrio em base seca, a_w é a atividade de água, X_m representa a umidade correspondente à saturação de todos os sítios primários por uma camada molecular de água, normalmente denominada monocamada, na teoria BET. A constante de Guggenheim C e o fator de correção das propriedades da multicamada molecular K , são dados por:

$$C = C_0 \exp C_1 = C_0 \exp \left(\frac{\Delta H_c}{RT} \right) \quad (2.3)$$

$$K = K_0 \exp K_1 = C_0 \exp \left(\frac{\Delta H_k}{RT} \right) \quad (2.4)$$

Onde C_0 e K_0 são constantes ajustadas aos efeitos da temperatura, T é a temperatura absoluta (K) e R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), sendo:

$$\Delta H_c = H_m - H_n \quad (2.5)$$

$$\Delta H_k = H_1 - H_n \quad (2.6)$$

Onde H_m e H_n são os calores de sorção de umidades na monocamada e multicamada, respectivamente. H_1 corresponde ao calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura.

2. Modelo de Oswin modificado: o modelo de Oswin baseia-se na expansão matemática para curvas em formato sigmoidal. É um modelo empírico, definido como apresenta a Equação 2.7 (SILVA *et al.*, 2007).

$$X_{eq} = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad (2.7)$$

Para expressar o modelo de Oswin em função da temperatura foi necessário realizar ajustes até estabelecer o modelo de Oswin Modificado (Equação 2.8), em função da temperatura mantendo a expansão matemática para uma curva sigmoidal (CHEN e MOREY, 1989b; JAYAS e MAZZA, 1993; CORRÊA *et al.*, 2005).

$$X_{eq} = (A + BT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{1/c} \quad (2.8)$$

Em que:

X_{eq} - umidade de equilíbrio (% base seca);

a_w - atividade de água (adimensional);

A, B e C- constantes do modelo;

T - Temperatura absoluta (K).

2.9.2 Tipos de isotermas de sorção

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, que podem ser de cinco tipos, apresentados na Figura 2.14. No caso de alimentos, as isotermas de maior interesse são as do tipo II e III (BRUNAUER *et al.*, 1938).

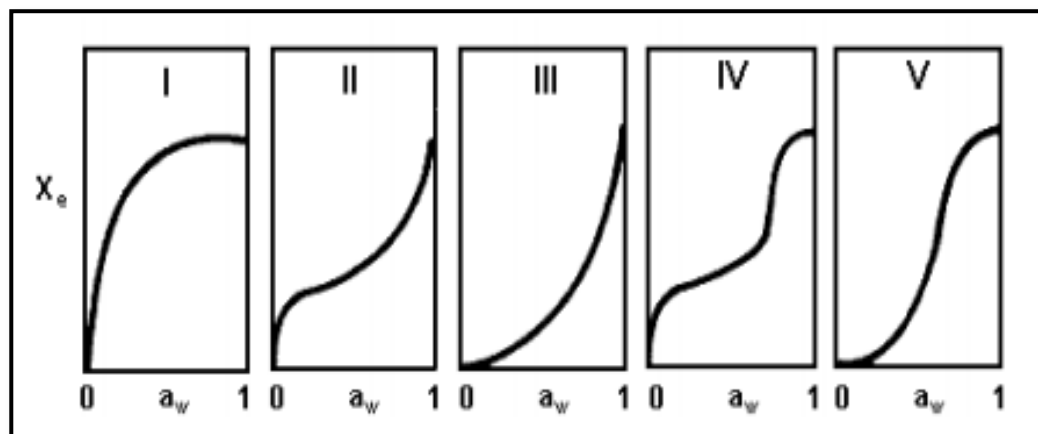


Figura 2.14- Tipos de isotermas de sorção (BRUNAUER *et al.*, 1938).

De acordo com a Figura 2.14 as isotermas apresentam as seguintes características:

- **Isoterma Tipo I:** é conhecida como isotermas de Langmuir e é obtida pela adsorção de gás na camada monomolecular em sólidos porosos.

-**Isoterma Tipo II:** é a isoterma com formato sigmoidal, representada por uma curva assintótica.

-**Isoterma Tipo III:** é conhecida como isotermas de Flory-Huggins e ocorre pela adsorção de um solvente abaixo das temperaturas de transição vítrea.

-**Isoterma Tipo IV:** é obtida através da adsorção gerada por um sólido hidrofílico até máxima hidratação dos sítios de adsorção.

-**Isotermas Tipo V:** é a isoterma de adsorção multicamada de BET e é obtida pela adsorção de vapor de água, relacionada aos Tipos II e III.

As curvas mais comumente encontradas em alimentos correspondem ao Tipo II, apresentando formato de sigmoide, ou “S” invertido, pois a afinidade do sólido com a umidade e a facilidade de adsorção e dessorção de umidade dependem principalmente do modo como esta umidade está ligada ao sólido. Entretanto, alimentos como frutas, que contêm grandes quantidades de açúcares e outras moléculas solúveis pequenas, podem exibir isotermas do Tipo III, com formato de “J” (MEDEIROS *et al.*, 2006; DAMODARAN *et al.*, 2010).

2.9.3 Propriedades termodinâmicas

Em termodinâmica são estudadas as trocas de energia que ocorrem quando os sistemas passam de um estado de equilíbrio para outro e ela tem sido utilizada no estudo de diferentes substâncias. Ao estudar as propriedades termodinâmicas de um produto busca-se solucionar problemas relacionados às questões de estabilidade do produto e otimização das condições de operação dos processos industriais (MARCINKOWSKY, 2006).

As propriedades termodinâmicas da água contida nos alimentos são fundamentais para a análise e projeto de equipamentos em vários processos de preservação, secagem, armazenagem, acondicionamento e misturas de alimentos (AVIRA *et al.*, 2004; KAYA e KAHYAOGU, 2006).

As propriedades de sorção são calculadas através das isotermas de sorção e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferencias e

integrais, fundamentais na análise da exigência e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção (KAYA *et al.*, 2006).

2.9.4 Calor isostérico de sorção

O calor de sorção (Q_s), determinado a partir da equação de Clausius-Clapeyron, pode ser utilizado para estimar o requerimento de energia do processo de desidratação, uma vez que representa a energia necessária para desidratar o produto até seu valor de monocamada. O nível de umidade do alimento em que o calor de sorção aproxima-se do calor latente de vaporização da água também pode ser utilizado como uma indicação do teor de “água livre” existente no alimento (KAYMAK-ERTEKIN e SULTANOGLU, 2001): em níveis de umidade superiores a este, a água encontra-se mecanicamente livre nos espaços vazios do sistema, podendo ser aproveitada pelos microrganismos (FASINA e SOKHANSANJ, 1993). O calor isostérico é uma propriedade termodinâmica de sorção de água crucial na análise do fenômeno de transferência de calor e de massa. O calor isostérico determina o ponto final de secagem e a quantidade mínima de energia requerida para a secagem do alimento (AVIARA e AJIBOLA, 2002).

O calor isostérico de sorção diferencial (q_{st}) é definido como a diferença entre o calor isostérico de sorção total (Q_{st}) e o calor latente de vaporização da água (λ). Pode ser determinado usando uma equação derivada da equação de Clausius-Clapeyron (RIZVI, 1995):

$$\left[\frac{d \ln(a_w)}{d(1/T)} \right]_X = - \frac{Q_{st} - \lambda}{R} = - \frac{q_{st}}{R} \quad (2.8)$$

onde:

a_w - atividade de água

T - temperatura absoluta (K)

R - constante universal dos gases (8,314 J/mol k)

λ - calor latente de vaporização da água pura.

q_{st} - calor isostérico de sorção diferencial (kJ/mol)

X - conteúdo de umidade de equilíbrio base seca

A Equação 2.8 é baseada em um valor constante de umidade do sistema e o calor latente de vaporização da água deve ser considerado na faixa de temperatura avaliada. No caso de sistemas complexos como os alimentos, a extrapolação para altas temperaturas invalidaria essas considerações devido a mudanças irreversíveis nas propriedades da água do sistema (RIZVI, 1995). Vários pesquisadores utilizaram o procedimento acima para determinar q_{st} , GABAS *et al.*, (2007) para a polpa de abacaxi em pó, MARTINELLI (2008) para a polpa de limão em pó, BENEDETTI (2010) para a polpa de caqui em pó.

A entalpia diferencial, muitas vezes referida como calor isostérico de sorção, é um indicador do estado da água absorvida pelo material sólido. O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}), em kJ/mol, é definido como calor isostérico líquido de sorção mais o calor de vaporização da água a temperatura do sistema Equação 2.9.

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (2.9)$$

O calor latente de vaporização da água livre (λ_{vap}), na temperatura média de trabalho, foi obtido a partir da Equação 2.10, com T em graus Celsius (MESSE, 2016).

$$\lambda_{vap} = 44,72 - 0,03T - 9,2 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (2.10)$$

A entropia diferencial (S_d) relaciona-se com o número de sítios de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico e pode ser usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento produto (AVIARA *et al.*, 2002).

A entropia diferencial (S_d), em kJ/mol.K, é determinada a partir da equação de Gibbs – Helmholtz (Equação 2.11) (KAYA e KAHYAOGU, 2006):

$$S_d = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (2.11)$$

A energia livre de Gibbs (ΔG), em kJ/mol, é calculada a partir da Equação 2.12:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(a_w) \quad (2.12)$$

Os efeitos de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhados de mudanças nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação 2.11 na 2.12, e rearranjando, tem-se:

$$-\ln(a_w) = \frac{q_{st}}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (2.13)$$

2.9.5 Teoria da compensação

A teoria da compensação entalpia-entropia ou relação isocinética é utilizada para avaliar os fenômenos físicos e químicos que prevalecem nos processos de sorção. Esta teoria propõe uma relação linear entre q_{st} e S_d , dada pela Equação 2.14 (MOREIRA *et al.*, 2008).

$$q_{st} = T_B(S_d) + \Delta G \quad (2.14)$$

T_B representa a temperatura isocinética dada em Kelvin e ΔG a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ/kg). A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem a uma mesma taxa. Para confirmar a existência da compensação, realizou-se um teste recomendado por KRUG *et al.*, (1976), o qual envolve a avaliação da temperatura isocinética em relação à temperatura média harmônica T_{hm} (Equação 2.15).

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.15)$$

em que n é o número total de isotermas e T a temperatura absoluta. A teoria da compensação só pode ser aplicada se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da temperatura média harmônica (T_{hm}). Se $T_B > T_{hm}$, a entalpia conduz o processo, caso contrário o processo de sorção é controlado pela entropia (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A compensação entálpica-entrópica tem sido um efeito amplamente observado em processos físicos, biológicos e bioquímicos. Nestes processos foi observado que na medida em que uma condição muda (como pH, composição de solvente, atividade de água, etc.), a entalpia e a entropia mudam concomitantemente. Uma interação intermolecular forte ou ligação (relacionada com a entalpia) levará a uma grande redução da liberdade configuracional e, portanto, uma ordem maior do sistema

(relacionada à entropia), podendo esta ser a causa da compensação entálpica-entrópica (MOYANO e ZÚÑIGA, 2004).

2.10 REOLOGIA

A reologia é definida como a ciência do escoamento e da deformação dos materiais. A relação específica que se desenvolve entre a tensão aplicada e a deformação resultante para um determinado material pode ser expressa em termos de suas propriedades reológicas. Assim, esses dois parâmetros mecânicos (a tensão e a deformação) formam a base para a classificação dos materiais – sob o ponto de vista reológico – em três grupos principais: elásticos, plásticos e viscosos (VÉLEZ-RUIZ, 2002).

A estabilidade e a aparência dos alimentos frequentemente dependem das características reológicas e de seus componentes (McCLEMENTS, 2010). De acordo com Sharma *et al.* (2000) a reologia desempenha papel fundamental no desenvolvimento, fabricação e processamento de produtos alimentícios. As propriedades reológicas também servem como meio de controlar e monitorar um processo industrial. A importância do conhecimento do comportamento reológico dos derivados de frutas está na sua utilização como medida de qualidade além de ser indispensável em projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos, porém de essencial importância na economia de energia (HAMINIUK, 2005). Segundo Bobbio e Bobbio (2003) o comportamento de maior ou menor fluidez de um material depende da interação física entre as moléculas que o compõem e essa interação depende principalmente das forças de atração e repulsão entre as moléculas. A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a magnitude da resistência a forças cisalhantes aplicado no fluido (SHARMA *et al.*, 2000).

A viscosidade pode ser utilizada como o ponto de partida no processo de seleção e projetos de equipamentos, pois afeta também os parâmetros operacionais, como a temperatura, uma vez que na maioria dos casos a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, sendo importante determinar o intervalo adequado para facilitar o manuseio do produto, sem causar prejuízo no sabor (OLIVEIRA, 2006).

Durante o processamento, armazenamento, comercialização e consumo, alimentos fluidos apresentam diferentes concentrações e estão sujeitos a diversas temperaturas. O conhecimento do comportamento reológico de sucos de frutas é

fundamental em engenharia de processos e equipamentos. A definição de modelos adequados à descrição do escoamento é necessária ao projeto de tubulações e de bombas e aos sistemas de agitação e de mistura. O efeito da temperatura e da concentração sobre o comportamento reológico precisa ser conhecido para o entendimento e dimensionamento de operações unitárias tais como tratamento térmico e concentração (SILVA *et al.*, 2005).

2.10.1 Fluidos Newtonianos

Os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, em que a viscosidade é influenciada pela temperatura e concentração e independente da taxa de deformação e tensão de cisalhamento inicial (CASTRO *et al.*, 2001).

A representação matemática do comportamento reológico dos fluidos newtonianos é apresentado na Equação 2.16.

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \quad (2.16)$$

Onde:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

η - viscosidade absoluta (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

2.10.2 Fluidos não-newtonianos

Os fluidos não-newtonianos são caracterizados por uma relação não-linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, podem, ainda serem classificados como dependentes ou independentes do tempo:

- Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo

A dependência do tempo em fluidos não-newtonianos é observada com certa frequência. Um indício do comportamento reológico dependente do tempo de um fluido é a observação da chamada “curva” de histerese. Para que seja possível verificar se o fluido apresenta ou não viscosidade aparente dependente do tempo, deve ser realizado um estudo reológico onde a substância em análise deve ser submetida a um aumento de tensão (ida) e, quando essa atingir um valor máximo, ser reduzida até retornar ao valor inicial (volta). Se a substância não apresenta comportamento reológico dependente do

tempo, as curvas de tensão x taxas de deformação obtidas (ida e volta) devem ser coincidentes. Entretanto, se a viscosidade aparente muda com o tempo, às curvas de ida e voltas não seguem o mesmo caminho, formando uma curva de histerese (SATO, 2005). As curvas típicas de tensão versus taxa de deformação dos fluidos que apresentam comportamento reológico dependente do tempo podem ser observadas na Figura 2.15.

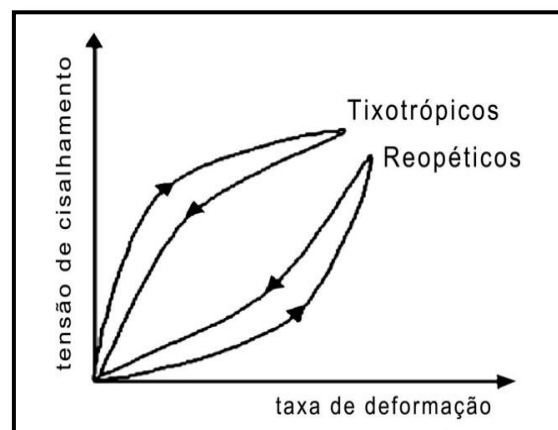


Figura 2.15- Representação gráfica de fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo
Fonte: Adaptado de BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES (1994).

De acordo com a Figura 2.15, nos fluidos dependentes do tempo a viscosidade aparente do fluido varia tanto com a taxa de deformação quanto com a duração da aplicação, podendo ser classificados como: fluidos tixotrópicos ou fluido reopéticos:

Tixotrópicos: são fluidos onde ocorre decréscimo da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e taxa de deformação. Nesses fluidos, as mudanças no comportamento reológico com o tempo devem-se provavelmente às mudanças estruturais no fluido. No entanto, após o repouso, tendem a retornar à condição inicial de viscosidade. Grande parte dos fluidos alimentícios como pastas de frutas e vegetais, ketchup, mostarda e comida de bebê apresentam comportamento tixotrópico.

Reopéticos: são os fluidos onde ocorre aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento. Assim como os tixotrópicos, após o repouso, tendem a retornar ao comportamento reológico inicial. Esses são casos muito complexos e raros, não sendo muito frequentes no campo de alimentos. O comportamento desses fluidos, normalmente, não é incluído nos cálculos de engenharia, devido à complexidade do fenômeno (GASPARETTO e GEHRKE, 1995; CHOI e YOO, 2004).

- Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

Nos fluidos não-newtonianos independentes do tempo, a temperatura constante, a viscosidade depende somente da magnitude da tensão de cisalhamento ou taxa de deformação. Nesta classificação estão incluídos os fluidos pseudoplásticos ou “shear thinning”, dilatantes ou “shear thickening” e plásticos de Bingham ou viscoplásticos (Figura 2.16).

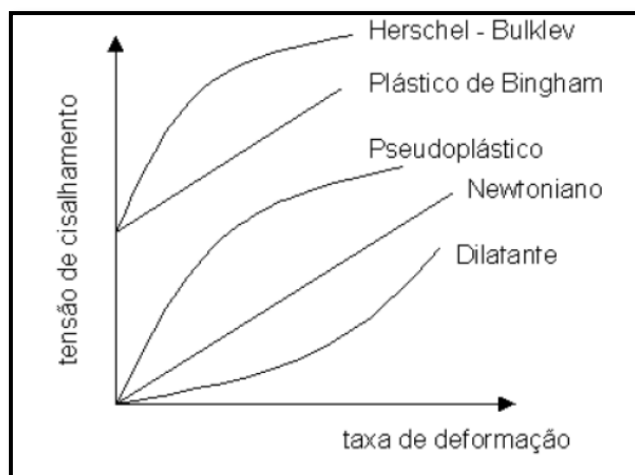


Figura 2.16- Curvas de fluxo para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos independentes do tempo

2.10.3 Modelos reológicos

Os modelos reológicos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura, pH e índice de maturação, entre outros (VIDAL, 2000).

a) Ostwald-de-Waele

O modelo de Ostwald-de-Waele (Equação 2.17), que também pode ser encontrado com a denominação de Lei da potência. É um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento dos fluidos não-newtonianos, pseudoplásticos ($n < 1$) e dilatantes ($n > 1$), em amplas faixas de taxa de deformação (RAO e ANANTHESWARAN, 1982).

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (2.17)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

K - índice de consistência (Pa.sⁿ)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

n – índice de comportamento do fluido (adimensional)

Segundo Machado (1996), o parâmetro reológico do modelo da lei da potência índice de comportamento do fluido (n), é uma grandeza adimensional e indica fisicamente o afastamento do fluido considerado do modelo newtoniano. O índice de consistência (K) tem dimensão física igual a $F \cdot T^n \cdot L^{-2}$, o qual indica o grau de resistência do fluido ao escoamento, ou seja, quanto maior o valor de **K** mais consistente é o fluido.

De acordo com Navarro (1997), através da Equação 2.17 se observa que a equação se reduz ao modelo de Newton quando o índice de comportamento do fluido $n = 1$. Como o índice de consistência (K) não varia com a tensão de cisalhamento nem com a taxa de deformação, é o índice n que fará a distinção entre os comportamentos dos fluidos e, desta maneira, quanto mais distante o n do fluido estiver do valor unitário, mais distante também o fluido estará do comportamento newtoniano.

Para $n > 1$, o fluido é dilatante;

Para $n = 1$, o fluido é newtoniano;

Para $n < 1$, o fluido é pseudoplásticos

b) Herschel-Bulkley

De acordo com Leite *et al.* (2004), para alimentos que apresentam comportamento reológico independente do tempo, o modelo teórico de Herschel-Bulkley (Equação 2.18) pode ser aplicado para descrever a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, considerando-se a existência de uma tensão inicial. É o mais utilizado para representar o comportamento reológico de materiais semi-sólidos, tais como polpas e sucos de fruta, descreve muito bem o comportamento de fluidos não-newtonianos.

$$\tau = \tau_0 + K_H(\dot{\gamma})^n \quad (2.18)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 - tensão de cisalhamento inicial (Pa)

K_H – índice de consistência ($Pa \cdot s^n$)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

n - índice de comportamento do fluido (adimensional)

c) Bingham

Plásticos de Bingham (Equação 2.19) são fluidos que inicialmente necessitam de uma tensão de cisalhamento, para que haja fluxo ou movimentação do material. Uma vez atingida essa tensão, o fluido passa a apresentar um comportamento newtoniano, sendo chamado de plástico de Bingham ou plástico ideal. Como exemplos desse comportamento, tem-se o purê de batata, mostarda, chocolate fundido e creme batido (Gonçalves, 1989). A equação reológica para este comportamento é descrita abaixo.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (2,19)$$

Em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 - tensão de cisalhamento inicial (Pa)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

η_p - viscosidade plástica (Pa.s)

2.11. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante usada para analisar a morfologia dos produtos secos produzidos em spray dryer. Os elétrons são acelerados numa coluna e atingem a superfície da amostra. O feixe de elétrons produzido pelo filamento de tungstênio, é emitido da fonte e acelerado por uma tensão de -0,5 a -30Kv, o que forma um pequeno feixe de cruzamento (crossover). O feixe passa por lentes condensadoras e pela lente objetiva. A aquisição dos sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra irá formar as imagens do MEV. Estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra. Os elétrons secundários são os responsáveis pela obtenção das imagens de mais alta resolução e fornecem uma imagem de topografia da superfície da amostra (HAWKES e SPENCE, 2007).

2.12. TRABALHOS REALIZADOS EM SPRAY DRYER

FERRARI *et al.* (2012) avaliaram a influência da temperatura do ar de secagem (160 ou 180 °C) e da concentração de maltodextrina (5, 15 ou 25%) sobre as características físico-químicas do suco de amora-preta em pó, produzido por spray dryer. O produto final foi analisado quanto ao teor de umidade e de antocianinas, higroscopicidade, atividade de água, cor, distribuição do tamanho das partículas e microestrutura. Temperaturas de secagem mais altas resultaram na redução da umidade, da atividade de água e do conteúdo de antocianinas dos pós, além da formação de partículas maiores e mais higroscópicas. A temperatura teve um efeito significativo na diminuição dos valores dos parâmetros de cor L* e C* somente nos ensaios realizados com 25% de maltodextrina. Em relação à microestrutura, as partículas produzidas à temperatura de 180 °C apresentaram superfície lisa e uma maior uniformidade em relação às amostras secas a 160 °C. O aumento da concentração de maltodextrina resultou na formação de partículas com menor umidade e higroscopicidade. Além disso, os resultados apresentaram menor teor de antocianinas, em função da diluição dos pigmentos da fruta, o que levou ao aumento da luminosidade e à redução do croma e do ângulo de tom das amostras. O ensaio realizado à temperatura de 160 °C com 5% de maltodextrina foi o mais efetivo na manutenção do teor de antocianinas dos pós, visto que a retenção desses pigmentos foi em torno de 80%.

VIDOVIC *et al.* (2014) estudaram o processo de secagem por pulverização do extrato *Satureja Montana*, usando como agente carreador a maltodextrina nas concentrações de 10, 30 e 50%. O produto obtido analisou os seguintes parâmetros: rendimento do produto, propriedades do pó obtido (higroscopicidade, densidade, índice de solubilidade em água e índice de absorção de água), propriedades sensoriais. O produto apresentou uma umidade de 5%. Para o pó obtido usando 50% de Maltodextrina mostrou maior índice de densidade de 138,0 mg/mL, maior índice de solubilidade em água de 90,55% e menor higroscopicidade. O produto com 10% de Maltodextrina, mostrou o maior teor de fenóis totais de 153,61 mg/g, flavanoides de 118,69 mg/g, o óleo essencial de 1,2% e carvacrol de 902,52 mg/100g, bem como a atividade antioxidante mais elevada $IC_{50} = 5,2394 \mu\text{g} / \text{ml}$, enquanto que a inibição de ACE foi semelhante para os dois produtos obtidos.

OLIVEIRA *et al.* (2013) avaliaram o efeito de diferentes agentes carreadores (Maltodextrina 5DE, Maltodextrina 10DE, Goma arábica Capsul ®) nas características físico-químicas (umidade, densidade, solubilidade, teor de antocianinas e atividade antioxidante) da polpa de morango desidratada por atomização e armazenada à

temperatura ambiente por 90 dias. A utilização dos diferentes agentes carreadores resultou em pós com valores de densidade aparente entre 0,40 e 0,52 g/cm³ e umidade menor do que 2,5%. Todas as amostras foram altamente solúveis, mas os pós obtidos com a Maltodextrina 5DE e com a Goma arábica apresentaram menor higroscopicidade. As isotermas de sorção obtidas foram do tipo III e o modelo de GAB foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A amostra produzida com goma arábica apresentou a maior concentração de antocianinas e, conseqüentemente, maior valor de atividade antioxidante, tanto imediatamente após a secagem como ao longo de 90 dias de armazenamento. Os resultados obtidos indicaram que a goma arábica foi o agente carreador mais adequado para a produção de polpa de morango em pó.

IGUAL *et al.* (2014) estudaram a secagem por pulverização de lulo (*Solanum quitoense* L.), ao qual foi otimizada usando metodologia de superfície de resposta composto central. A faixa de temperatura de entrada de ar foi de 120-180°C, a concentração de goma arábica (0-10%) e concentração de maltodextrina DE 16.5-19.5 (0-10%). Goma arábica e maltodextrina, e a temperatura do ar de entrada, melhorou o rendimento do produto, reduziu a higroscopicidade e o teor de água do pó obtido, e contribuíram para a retenção das propriedades nutritivas e funcionais através de um aumento do ácido ascórbico, vitamina C, fenóis totais e conteúdo total flavonoide e capacidade antioxidante.

Modelos de superfície de resposta significativos ($p < 0.05$) foram obtidos em todos os casos, com os termos lineares de concentração dos solutos, sendo os fatores que afetaram as variáveis de resposta de forma mais significativa. As condições de secagem para a obtenção do pó de lulo foram de 125 °C para a temperatura do ar de entrada, 3% de goma arábica, e 13.4% DE 16.5-19.5 maltodextrina.

KHA *et al.* (2010) avaliaram o efeito da temperatura de entrada de ar de secagem (120, 140, 160, 180 e 200 °C) e a adição de maltodextrina (10, 20 e 30%) sobre as propriedades físico-químicas e antioxidantes do produto em pó: a umidade, densidade, características de cor, teor de carotenoides totais, eficiência de encapsulação e atividade antioxidante total. Foram significativamente afetados pela concentração de maltodextrina e a temperatura do ar de entrada. No entanto, o pH, a atividade de água e a solubilidade em água não foram significativamente influenciada pelas condições de secagem por pulverização. No geral, o pó de Gac de boa qualidade em termos de cor, teor de carotenoides totais e atividade antioxidante total, podem ser produzidos por

secagem por pulverização a uma temperatura de admissão de 120 °C e a adição de maltodextrina na concentração 10% m / v.

2.13 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

O planejamento experimental vem sendo muito usado para avaliar e otimizar processos industriais, pois é uma ferramenta que busca facilitar o estudo de um sistema, diminuindo a quantidade de experimentos necessários para obtenção de informações sobre o comportamento do mesmo. Segundo Box e Hunter (1987), a escolha de um planejamento experimental adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo, da disponibilidade de matéria prima, da viabilidade do número de ensaios que podem ser realizados e do custo do processo em estudo. No entanto, sempre há um número mínimo de ensaios que devem ser realizados conforme o número de fatores que se deseja estudar, para que a discussão dos resultados e a interpretação estatística não fiquem comprometidas (RODRIGUES e IEMMA, 2009). A necessidade de otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos operacionais, tem orientado a busca por técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (MATTIETO e MATTA, 2012).

Os delineamentos compostos foram desenvolvidos com a finalidade de reduzir o número de pontos experimentais, mas ainda se mantendo a condição adequada para a análise estatística dos dados. Dessa forma, os planejamentos ou delineamentos compostos centrais (DCC), vêm constituindo-se em um forte competidor dos planejamentos fatoriais completos e dos planejamentos fracionários (CONAGIN, 1999). Esses delineamentos, baseados no emprego de fatoriais, foram inicialmente desenvolvidos por Box e Wilson (1951), para o estudo de funções polinomiais de resposta na indústria, onde o erro experimental, em geral, é pequeno e as condições experimentais são facilmente controláveis e, posteriormente, foram adaptados a outros ramos da ciência (MATEUS *et al.*, 2001; MATTIETO e MATTA, 2012)

Em um planejamento composto central rotacional, além do fatorial 2k, pontos axiais podem ser adicionados, aumentando o número de observações independentes (RODRIGUES e IEMMA, 2009). Ele é considerado um delineamento ótimo, pois requer poucos ensaios para sua realização e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (MATEUS *et al.*, 2001; RODRIGUES e IEMMA, 2009). Esses delineamentos também são considerados

bastante flexíveis, possibilitando, para um determinado número de fatores, a escolha da alternativa de maior conveniência, ortogonalidade ou rotacionalidade, dependendo do valor de α (CONAGIN, 1982), que corresponde à distância entre um ponto axial para o ponto central. A ortogonalidade propicia a estimação independente para os coeficientes do modelo, ou seja, garante que o principal efeito e interação das estimativas de interesse sejam independentes uma das outras e a rotacionalidade proporciona variâncias idênticas para pontos situados à mesma distância do centro, em qualquer direção, uma vez que, neste modelo, todos os pontos escolhidos no espaço amostral são equidistantes do ponto central (CONAGIN, 1999).

A metodologia do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) consiste em um grupo de procedimentos estatísticos e matemáticos que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (CONAGIN, 1982; MATTIETO e MATTA, 2012). O DCCR consta de uma parte fatorial, como mostra a Figura 2.17, uma parte axial e pontos centrais, que são obtidos adicionando-se ao esquema fatorial $2k$ (k = número de fatores), outras combinações de tratamentos, de forma que o número de tratamentos seja dado por $2k + 2k + n$, onde $2k$ = número de pontos na parte fatorial, $2k$ = número de pontos na parte axial e n = número de pontos centrais (BATISTA *et al.*; 1994; GHOSH e SWAMINATHAN, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2009). O ponto central deve estar próximo da área mais importante das decisões do experimento e pode ser repetido P vezes, fazendo com que o delineamento fique constituído de $2k + 2k + P$ tratamentos (BATISTA *et al.*, 1994; RODRIGUES e IEMMA, 2009).

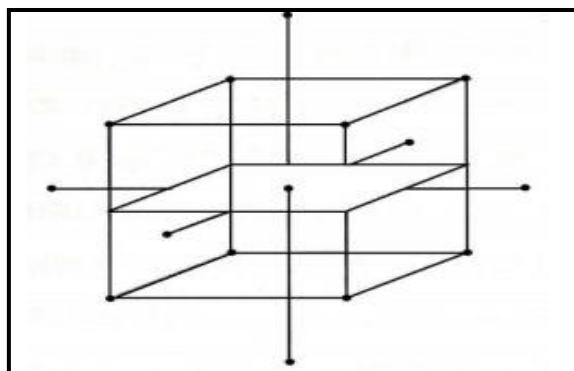


Figura 2.17- Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR
Fonte: HAALAND, 1989

Apesar de diminuir um pouco a eficiência média geral, o aumento de pontos centrais permite a estimativa do erro geral e aumenta a informação obtida na região (CONAGIN, 1982). Os pontos axiais são situados nos eixos do sistema de coordenadas com distância α da origem. Segundo Myers e Montgomery (1995) são esses pontos que contribuem de grande modo na estimativa dos termos quadráticos do modelo, não contribuindo para a estimativa dos efeitos das interações, cujos responsáveis são os pontos cúbicos. O ponto central, além de ser responsável também pela estimativa dos efeitos quadráticos, possibilita a estimativa do erro puro, quando é repetido.

2.14 FUNÇÃO DESEJABILIDADE

Akhanazarova e Kafarov (1982) e Barros Neto *et al.* (2007) descrevem a técnica de otimização simultânea denominada “Função desejabilidade”, porém no trabalho desenvolvido por Costa (2003) a técnica é descrita como segue: para cada resposta $\mathbf{Y}_i(\mathbf{x})$, a Função Desejabilidade $\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i)$ assume números entre 0 e 1, para possíveis valores de $\mathbf{Y}_i$, com $\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i) = 0$ representando um valor completamente indesejável e $\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i) = 1$ representando um valor completamente desejável ou ideal. As desejabilidades individuais são então combinadas utilizando-se a média geométrica, que fornece a desejabilidade global $\mathbf{D}$.

$$D = \sqrt[k]{d_1(Y_1) \times d_2(Y_2) \times \dots \times d_k(Y_k)} \quad (2.20)$$

Em que: $\mathbf{k}$ denota o número de respostas. Se qualquer resposta $\mathbf{Y}_i$ for completamente indesejável ($\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i) = 0$), então a desejabilidade global é igual a zero. Na prática, os valores ajustados $\hat{\mathbf{Y}}_i$ são usados no lugar de $\mathbf{Y}_i$.

Dependendo da resposta que se deseja obter, ou seja, se deve ser maximizada, minimizada ou assumido um valor intermediário, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas. O programa *Statistica*TM 7.0, utiliza uma classe de funções desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), que é baseada no seguinte princípio: seja $\mathbf{I}_i$, $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{M}_i$, os valores inferior, superior e mediano, respectivamente, os quais são desejados para a resposta $\mathbf{Y}_i$, com $\mathbf{I}_i \leq \mathbf{M}_i \leq \mathbf{S}_i$. Se a resposta é do tipo mediana, então sua função desejabilidade individual é

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^t & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (2.21)$$

Os expoentes **s** e **t** determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado. Para **s = t = 1**, a função desejabilidade aumenta linearmente com **M_i**; para **s < 1, t < 1**, a função é convexa; e para **s > 1, t > 1**, a função é côncava. Se a resposta deve ser maximizada, a desejabilidade individual é definida da seguinte forma:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > M_i \end{cases} \quad (2.22)$$

Em que **M_i**, neste caso, é interpretado como um valor suficientemente grande para a resposta. Finalmente, para minimizar a resposta, utiliza-se a seguinte definição:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^s & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (2.23)$$

A desejabilidade, portanto, consiste em três etapas: primeiro, conduzir os experimentos e ajustar as respostas dos modelos para todas as **k** respostas; segundo, definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta; e por último, maximizar a desejabilidade global **D**, em relação aos fatores controlados.

Segundo Akhanazarova e Kafarov (1982), os valores numéricos de **d** e **D** e seus respectivos conceitos de qualidade, podem ser classificados de acordo com os índices sumarizados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Valores escalonados de d ou D

Valores d ou D (desejabilidade)	Descrição da resposta (qualidade equivalente)
0,80 a 1,00	Aceitável e excelente
0,62 a 0,80	Aceitável e bom
0,37 a 0,63	Aceitável, porém pobre
0,20 a 0,37	Valor limite
0,00 a 0,20	Inaceitável

Fonte: Akhanazarova e Kafarov, 1982

CAPÍTULO 3

MATERIAS E MÉTODOS

3. MATERIAS

3.1 Matéria - prima

A matéria-prima utilizada foi o fruto do açaizeiro adquirido no mercado de Belém-Pará. Os frutos de açaí (Figura 3.1) foram levados ao Laboratório de Corantes (LabCor) da FEQ/UFPA, os quais foram armazenados em vasilhame plástico, e colocados em um freezer à temperatura aproximadamente de -20° C até a realização dos experimentos.



Figura 3.1 – Frutos de açaí usado neste trabalho
Foto: Maria Valente.

Os agentes carreadores utilizados foram a Maltodextrina 20DE, da CARGILL AGRÍCOLA S.A. – Uberlândia (MG) e o Amido de Mandioca Modificado da marca PANGEL, fabricante HORIZONTES AMIDOS – Paraná (PR). Em geral, usa-se a maltodextrina como agentes carreadores devido as suas propriedades funcionais específicas como: são solúveis em água, apresentam baixa densidade, não apresentam sabor adocicado e não possuem sabor de amido e baixo custo, quando comparadas com outros hidrocolóides comestíveis. Normalmente a adição destes hidrolisados de amido não são suficiente para suprir as características e qualidades desejadas, sendo necessária a adição de outros carboidratos e proteínas, no caso o outro agente carreador escolhido foi o amido de mandioca modificado, pois conferiu maior estabilidade fornecendo maior proteção ao corante de açaí em pó, definidos em ensaios preliminares.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Teste de adição de ácido cítrico em solução de etanol 92,8°

Foi construída uma curva de adição de ácido cítrico em solução de etanol 92,8°, com objetivo de verificar qual a menor quantidade de ácido cítrico necessário para deixar o pH a 3,0 em 100 mL de solução, devido a restrição do spray dryer que poder ser utilizados somente ácidos orgânicos fracos em proporções de até 20%, com pH 3-10 e também a importância desta informação está associado as variações estruturais das antocianinas entre o pH ácido e o neutro, interferindo sobre a forma química, a cor e a estabilidade das antocianinas.

3.2.2 Preparação do extrato antociânico de açaí

A solução para a obtenção do extrato antociânico de açaí foi preparada pelo método descrito por Constant (2003). Foram usados etanol a 92,8°, na proporção de 50% de etanol para 50% de água destilada, utilizaram-se essas proporções, pois o spray dryer se limita a trabalhar com até 50% de solvente orgânico misturado ao aquoso. Foram utilizados 1 L da solução (500 mL de etanol + 500 mL de água) para 166,70 g do fruto de açaí, acidificado com ácido cítrico (2g) com pH 3. A maceração (fruto + água + etanol) foi deixada por 48 horas ao abrigo da luz a temperatura ambiente ($28 \pm 1^\circ\text{C}$). Após este tempo o extrato antociânico de açaí misturado ao solvente foi filtrado com papel de filtro qualitativo, posteriormente concentrado para a evaporação do solvente, em um evaporador rotativo, marca Heidolph, modelo Loborata 4000, na temperatura 40°C , por aproximadamente 20 min.

3.2.3 Preparação do extrato antociânico formulado de açaí

A preparação do extrato antociânico formulado de açaí (extrato antociânico de açaí + agentes carreadores) foi utilizada 0,7% (0,105g) de amido de mandioca modificado com 4,3% (14,895g) de maltodextrina, totalizando 5% (15g) de agentes carreadores, que foram dissolvidos em 300 mL do extrato antociânico de açaí. Fixou-se esse volume, porque foram observados, que volumes maiores do extrato antociânico formulado de açaí, o filtro do spray dryer ficava sobrecarregado prejudicava a secagem. O extrato antociânico formulado de açaí (Figura 3.2) foi homogeneizado em agitador

ULTRA-TURRAX. Marca: IKA, modelo: T25, por 10 min com uma velocidade de 9.500 rpm.



Figura 3.2 – Extrato antociânico formulado de açai
Foto: Maria Valente.

3.2.4 Caracterização do extrato antociânico e do extrato antociânico formulado de açai

Extrato antociânico e o extrato antociânico formulado de açai foram caracterizados conforme os métodos descritos a seguir:

- **Antocianinas totais**

A determinação das antocianinas totais foi realizada pelo método descrito por FULEKI e FRANCIS (1698a), onde uma alíquota de 1 mL do extrato foi diluído na solução de análise (Etanol 95% e HCl 1,5N na proporção de 85:15), e a absorvância foi lida em um espectrofotômetro da marca Biosytens, modelo T704 (UV/VIS SPECTROMETER), em comprimento de onda de 535 nm. As análises de absorvância foram feitas em triplicata e para o cálculo da determinação das antocianinas totais foi utilizada a Equação 3.1.

$$\text{Antocianinas} \left(\frac{\text{mg}}{100\text{g de amostra}} \right) = \frac{\text{Abs}_{\lambda\text{máx}} \cdot \text{Fd} \cdot 100}{E_{1\text{cm}}^{1\%}} \quad (3.1)$$

A diluição foi adotada de tal modo que se obtivesse um valor de absorvância entre 0,200 - 0,800. O espectrofotômetro foi calibrado com o branco, que corresponde a solução de Etanol e HCl 1,5N (85:15).

- **Atividade Antioxidante**

A atividade antioxidante do extrato antociânico de açaí foi determinada por meio da capacidade dos antioxidantes, presentes nas amostras, em sequestrar o radical estável DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), conforme o método descrito por RUFINO *et al.* (2007). Foi preparada uma solução metanólica de DPPH, de forma a apresentar absorvância entre 0,625-0,650, a leitura sendo realizada no comprimento de onda de 517 nm.

As determinações foram realizadas adicionando-se em cada cubeta 50 µL de extrato acrescido de 1950 µL da solução de DPPH, tendo como branco, 50 µL de metanol e 1950 µL da solução de DPPH. O equipamento foi calibrado com o metanol. Após a reação foi realizada a leitura em espectrofotômetro da marca Biosytens modelo T704 (UV/VIS SPECTROMETER). Os resultados foram expressos em mg equivalente de Trolox por grama de amostra (mgET/g amostra).

- **Sólidos solúveis totais (°Brix)**

Os sólidos solúveis totais (°Brix) foram determinados pelo método refratométrico, colocando-se duas gotas da amostra entre os prismas do refratômetro e realizada a leitura; os resultados foram expressos em °Brix.

- **Determinação do teor de sólidos**

O teor de sólidos foi determinado em estufa com circulação de forçada, marca FABBE. Pesou-se uma placa de pedri vazia, em seguida pesou-se a mesma placa com 5 g de extrato. A seguir a placa foi levada à estufa na temperatura de $105 \pm 1^\circ \text{C}$, após o peso constante do material, a placa foi pesada novamente. O cálculo do teor de sólidos foi determinado através da Equação (3.2).

$$Ts = \frac{massa_{seca}}{massa_{total\ adicionada}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.5 Análises reológicas

O estudo reológico do extrato antociânico formulado de açaí foi realizado em um viscosímetro com cilindros concêntricos (marca HAAKE, modelo visco tester 6 ^L) na temperatura de 25°C, com um sensor acoplado a um computador contendo o software RheoWin. O volume da amostra utilizada em cada ensaio experimental foi cerca de 50 mL. No controle de temperatura (25°C) foi empregado um banho termostático (marca

HAAKE, modelo F3 Fissons). As amostras permaneceram no copo do viscosímetro até atingir o equilíbrio térmico com o banho, antes que as medidas fossem efetuadas.

A avaliação dos parâmetros reológicos foi realizada a partir da construção da curva de fluxo ascendente (aplicação da taxa de cisalhamento de 0 a 200 s⁻¹), patamar de 60s na taxa de cisalhamento de 200 s⁻¹ seguida da curva decrescente (taxa de cisalhamento de 200 a 0 s⁻¹).

Os valores de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente foram ajustados aos modelos reológicos sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Modelos matemáticos utilizados para avaliar a reologia do extrato antociânico formulado de açaí

Modelos	Equações	
Ostwald-de-Waele	$\tau = K(\dot{\gamma})^n$	(3.3)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n$	(3.4)
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$	(3.5)

Os dados experimentais foram analisados com o auxílio do programa Statistica® 7.0. Os critérios utilizados para avaliar o ajuste dos modelos matemáticos foram: coeficiente de determinação (R²), análise de resíduos (faixa e distribuição) e o desvio médio relativo (DMR) (Equação 3.6). Segundo Lomauro *et al.* (1985), um valor de DMR < 5% corresponde a um bom ajuste da equação aos dados experimentais.

$$DMR = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (3.6)$$

Em que, N representa o número de experimentos; Y e Y' são os valores experimentais e preditos, respectivamente.

3.3 SECAGEM DO EXTRATO ANTOCIÂNICO FORMULADO DE AÇAÍ EM SPRAY DRYER

A Figura 3.2 A, ilustra o secador Spray Dryer, Büchi B-290 (dimensão: 65 cm Largura x 110 cm Altura x 70 cm Diâmetro), Laboratory–Techniques LTD, Flawil–Switzerland, localizado no prédio da Faculdade de Engenharia de Alimento – Laboratório de Processo de Secagem e o esquema do equipamento (Figura 3.2 B). Para avaliar a influencia do efeito que as variáveis independentes (isoladas e/ou combinadas) sobre as variáveis de resposta, foi estudado através do planejamento composto central

rotacional (PCCR) 2^2 , correspondendo a 4 ensaios do planejamento fatorial, 4 ensaios no ponto axial e 3 ensaios no ponto central, totalizando 11 ensaios experimentais.

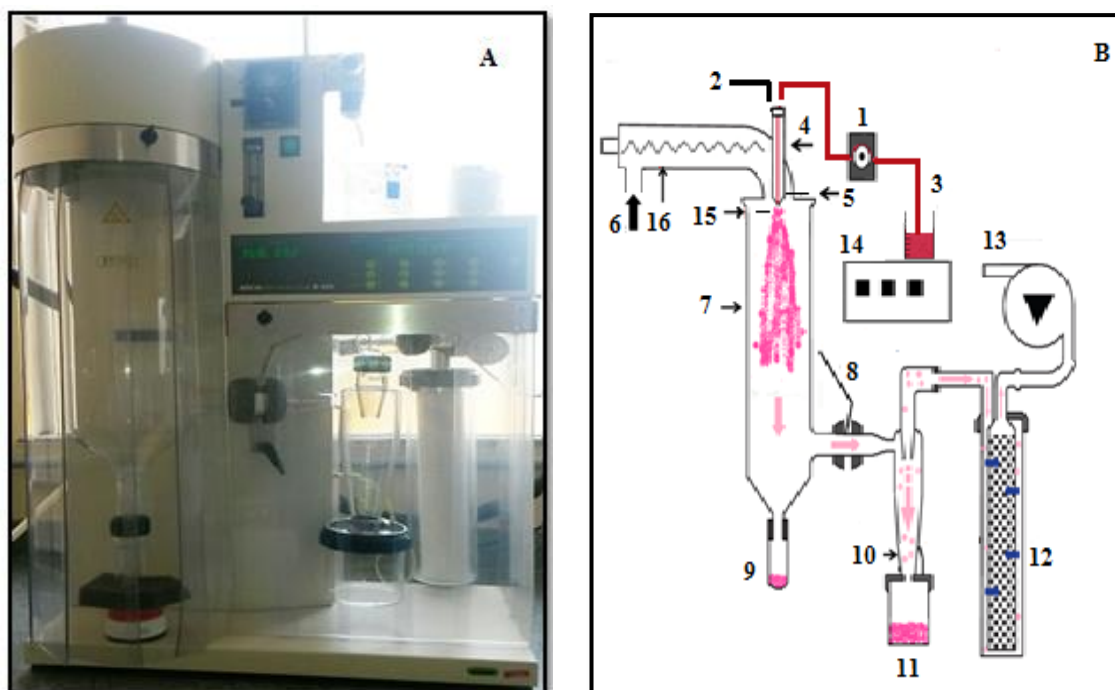


Figura 3.3 - Spray Dryer Büchi B-290 (A) e o esquema do equipamento (B)

(1) Bomba peristáltica	(11) Coletor do produto
(2) Ar pressurizado	(12) Filtro de saída;
(3) Extrato formulado antociânico de açaí	(13) Aspirador
(4) Bico atomizador	(14) Controle do sistema das variáveis de entrada (fluxo e temperatura);
(5) Sensor de temperatura de entrada	(15) Admissão de gás quente em torno do bico concêntrico de pulverização;
(6) Entrada do gás	(16) Aquecimento eléctrico.
(7) Câmara de secagem	
(8) Sensor de temperatura de saída	
(9) Coletor de resíduos	
(10) Ciclone para separar partículas do fluxo de gás;	

As variáveis operacionais (originais) do processo de secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer foram fixadas com base em resultados preliminares: temperatura do ar de entrada (T), vazão mássica de alimentação (Q) sobre as variáveis de respostas: umidade (Xbs), rendimento em pó (Rend.), retenção de antocianinas (R. A.), atividade antioxidante (A. A.).

As temperaturas do ar de secagem utilizadas no planejamento estatístico foram 102, 110, 130, 150 e até o limite máximo de 158 °C, devido à possível degradação dos componentes de interesse contidos na amostra. A vazão de alimentação foi fixada em 7, 8, 10, 12 e 13 mL/min, pois vazões de alimentação maiores tornaram as amostras muita

úmidas e como consequência diminuição do rendimento, pois parte do material aspergido foi aderido na câmara de secagem. E a carga utilizada foi fixada em 300 mL de extrato antociânico contendo 4,3% de maltodextrina com 0,7% de amido de mandioca modificado para todos os ensaios do planejamento.

Na Tabela 3.2 estão representadas as variáveis originais e codificadas e os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental para o processo de secagem em spray dryer do extrato antociânico formulado de açaí. Os 11 ensaios experimentais foram realizadas de forma aleatória, com objetivo de minimizar o erro e estão sumarizadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.2- Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para secagem em spray dryer do extrato antociânico formulado de açaí

Variáveis originais (notação)	Variáveis Codificadas	Unidades	Níveis				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperatura do ar de entrada (T)	(X ₁)	°C	102	110	130	150	158
Vazão Mássica da Alimentação (Q)	(X ₂)	mL/min	7	8	10	12	13

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes (n=2) através da Equação 3.7.

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,41 \quad (3.7)$$

Tabela 3.3 - Matriz de planejamento para secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer

Ensaio	(X ₁)	(X ₂)	Xbs	Rend.	R. A.	A.A.
01	-1	-1	Xbs ₁	Rend. ₁	R.a. ₁	A.a. ₁
02	+1	-1	Xbs ₂	Rend. ₂	R.a. ₂	A.a. ₂
03	-1	+1	Xbs ₃	Rend. ₃	R.a. ₃	A.a. ₃
04	+1	+1	Xbs ₄	Rend. ₄	R.a. ₄	A.a. ₄
05	-1,41	0	Xbs ₅	Rend. ₅	R.a. ₅	A.a. ₅
06	+1,41	0	Xf ₆	Rend. ₆	R.a. ₆	A.a. ₆
07	0	-1,41	Xf ₇	Rend. ₇	R.a. ₇	A.a. ₇
08	0	+1,41	Xbs ₈	Rend. ₈	R.a. ₈	A.a. ₈
09	0	0	Xbs ₉	Rend. ₉	R.a. ₉	A.a. ₉
10	0	0	Xbs ₁₀	Rend. ₁₀	R.a. ₁₀	A.a. ₁₀
11	0	0	Xbs ₁₁	Rend. ₁₁	R.a. ₁₁	A.a. ₁₁

A interpretação dos resultados é baseada na análise de variância, obtida após a determinação experimental das variáveis de resposta e a análise estatística dos experimentos visando encontrar um modelo representativo para as respostas, foram realizados utilizando o aplicativo *Statistica*TM 7.0.

3.3.1 Procedimento experimental da secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer

As amostras do extrato formulado antociânico de açaí foram secas em spray dryer, conforme a matriz de experimentos apresentada no item 3.3 e na Tabela 3.3. Em cada ensaio experimental foi realizada a sequência de etapas apresentada na Figura 3.4.

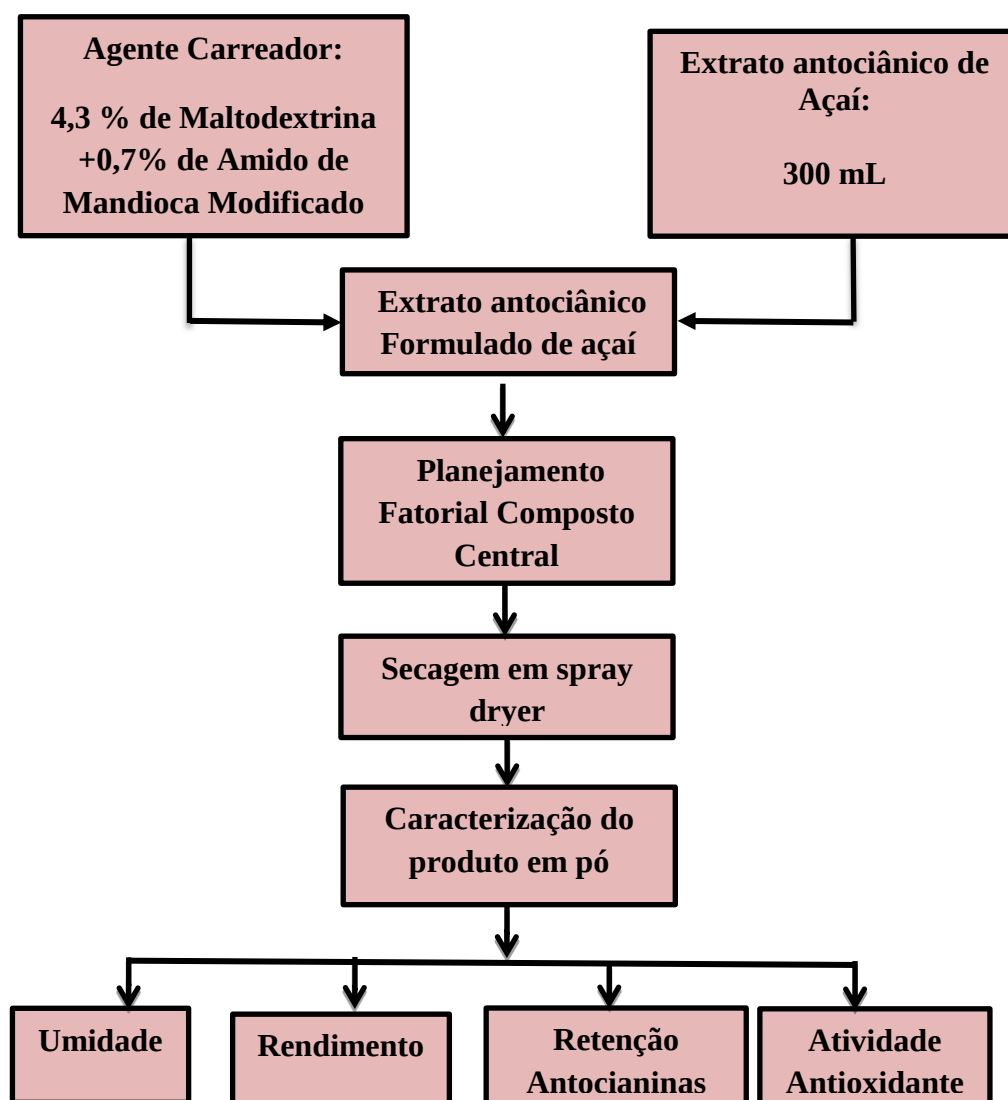


Figura 3.4 - Sequências de atividades realizadas para avaliação do processo de secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer

Ao termino do processo de secagem o produto obtido consistiu das seguintes análises:

- **Umidade do produto em pó**

A umidade do produto em pó foi determinada pelo método da (AOC, 1997). Que consta da secagem do produto em pó em estufa a 105°C por 24 horas. Pesou-se cerca de 5 g do produto em pó numa placa de petri, onde foi levada à estufa por 24 horas, após esse período a placa de petri com o produto foi novamente pesada. A umidade do produto em pó foi calculada pela Equação 3.8.

$$X_{bs}(\%) = \frac{m_i - m_{ss}}{m_{ss}} \times 100 \quad (3.8)$$

Onde: m_i = massa inicial do produto em pó

m_{ss} = massa do produto em pó seco após 24 horas

- **Rendimento em pó**

O rendimento do produto em pó foi calculado em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) da formulação, método descrito por FONTES *et al.* (2014). Pesou-se a massa do extrato antociânico formulação de açaí. A massa esperada do pó foi calculada pela Equação 3.9.

$$Massa_{esperada \text{ do pó}} = \frac{{}^{\circ}Brix_{formulação} \cdot Massa_{formulação}}{100} \quad (3.9)$$

O rendimento sendo expresso em percentagem foi calculado a partir da razão entre a massa do pó obtido e a massa de pó esperado (produto em pó), de acordo com a Equação 3.10.

$$Rendimento (\%) = \frac{MASSA_{obtido \text{ do pó}}}{MASSA_{esperada \text{ do pó}}} \times 100 \quad (3.10)$$

- **Atividade Antioxidante**

A determinação da atividade antioxidante do pó foi feita pelo método descrito por BRAND-WILLIAMS *et al.* (1995). A análise foi realizada adicionando-se 20 mL de água destilada a 0,01 g da amostra em pó. Dessa solução foram colocadas 50 µL em cubetas acrescido de 1950 µL de DPPH. As cubetas foram colocadas em repouso ao

abrigo da luz por uma hora. A absorbância foi medida a 517 nm de comprimento de onda. O cálculo foi realizado de acordo com item 3.2.4 para Atividade antioxidante.

- **Retenção de antocianinas totais**

Para a obtenção das antocianinas no produto em pó foi realizada de acordo com o método descrito por FANG e BHANDARI (2011). Foram pesados cerca 0,3 g do produto em pó diluído em 10 mL de água destilada. Após a completa solubilização do produto foi retirada uma alíquota do extrato solubilizado e diluído em etanol: HCl 1,5 N (85:15) v/v. Antes da leitura no espectrofotômetro as amostras foram centrifugadas (CENTRIBIO) a 200g por 10 min, a fim de eliminar a turvação proveniente da incompleta solubilização da Maltodextrina e do amido de fécula de mandioca modificada na solução etanólica (solvente de leitura: etanol:HCl 1,5 N (85:15)). A absorbância da amostra foi lida no comprimento de onda de 535 nm, em espectrofotômetro da marca Biosystems, modelo T 704 (UV/VIS SPECTROMETER). A diluição foi adotada de tal modo que se obtivesse um valor de absorbância entre 0,200-0,800. Utilizou-se a Equação 3.1, proposta por FULEKI e FRANCIS (1968a), descrita no item 3.2.4. A retenção de antocianinas foi calculada usando a Equação (3.11).

$$\text{Retenção de antocianinas} = \frac{\text{Ant. do produto em pó}}{\text{Ant. da alimentação}} \times 100 \quad (3.11)$$

- **Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia das partículas resultantes da secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer, foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura Zeiss LEO-1430 do Laboratório de Microanálises- Instituto de Geociências-UFPA. Pequenas quantidades de amostra foram colocadas na superfície de fitas dupla face, fixadas em *stubs*. Em seguida, foram recobertas com fina camada de ouro sob vácuo, com o auxílio de metalizador marca Balzers, modelo FDU-010. As amostras foram observadas a 2000 e 3800 vezes de magnificação.

3.3.2 Análise do pó obtido no ponto ótimo de secagem

- **Solubilidade em Pó**

Foi determinada de acordo com o método descrito por EASTMAN e MOORE (1984), modificado por CANO-CHAUCA *et al.* (2005). Aproximadamente 0,5 g do pó foram pesados em um béquer, onde foram adicionados 100 mL de água destilada, deixando-se o sistema sob agitação a 1000 rpm por 5 min. Transferiu-se a solução para o tubo de ensaio e centrifugou-se a 200 g por 5 min. Transferiu-se uma alíquota de 12,5 mL do sobrenadante para placa de petri e pesou-se a placa com o sobrenadante, que foi levada para a estufa a 105°C, até o peso constante, e a solubilidade foi calculada pela diferença de peso, de acordo com a Equação 3.12.

$$\text{solubilidade (\%)} = \frac{(\text{peso do pó no sobrenadante})}{\text{peso do pó total}} \times 100 \quad (3.12)$$

- **Densidade Aparente (ρ_B)**

Utilizando o método da proveta graduada descrito por JANGAM e THORAT, 2010, onde 1 g da amostra em pó foi colocada em uma proveta graduada de 10 mL, sendo o seu volume inicial utilizado no cálculo de densidade aparente. Calculada como relação entre a massa do pó e o volume ocupado.

- **Densidade Compactada (ρ_T)**

Utilizando o método da proveta graduada descrito por JANGAM e THORAT, 2010, onde 1 g da amostra em pó é colocada em uma proveta graduada de 10 mL, e submetida a 30 batidas de uma altura de 30 cm. O volume final é usado no cálculo da densidade compactação.

- **Densidade da Partícula (ρ_P)**

A densidade da partícula foi medida utilizando o método sugerido por JINAPONG *et al.* (2008). Onde 1 g do pó foi transferido para um cilindro de 10 mL de volume. 5 mL de éter de petróleo foi então adicionado a esta amostra e agitou-se durante algum tempo para que todas as partículas em suspensão desaparecessem. Finalmente, a parede do cilindro foi enxaguada com 1 mL de éter de petróleo, e lido o volume total de éter de petróleo e das partículas. A densidade do pó foi calculada de acordo com a seguinte equação 3.13.

$$\rho_P = \frac{\text{peso do pó}}{\text{volume total de eter de petróleo + particulas (mL)} - 6} \quad (3.13)$$

- **Porosidade (ϵ)**

A porosidade (ϵ) da amostra em pó foi calculada utilizando a densidade da partícula (ρ_P) e a densidade compactada (ρ_T), de acordo com a Equação 3.14.

$$\epsilon (\%) = \frac{\rho_P - \rho_T}{\rho_P} \times 100 \quad (3.14)$$

- **Fluidez do pó**

A fluidez do pó expressa pelo do Índice de Carr (IC) em termos de densidade compactada (ρ_T) e densidade aparente (ρ_B), segunda a Equação 3.15.

$$IC (\%) = \frac{\rho_T - \rho_B}{\rho_T} \times 100 \quad (3.15)$$

- **Poder Coesivo (Razão de Hauser)**

A coesão do pó foi avaliada em termos da Razão de Hauser (RH), calculada através da densidade aparente (ρ_B) e pela densidade compactada (ρ_T), dado pela Equação 3.16 abaixo:

$$RH = \frac{\rho_T}{\rho_B} \quad (3.16)$$

A fluidez de pó foi calculado pelo Incide de Carr (IC) e o seu poder de coesão calculado pela Razão Hauser (RH), foram avaliados de acordo com a classificação proposta por Turchiuli *et al.*, 2005, de acordo com a Tabela 3.4

Tabela 3.4- Classificação da fluidez e do poder de coesão do pó

Índice de Carr	Fluidez	Índice de Hauser
< 10	Excelente	1,00-1,11
11 – 15	Boa	1,12-1,18
16 – 20	Satisfatória	1,19-1,25
21 – 25	Razoável	1,26-1,34
26 – 31	Ruim	1,35-1,45
32 – 37	Muito Ruim	1,46-1,59
>38	Péssima	>1,60

Fonte: Turchiuli *et al.*, 2005.

- **Isotermas de sorção**

As isotermas de adsorção e dessorção do corante de açaí em pó obtido no spray dryer foram obtidas nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Para obtenção das isotermas, foi utilizado um equipamento higrômetro AQUALAB 3TE da Decagon. As leituras são efetuadas após alcançar o equilíbrio de transferência de calor e massa, entre o ar ambiente do equipamento e a amostra neste contida, sendo este equilíbrio identificado através de sensores no equipamento, que dispara um sinal sonoro no momento em que a leitura deve ser efetuada.

Na execução do experimento foi necessário inicialmente determinar a massa de sólido seco do material, em estufa com circulação de ar a 105°C por 24 h (AOAC, 1997), baseado na remoção da água por aquecimento. Em seguida, foi colocado um dessecador, contendo água no lugar de sílica gel, em estufa incubadora DBO (demanda bioquímica de oxigênio) da marca Quimis, modelo 315 D16, com precisão de $\pm 0,3$ °C e estabilizada na temperatura de trabalho (20, 30 ou 40°C). Após 24h, as amostras ($1 \pm 0,05$ g) foram pesadas em frascos de polietileno apropriados ao equipamento, onde foram colocadas no dessecador que permaneceu neste intervalo de tempo, na estufa incubadora para alcançar a temperatura desejada. Após o período de estabilização iniciou-se as leituras de atividade de água no equipamento (AQUALAB) que variaram de 0,20 a 0,90. As leituras foram realizadas utilizando uma amostra por vez e em seguida pesadas em balança analítica. Após a coleta destes dados foram construídas as isotermas de adsorção do corante de açaí em pó. Após as amostras alcançarem os valores de a_w de 0,9 foi realizado o processo inverso, ou seja, a dessorção, onde os frascos com amostras foram transferidos para o dessecador, contendo sílica gel, e novamente lidos valores de a_w até próximos de 0,2, temperaturas e suas respectivas massas.

Os dados experimentais do teor de água de equilíbrio foram avaliados através dos modelos matemáticos, conforme sumarizado na Tabela 3.5 e os critérios usados para se avaliar a excelência dos ajustes foram os valores do coeficiente de determinação (R^2), o desvio médio relativo, DMR (Equação 3.6), erro padrão da estimativa, e (Equação 3.17) e pela análise dos gráficos de resíduos (GOMES, 1987).

$$e = \sqrt{\frac{\sum(Y - Y')^2}{df}} \quad (3.17)$$

Em que, df os graus de liberdade (número de pontos experimentais obtidos menos o número de constantes no modelo); Y e Y' são os valores experimentais e preditos, respectivamente.

Tabela 3.5- Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos

Modelos	Equações	
Oswin Modificado	$X_{eq} = (A + BT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{1/c}$	(3.18)
Henderson Modificado	$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A(T + B)} \right]^{1/c}$	(3.19)
Chung-Pfoste Modificado	$X_{eq} = \frac{-1}{C} \ln \left[-\frac{(T + B)}{A} \ln a_w \right]$	(3.20)
GAB Modificado	$X_{eq} = \frac{X_m \left(\frac{C_g}{T} \right) K a_w}{(1 - K a_w) \left(1 - K a_w + \left(\frac{C_g}{T} \right) K a_w \right)}$	(3.21)

Fonte: Rahman, (2008).

- **Estudo da estabilidade**

Para o estudo da estabilidade das antocianinas e da cor, as amostras do corante de açaí em pó (0,3g), foram acondicionadas em cápsulas de polietileno (15 cápsulas), estocadas em dessecadores, onde esses dessecadores foram armazenados em câmaras contendo uma lâmpada (LED 80W) com temperatura média de 31°C com a exaustão ligada e uma outra câmara ao abrigo de luz com temperatura média de 28°C. Estes dois ambientes de armazenagem tiveram como objetivo verificar a degradação da cor e dos teores de antocianinas totais durante 30 dias, com análises realizadas em intervalos de 2 em 2 dias. As análises da perda das antocianinas totais do corante de açaí em pó foram realizadas em triplicadas, pelo método descrito no item 3.3.1.

Na Tabela 3.6 são apresentados os modelos para a ordem da reação utilizados na predição dos dados de degradação dos teores de antocianinas totais do corante de açaí em pó durante o estudo da estabilidade.

Tabela 3.6- Modelos utilizados na predição dos dados de degradação dos teores de antocianinas do corante em pó de açaí

Modelos	Equações	
Ordem zero	$C = C_0 - kt$	(3.22)
Primeira ordem	$C = C_0 \exp^{-kt}$	(3.23)
Segunda ordem	$C = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}}$	(3.24)

Fonte: Fu e Babuza, 1997.

As estimativas dos tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação da cinética de degradação do corante de açaí em pó foram utilizados de acordo com as equações descritas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7- Tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação

Ordem aparente da reação	Tempo de meia vida ($t_{1/2}$)	
Ordem zero	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	(3.25)
Primeira ordem	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	(3.26)
Segunda ordem	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	(3.27)

Fonte: Taoukis *et al.*, 1997.

Para análise colorimétrica, as amostras dos dois ambientes foram solubilizadas em água (0,3g/10mL), método descrito por (OLIVEIRA *et al.*, 2015), foi realizada leitura em calorímetro marca Konica Minolta, modelo: Color Reader CR-10, com leitura direta dos valores de L^* (luminosidade), a^* (vermelho vs verde) e b^* (amarelo vs azul), sendo os parâmetros de tonalidade (h^*) e saturação (c^*) calculados a partir dos valores de a^* e b^* , conforme as Equações 3.28 e 3.29.

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3.28)$$

$$c^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3.29)$$

A diferença de cor global (ΔE) durante a estabilidade foi calculado pela Equação 3.30.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (3.31)$$

Onde L_0^* , a_0^* e b_0^* indicam variação da cor no ponto zero, já L^* , a^* e b^* , variação da cor ao longo do processo de armazenagem (DUANGMAL *et al.*, 2008).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adição de ácido cítrico em etanol 92,8°

Com o objetivo de verificar o pH do solvente de extração pela adição de ácido cítrico para obter o pH de 3,0, realizou-se uma curva cinética de adição desse agente acidulante em etanol 92,8°. Observa-se na Figura 4.1 que a concentração necessária para alcançar o pH de 3,0 foi de 0,2 g ácido cítrico em 100 mL de etanol à 92,8°.

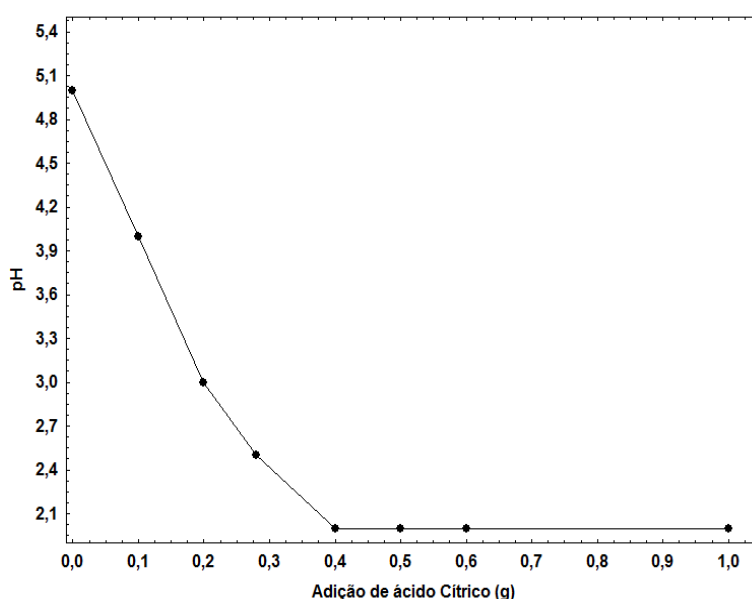


Figura 4.1 - Cinética de adição de ácido cítrico em etanol 92,8°

A resolução nº 04 do Conselho Nacional de Saúde, do Ministério da Saúde, aprovou o ácido cítrico como agente aditivo intencional, que são definidos como substâncias intencionalmente acrescentadas aos alimentos, sem propósito de alterar o valor nutritivo, com a finalidade de modificar suas características, técnicas de elaboração, conservação e/ou para adaptá-los melhor ao uso ao qual foram destinados. A resolução também estabelece que a adição de ácido cítrico como acidulante tem como limite máximo de 0,3g/100 mL ou 0,3g/100g de concentração.

4.2 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO ANTOCIÂNICO E DO EXTRATO ANTOCIÂNICO FORMULADO DE AÇAÍ

A caracterização físico-química do extrato e do extrato formulado utilizado para a obtenção do corante de açaí em pó pode ser observada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Resultado da caracterização do extrato de açaí e do extrato formulado

Análises	Valor médio $\pm$ erro padrão da média	
	Extrato antociânico de açaí	Extrato antociânico formulado de açaí
pH	3,0 $\pm$ 0,00	3,0 $\pm$ 0,00
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	0,83 $\pm$ 0,0578	5,14 $\pm$ 0,0881
Determinação do teor de sólidos %	3,5 $\pm$ 0,0115	8,0 $\pm$ 0,0731
Antocianinas totais (mg/100g da amostra)	17,51 $\pm$ 0,086	17,95 $\pm$ 0,072
Atividade Antioxidante (DPPH) (mg ET/g)	13,60 $\pm$ 0,532	13,57 $\pm$ 0,413
Fenólicos Totais (mgEAg/g)	33,28 $\pm$ 0,520	33,06 $\pm$ 0,536

De acordo com Tabela 4.1 pode-se observar com adição dos agentes carreadores (aditivos) se manteve inalteradas, exceto as análises de sólidos solúveis totais (Brix) e determinação do teor de sólidos, que houve um aumento dessas análises para extrato formulado, pois com a adição dos agentes carreadores ocorreu um aumento das partículas suspensas na formulação, ocorrendo assim um aumento de teor de sólidos assim com o seu Brix. Segundo Martins (2006), os sólidos solúveis (Brix) presentes em uma amostra indicam o total dos dissolvidos na água, constituindo-se, basicamente, de açúcares, em geral a sacarose, a frutose e a glicose.

4.3 RESULTADO DA ANÁLISE REOLÓGICA DO EXTRATO ANTOCIÂNICO FORMULADO DE AÇAÍ

Para a determinação dos parâmetros reológicos do extrato formulado de açaí ajustou-se os dados experimentais de tensão versus taxa de deformação, de acordo com a Tabela 4.2 e na Figura 4.2 representa a curva da taxa de deformação versus a tensão.

Tabela 4.2- Dados experimentais do comportamento reológico do extrato antociânico formulado de açaí

Tensão de cisalhamento (Pa)	Taxa de deformação (S^{-1})	Viscosidade aparente (Pa.s)
0,253	1,249	0,21
0,351	3,646	0,17
0,514	7,568	0,12
0,747	20,36	0,0654
1,012	35,65	0,0387
1,125	41,65	0,0285
1,425	62,12	0,0251
1,771	83,13	0,023
2,024	92,32	0,021
2,561	108,6	0,0183
3,036	125	0,0198
3,289	136	0,0226
3,652	151,7	0,0223
4,048	163,8	0,0215
4,807	183,8	0,0254
5,23	198,32	0,0261

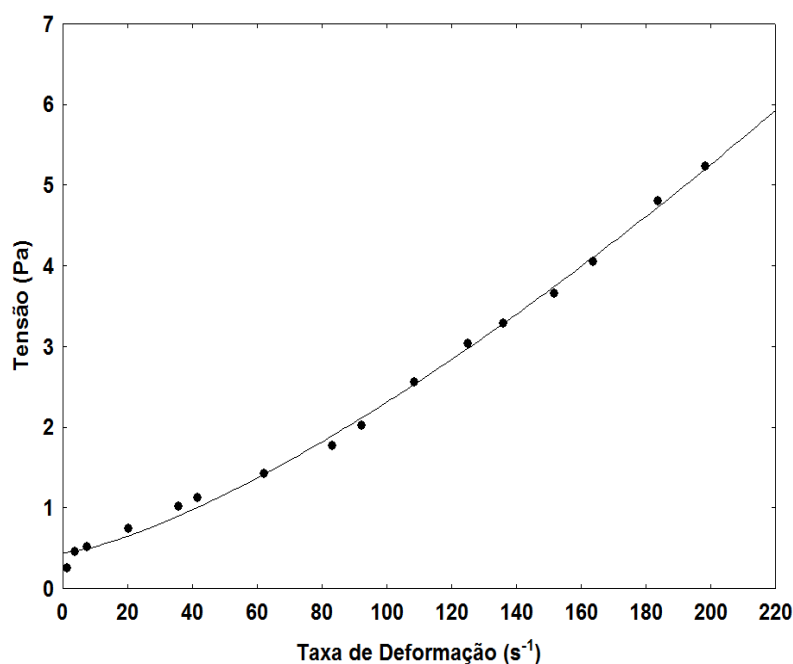


Figura 4.2- Curva de escoamento para o extrato antociânico formulado de açaí ajustado ao modelo de Herschel-Bulkley

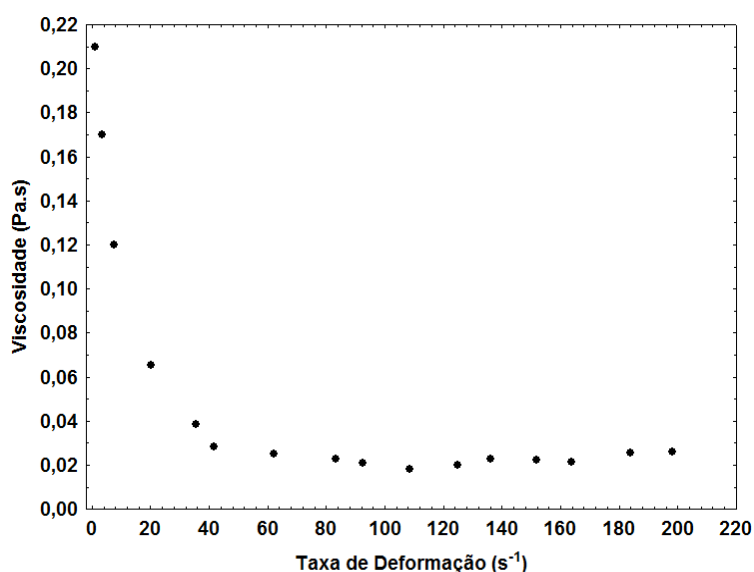
A Tabela 4.3 está sumarizada os valores dos parâmetros reológicos para cada modelo bem como os valores dos coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (DMR) e a análise dos gráficos da distribuição dos resíduos (A- Aleatório ou T- Tendencioso).

Tabela 4.3- Resultado Reológico do extrato antociânico formulado de açaí

Modelo	Parâmetros reológicos			R ² (%)	D (%)	dr
Ostwald - de - Waele	K	n				
	0,0174	1,072		99,11	22,910	T
Herschel – Bulkley	τ_0	k_H	n			
	0,443	0,0034	0,9875	99,84	4,577	A
Plástico de Bingham	τ_0	μ_p				
	0,132	0,024		99,17	13,932	T

Segundo Lomauro *et al.*, (1985) um valor de $D < 5\%$ corresponde a um bom ajuste da equação aos dados experimentais. De acordo com a Tabela 4.3, verifica-se que os dados experimentais foram melhores ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley (Figura 4.2), pois de acordo com as análises dos parâmetros reológicos, esse modelo apresentou um desvio médio relativo abaixo de 5%, distribuição dos resíduos aleatório e maior coeficiente de determinação em relação aos outros modelos. As curvas dos ajustes dos outros modelos estão apresentadas do Apêndice A, assim como os resíduos estão apresentados no Apêndice B.

De acordo com o parâmetro n (índice de comportamento do escoamento do fluido), obtido em todos os modelos analisados, indicou se tratar de um fluido pseudoplástico ($n < 1$), assim como ressaltado por (Tonon, 2009). Na Figura 4.3, da viscosidade aparente versus a taxa de deformação, mostraram a variação da viscosidade diminuindo com a taxa de deformação, o que confirma a característica pseudoplástica do extrato antociânico formulado de açaí.

**Figura 4.3-** Viscosidade em função da taxa de deformação do extrato antociânico formulado de açaí

De acordo com Alparslan e Hayta (2002) o decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da velocidade de rotação pode ser explicado pela mudança estrutural da amostra devido às forças hidrodinâmicas geradas e o maior alinhamento das moléculas na direção da tensão aplicada.

4.4 RESULTADO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na Tabela 4.4 estão apresentadas as variáveis originais e os valores das respostas obtidas na análise do processo de secagem do extrato antociânico formulado de açaí, conforme o planejamento estatístico proposto. Com os resultados obtidos, a partir da matriz de experimentos, realizou-se uma análise de variância, para identificar quais as variáveis independentes, isoladas ou combinadas, apresentavam significância ao processo e desta forma, propor modelos estatísticos descritivos para as respostas avaliadas.

Tabela 4.4- Matriz de Experimentos e os resultados experimentais para a obtenção do corante de açaí em pó

Ensaio	Variáveis Originais		Xbs (%)	Rend. em pó (%)	Retenção Ant.(%)	A. Antiox. (mg ET/g)
	T (°C)	Q (mL/min)				
01	110	8	4,903	49,76	78,56	6,55
02	150	8	3,773	55,92	72,55	5,52
03	110	12	5,903	49,70	82,75	6,03
04	150	12	2,644	49,17	71,53	4,83
05	102	10	5,182	45,86	83,88	7,09
06	158	10	3,493	55,44	69,60	3,77
07	130	7	4,129	55,05	77,39	5,67
08	130	13	4,812	50,74	84,14	4,23
09	130	10	2,209	55,94	83,43	3,75
10	130	10	2,411	54,32	80,94	3,5
11	130	10	2,931	54,59	81,63	3,3

O comportamento qualitativo das variáveis independentes e suas interações nas variáveis de respostas significativas são representados nos gráficos de Pareto (4.4 a 4.7), que descrevem os efeitos estimados padronizados (razão entre os efeitos estimados e o desvio padrão) que cada variável exerce na resposta avaliada. A linha vertical que corta os

efeitos é indicativa do limite de rejeição da hipótese nula, devendo assim ser considerados, para a avaliação das respostas, apenas os efeitos localizados a direita desta reta.

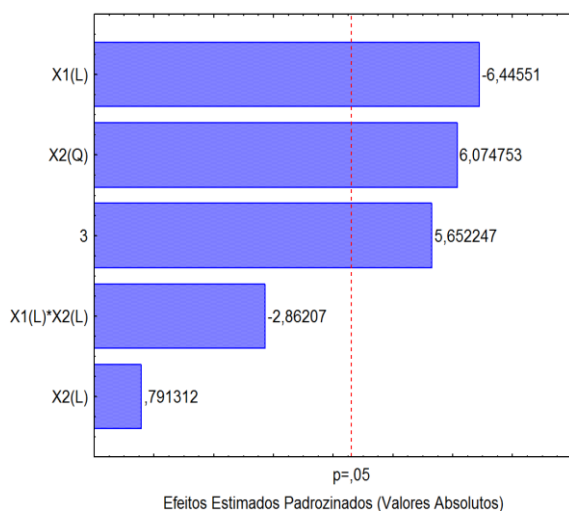


Figura 4.4 - Diagrama de Pareto para a variável de resposta Umidade

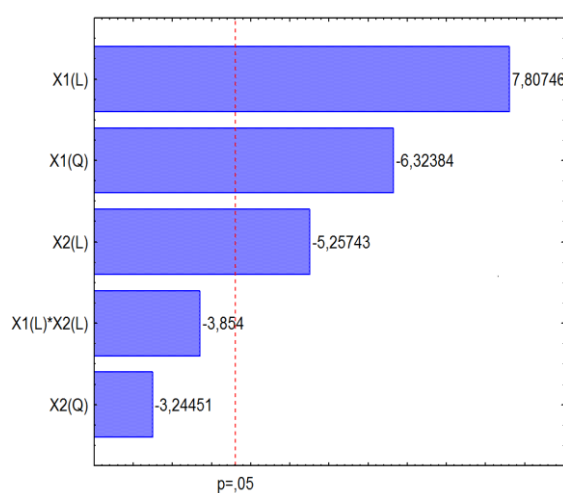


Figura 4.5 - Diagrama de Pareto para a variável de resposta Rendimento

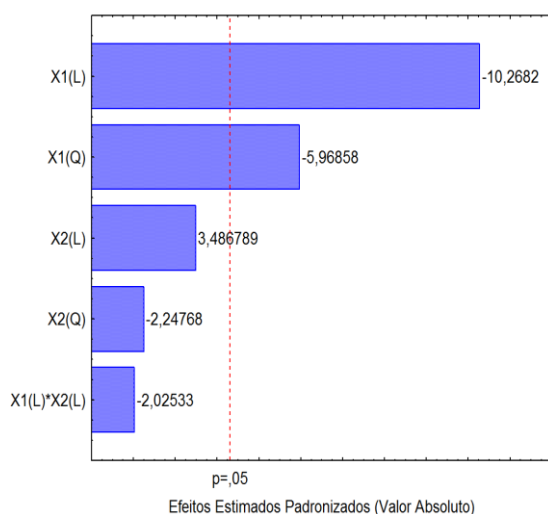


Figura 4.6 - Diagrama de Pareto para a variável de resposta Retenção de Antocianinas

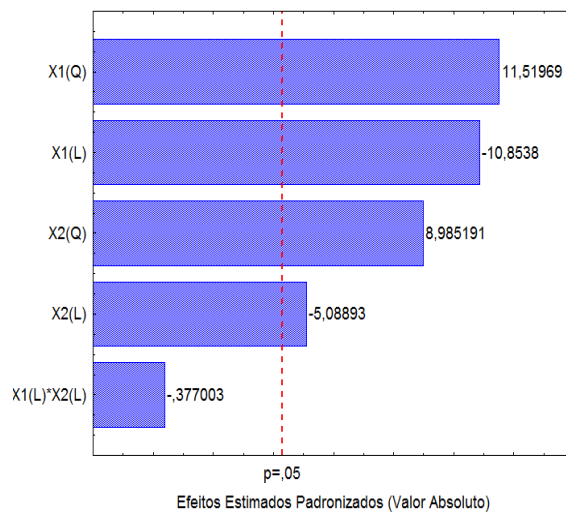


Figura 4.7 - Diagrama de Pareto para a variável de resposta Atividade Antioxidante

Na Figura 4.4 é observada a influência significativa da variável isolada temperatura do ar de entrada linear X_1 , temperatura quadrática X_1^2 e vazão mássica de alimentação quadrática X_2^2 na resposta umidade, para 95% de confiança ($p \leq 0,05$), de modo que o aumento da temperatura levou à redução da umidade do produto, quando esta passa do nível mais baixo (102°C) para o nível mais alto (158°C), ou seja, maiores temperaturas levaram à formação de pós com menor umidade, onde a umidade é uma propriedade importante de produtos em pó, que está relacionado com a eficiência de secagem. Durante

a secagem em spray dryer, a secagem de uma gotícula ocorre em duas fases. Inicialmente, ocorre a aspersão e concentração dos componentes no interior da gotícula devido à evaporação da água. Segunda etapa, devido ao efeito local de evaporação, a concentração é elevada na vizinhança da superfície. Quando a concentração excede a solubilidade dos componentes, forma-se uma crosta, caracterizando a segunda etapa da secagem propriamente dita. Durante esta fase, a evaporação de água é limitada através da difusão de vapor de água nos poros da crosta. Dessa forma, a redução da massa da gotícula nesta etapa de secagem é executada de forma mais lenta do que durante a primeira etapa do processo (GAC e GRADÓN, 2013). Nota-se também a influência da variável vazão mássica de alimentação sobre a resposta umidade, apresentando um efeito positivo sobre a umidade, ou seja, os ensaios realizadas com maiores vazões mássicas resultaram em aumento da umidade dos pós. O aumento desta variável faz com que o tempo de contato entre o produto e o ar seja menor, resultando assim produtos com maiores umidades.

O diagrama de Pareto para o rendimento do produto em pó, obtidos na secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer (Figura 4.5), ilustra o quanto a variável individual Temperatura (X_1) influi positivamente sobre esta resposta, ou seja, quando esta passa do nível mais baixo (102°C) para o nível mais alto (158°C), o aumento desta variável está relacionada ao processo do fluxo de ar quente que passa pelo produto durante o processo de secagem em spray dryer, resultando assim em melhores rendimentos em pó. O efeito negativo é observado na Figura 4.5 com a variável vazão mássica de alimentação, quando esta variável muda do nível mais baixo (7 mL/min) para o nível mais alto (13 mL/min). O ajuste da velocidade de alimentação é realizado com a finalidade de que o líquido presente nas gotículas evapore antes que esta entre em contato com as paredes da câmara de secagem. Velocidades de alimentação mais altas conduzem à diminuição da temperatura de saída e ao acúmulo do material sobre as paredes da câmara (MARTERS, 1985; RANKELL *et al.*, 2001), resultando assim menores rendimentos em pó com o aumento da vazão de alimentação do ar.

A Figura 4.6, mostra a influência significativa da variável isolada temperatura linear do ar de entrada X_1 e a temperatura quadrática X_1^2 na resposta retenção de antocianinas, para 95% de confiança ($p \leq 0,05$), essa variável é influente sobre a resposta, quando a temperatura passa do nível mais baixo (102°C) para o nível mais alto (158°C). O aumento da temperatura levou às maiores perdas de antocianinas, ou seja, quando a temperatura aumenta a retenção de antocianinas diminui, isso ocorre pelo fato das antocianinas serem sensíveis as temperaturas elevadas.

No gráfico de pareto (Figura 4.7) é observado à influência significativa da variável isolada temperatura do ar de entrada X_1 , temperatura quadrática X_1^2 , vazão mássica linear X_2 e a vazão mássica quadrática X_2^2 na resposta atividade antioxidante, para 95% de confiança ($p \leq 0,05$), sendo que a temperatura de entrada do ar e a vazão mássica de alimentação contribuíram de modo negativo sobre esta resposta. A temperatura e o tempo de secagem podem afetar a atividade e estabilidade de compostos bioativos devido à degradação enzimática e química, perdas por volatilização e/ou decomposição térmica (DORTA *et al.*, 2012)

No entanto, tais efeitos, discutidos até o momento, não podem ser interpretados, somente com relação ao diagrama de Pareto e/ou com os efeitos estimados, pois o erro padrão é calculado com apenas 2 graus de liberdade, tornando este parâmetro pouco confiável. Há, portanto, a necessidade da confirmação desta análise com base na análise da variância (ANOVA). Sendo assim, foram propostos modelos matemáticos e avaliada a adequabilidade para cada variável de resposta estatisticamente influenciada pelas variáveis do processo.

4.4.1 Análise da variável de resposta Umidade

A ANOVA (Tabela 4.5) confirma a influência da variável isolada temperatura (X_1), temperatura quadrática (X_1^2) e vazão mássica de alimentação quadrática (X_2^2) sobre a resposta umidade final do corante de açaí em pó obtido em spray dryer, pois apresentam menores probabilidades de estarem dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta), para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

Tabela 4.5 - Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta (Umidade)

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Probabilidade (p)
X_1	5,747	1	5,747	41,544	0,023
X_1^2	4,419	1	4,419	31,947	0,029
X_2	0,086	1	0,086	0,626	0,511
X_2^2	5,104	1	5,104	36,902	0,026
X_1X_2	1,133	1	1,133	8,191	0,103
Falta de Ajuste	0,668	3	0,222	1,610	0,405
Erro puro	0,276	2		-	-
Total SS	15,294	10	-	-	-

$$R^2 = 0,9382$$

Com base nas variáveis mais influentes observadas na análise estatística realizada anteriormente, é proposto um modelo estatístico para a variável de resposta Umidade, descrito pela Equação 4.1, em função das variáveis codificadas que apresentam alguma significância para o ajuste proposto, segundo os coeficientes de regressão.

$$\%bs = 2,517 - 0,848X_1 + 0,882X_1^2 + 0,954 X_2^2 \quad (4.1)$$

Onde as variáveis codificadas estão relacionadas com as variáveis originais, conforme as equações 4.2 e 4.3.

$$X_1 = \frac{T - 130}{20} \quad (4.2)$$

$$X_2 = \frac{Q - 10}{2} \quad (4.3)$$

O modelo descrito pela equação 4.1 representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada neste trabalho, visto que o valor do $R^2 = 0,9382$ ou 93,82% (Tabela 4.5) representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada pela equação de regressão, pode ser considerado muito bom. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para esta resposta umidade final do produto em pó é o teste de falta de ajuste (F), indicado na tabela de análise da variância (ANOVA). Este teste consiste numa medida da falha que o modelo pode apresentar ao predizer a resposta, com bases nos dados experimentais.

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto (Equação 4.1) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{3,2} = 1,61$) é menor do que o valor de F tabelado ($F_{3,2}=19,16$), para 95% de confiança. Devido um bom valor encontrado para o coeficiente de determinação R^2 , pode-se afirmar que o modelo proposto é adequado para a descrição do processo e que prediz com segurança o comportamento da umidade para a obtenção do corante de açaí em pó em spray dryer.

Da comparação entre os valores normais esperados e os resíduos para a variável de resposta umidade final, observado no gráfico de normalidade (Figura 4.8), que a maioria dos pontos está próximo da reta. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

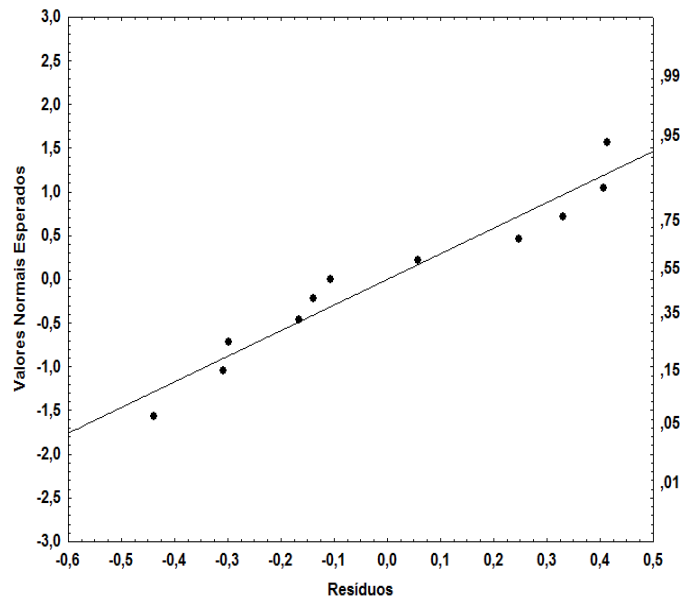


Figura 4.8- Gráfico normal dos resíduos para resposta Umidade

O gráfico dos resíduos (Figura 4.9) mostra que há uma distribuição aleatória entre os resíduos em todos os ensaios, e mostra a ausência de um comportamento tendencioso, indicando que o modelo matemático proposto descreve adequadamente os dados experimentais, não havendo, portanto qualquer inconsistência entre estes e os valores calculados.

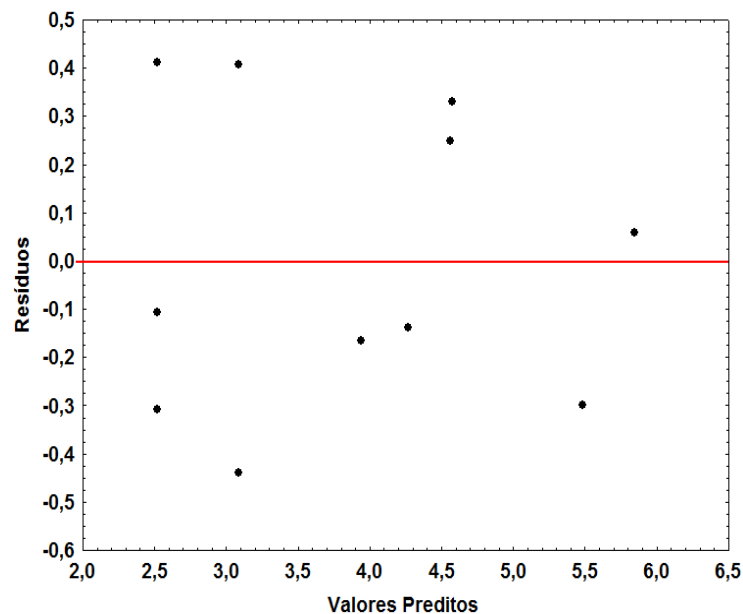


Figura 4.9- Distribuição dos resíduos para a resposta Umidade

Para melhor visualização do ponto ótimo de operação, as superfícies de resposta e as curvas de contorno foram obtidas em função das variáveis codificadas. São graficados

no eixo z a resposta e nos eixos x e y duas variáveis de interesse. Deste modo a Figura 4.10 apresenta a superfície de resposta para umidade do produto em pó obtido em relação as variáveis codificadas Temperatura (X_1) e Vazão Mássica de alimentação (X_2) e na Figura 4.12 representa a curva de contorno. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram que a vazão mássica de alimentação apresentou um efeito significativo sobre a umidade do corante em pó, ou seja, a utilização de vazões mais elevadas no processo de secagem do corante em pó de açaí resultou em partículas mais úmidas. Isso se explica através do tempo de contato entre o produto e o ar, pois com vazões mais altas o tempo de contato diminui tornando a transferência de calor menos eficaz e em consequência uma menor evaporação da água no produto. Porém, com o aumento da temperatura obteve-se um efeito negativo sobre a umidade, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre um aumento da transferência de calor para as partículas, que leva ao aumento da evaporação da água a partir do produto. Resultado semelhante foi observado no trabalho escrito por MARQUES *et al.* (2014) ao secar extrato de milho verde em spray dryer usando como agente carreador a maltodextrina.

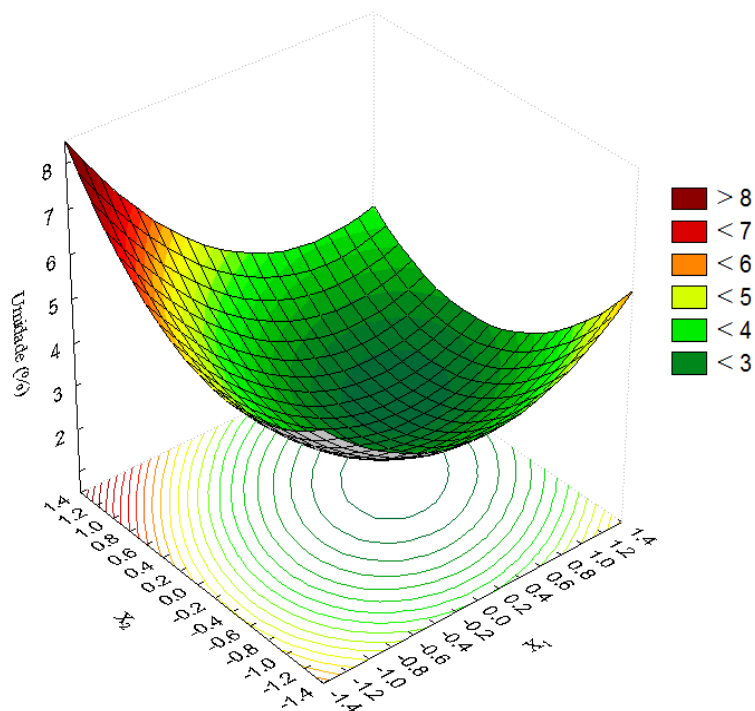


Figura 4.10- Superfície de resposta para o parâmetro Umidade

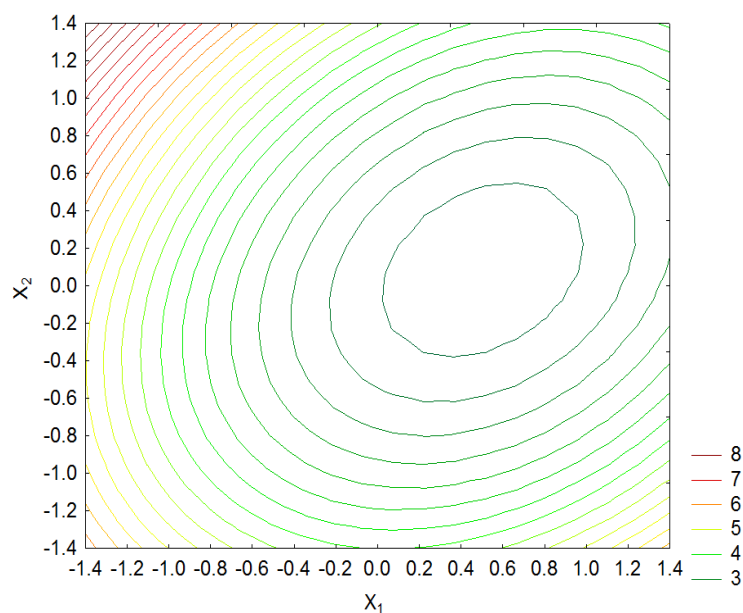


Figura 4.11- Curvas de contorno para o parâmetro Umidade

4.4.2 Análise da variável de resposta Rendimento

Para a variável de resposta Rendimento do produto obtido, verifica a sensibilidade nas variáveis do processo temperatura linear, temperatura quadrática e vazão mássica de alimentação linear, por apresentarem influência significativa, demonstrando que o efeito desse parâmetro deve ser considerado para avaliação da referida resposta (Tabela 4.6).

Com base na probabilidade (p), para o nível de 95% de confiança, confirma-se à influência das variáveis isoladas temperatura linear, temperatura quadrática e vazão mássica de alimentação linear, por apresentarem menores probabilidades de estarem dentro da região de hipótese nula.

Tabela 4.6- Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta (Rendimento)

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Probabilidade (p)
X_1	45,918	1	45,918	60,956	0,016
X_1^2	30,125	1	30,125	39,991	0,024
X_2	20,821	1	20,821	27,640	0,034
X_2^2	7,929	1	7,929	10,526	0,083
X_1X_2	11,189	1	11,189	14,853	0,061
Falta de Ajuste	8,708	3	2,902	3,853	0,212
Erro puro	1,506	2	0,753	-	-
Total SS	119,887	10	-	-	-

$$R^2 = 0,9147$$

Um modelo estatístico (Equação 4.4) foi proposto para a variável de resposta Rendimento, com base nas variáveis estatisticamente significativas, em função da variável

codificada (Equação 4.2 e 4.3) com significância para o ajuste proposto, de acordo com os coeficientes de regressão.

$$\text{Rend}(\%) = 54,952 + 2,399X_1 - 2,319X_1^2 - 1,615X_2 \quad (4.4)$$

O modelo descrito pela equação 4.4 representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9147$ ou 91,47% (Tabela 4.6), a representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada pela equação de regressão, pode ser considerado muito bom, em se tratando de produtos naturais. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para esta resposta rendimento em pó de açaí, é o teste de falta de ajuste (teste F), indicado na tabela de análise da variância (ANOVA).

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto (Equação 4.4) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{3,2} = 3,853$) é menor do que o valor de F tabelado ($F_{3,2}=19,16$), para 95% de confiança para esta resposta. Devido ao valor encontrado para o coeficiente de determinação R^2 , pode-se afirmar que o modelo proposto é adequado para a descrição do processo e que prediz com segurança o comportamento do rendimento para a obtenção do corante em pó de açaí em spray dryer.

Da comparação entre os valores normais esperados e os resíduos para a variável de resposta rendimento em pó, observado no gráfico de normalidade (Figura 4.12), observa-se uma aglomeração razoável próximo à reta representativa. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

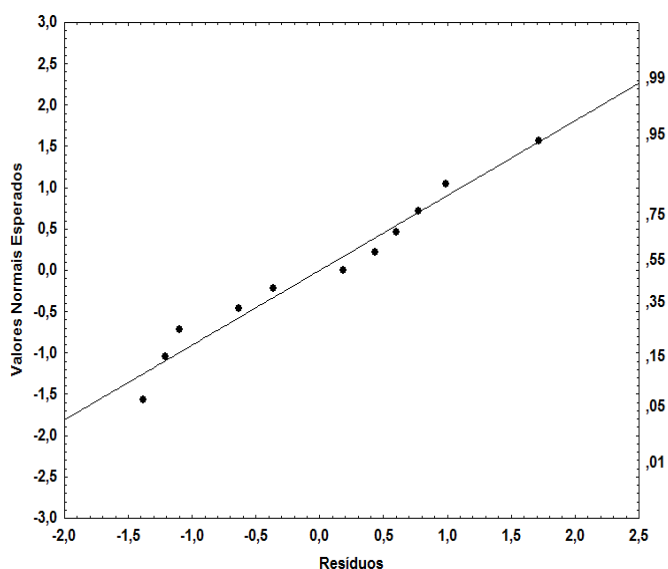


Figura 4.12- Gráfico normal dos resíduos para resposta Rendimento

A Figura 4.13 representa a distribuição aleatória dos resíduos, e mostra a ausência de um comportamento tendencioso, indicando que o modelo matemático proposto para a resposta rendimento em pó, descreve adequadamente os dados experimentais, não havendo, portanto qualquer inconsistência entre estes e os valores calculados.

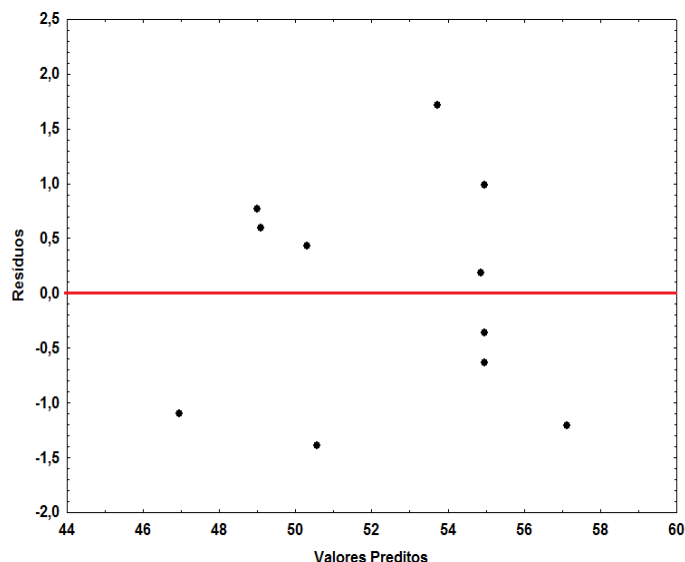


Figura 4.13- Distribuição dos resíduos para a resposta Rendimento

Nas Figuras 4.14 e 4.15, mostram a superfície de resposta e a curva de contorno para o rendimento do produto em pó, obtidos na secagem do extrato de açaí em spray dryer, nas Figuras (4.14 e 4.15) ilustram como o aumento da temperatura contribui para o aumento do rendimento em pó, pois o aumento desta variável está relacionado ao processo do fluxo de ar quente que passa pelo produto durante o processo de secagem, já a variável vazão mássica de alimentação ocorre maiores rendimentos quando esta variável apresenta menores vazões. O ajuste da velocidade de alimentação é realizado com a finalidade de que o líquido presente nas gotículas evapore antes que entre em contato com as paredes da câmara de secagem. Velocidades de alimentação muito altas levam à diminuição da temperatura de saída e ao acúmulo do material sobre as paredes da câmara, resultando assim em menores rendimentos com o aumento da vazão de alimentação do ar (RANKELL *et al.*, 2001).

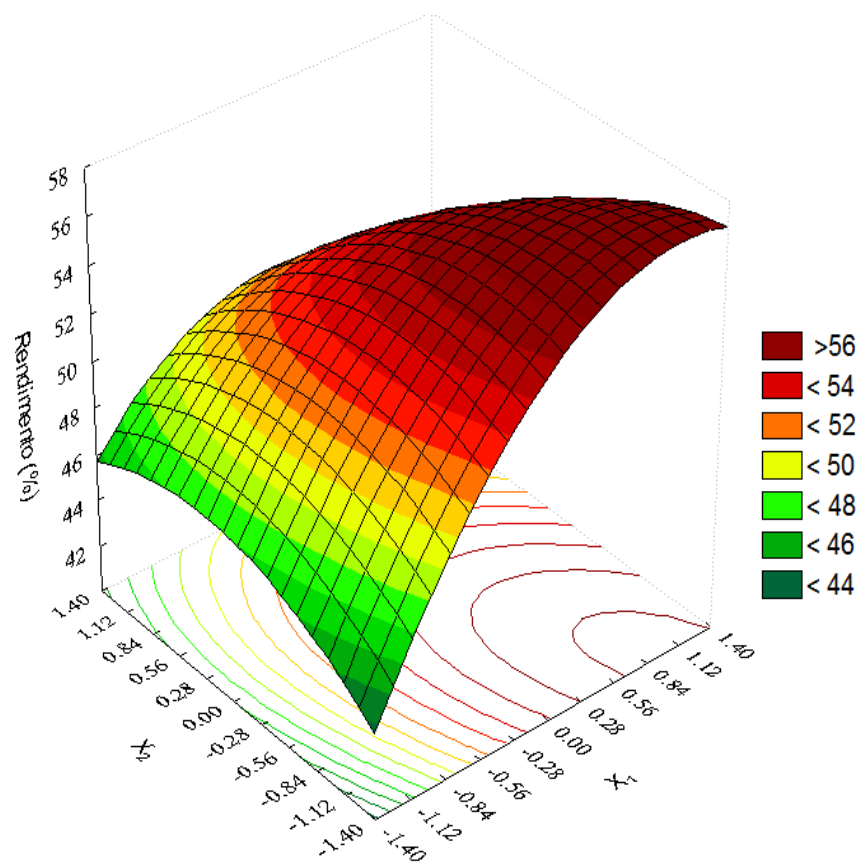


Figura 4.14- Superfície de resposta para o parâmetro Rendimento

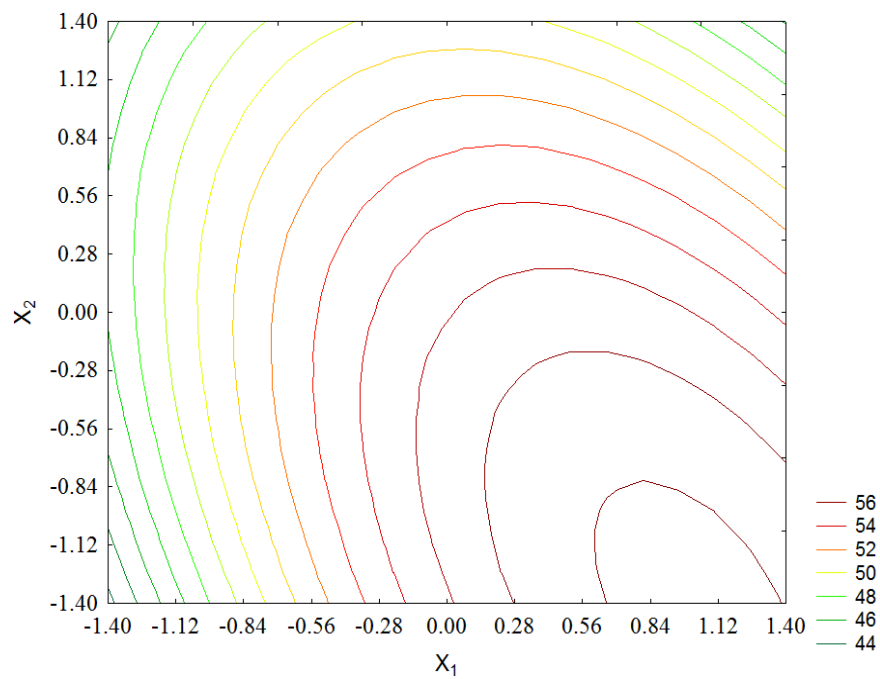


Figura 4.15- Curvas de contorno para o parâmetro Rendimento

4.4.3 - Análise da variável de resposta Retenção de antocianinas

A ANOVA apresentada na Tabela 4.7 confirma a influência da variável isolada temperatura (X_1) e temperatura quadrática (X_1^2) sobre a retenção de antocianinas do corante de açaí em pó, pois esta variável apresenta menor probabilidade de esta dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta), para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

Tabela 4.7 - Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta (retenção de antocianinas)

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Probabilidade (p)
X_1	175,036	1	175,036	105,909	0,0093
X_1^2	59,184	1	59,184	35,184	0,0269
X_2	20,181	1	20,181	12,211	0,0733
X_2^2	8,418	1	8,418	5,093	0,1535
X_1X_2	6,786	1	6,786	4,106	0,1801
Falta de Ajuste	17,566	3	5,855	3,542	0,2283
Erro puro	3,305	2	1,652	-	-
Total SS	282,536	10	-	-	-

$$R^2 = 0,92613$$

Com base nas variáveis mais influentes observadas na análise estatística realizada através da ANOVA, foi proposto um modelo estatístico para a variável de resposta Retenção de Antocianinas, descrito pela Equação 4.5, em função da variável codificada (X_1), que apresentou alguma significância para o ajuste proposto, segundo os coeficientes de regressão.

$$Ren. ant (\%) = 82,009 - 4,684X_1 - 3,250X_1^2 \quad (4.5)$$

Onde as variáveis codificadas estão relacionadas com variáveis originais, conforme as Equações 4.2 e 4.3.

O modelo descrito pela Equação 4.5 representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região do trabalho estudado, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9261$ ou 92,61% (Tabela 4.7), a representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada pela equação de regressão. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para a resposta retenção de Antocianinas no corante em pó de açaí é o teste de falta de ajuste (teste F), indicado na tabela de análise da variância (ANOVA).

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto (Equação 4.5) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{3,2} = 3,5429$) é menor do que o valor de F tabelado ($F_{3,2}=19,16$), para 95% de confiança. Devido o valor encontrado para o coeficiente de determinação R^2 , pode-se afirmar que o modelo proposto é adequado para a descrição do processo e que prediz com segurança o comportamento para a obtenção do corante de açaí em pó em spray dryer.

Da comparação entre os valores normais esperados e os resíduos para a variável de resposta Retenção de Antocianinas do corante em pó de açaí, observado no gráfico de normalidade Figura 4.16, aglomeração razoável próximo à reta representativa. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

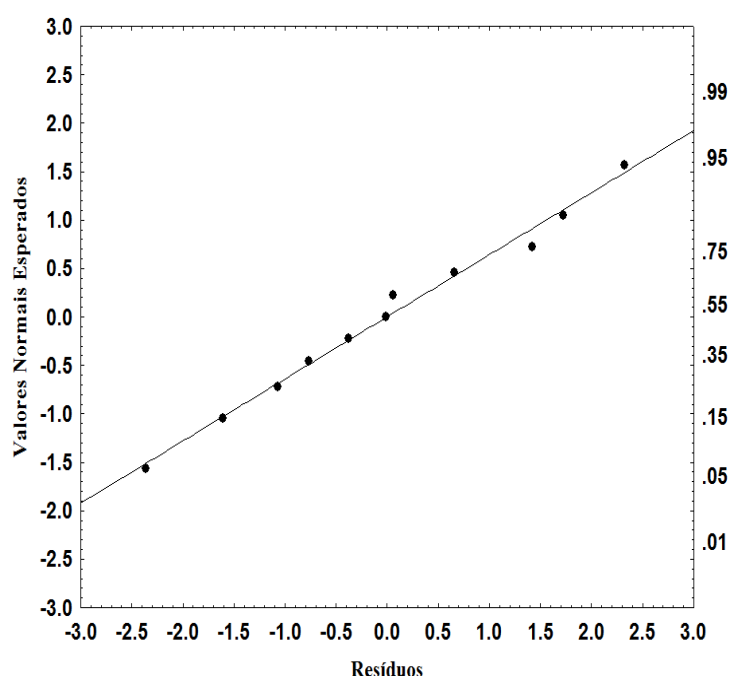


Figura 4.16- Gráfico normal dos resíduos Retenção de antocianinas

O gráfico dos resíduos (Figura 4.17) mostra que há uma distribuição aleatória entre os resíduos e todos os ensaios para a variável de resposta Retenção de antocianinas no corante em pó, e mostra a ausência de um comportamento tendencioso, indicando que o modelo matemático proposto descreve adequadamente os dados experimentais, não havendo, portanto qualquer inconsistência entre estes e os valores calculados.

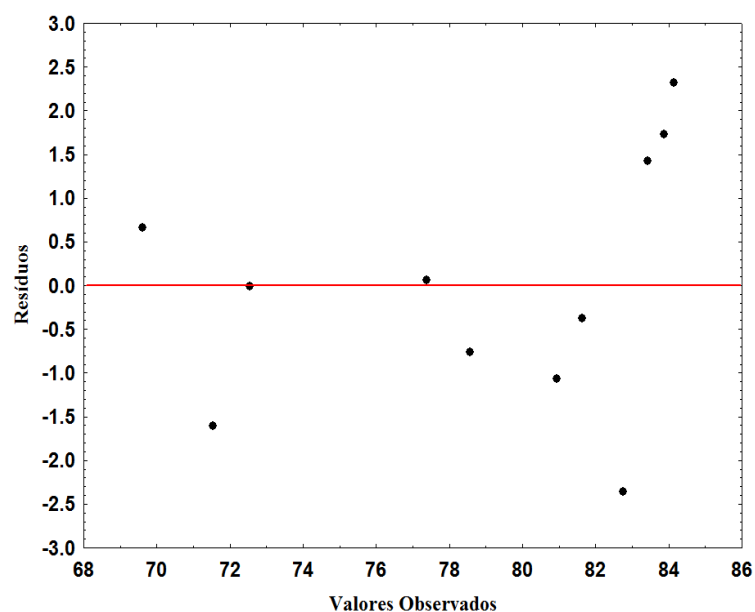


Figura 4.17- Gráfico normal dos resíduos para resposta Retenção de antocianinas

De acordo com as Figuras 4.18 e 4.19, pode-se observar o efeito negativo da temperatura sobre a variável retenção de antocianinas, ou seja, a retenção das antocianinas aumenta com a diminuição da temperatura de entrada.

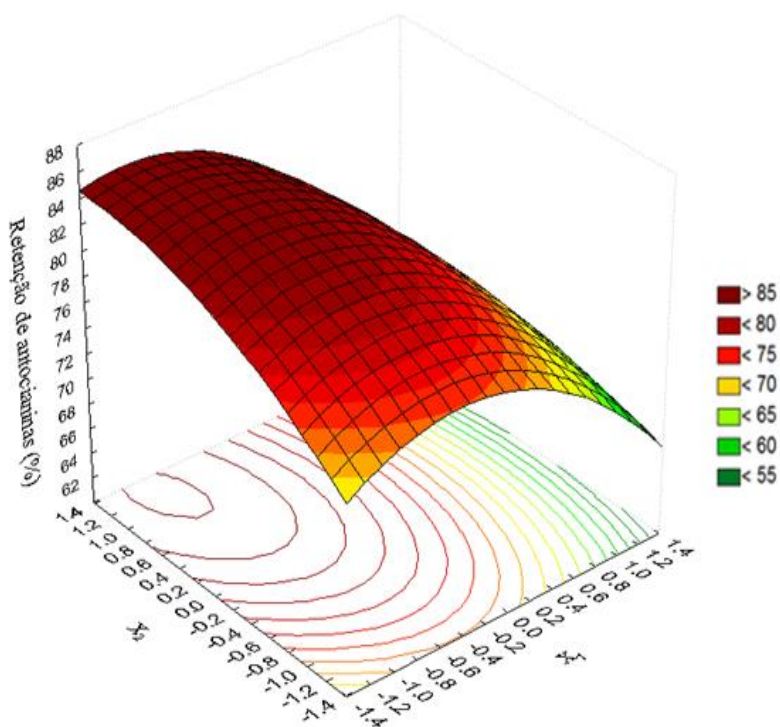


Figura 4.18- Superfície de resposta para o parâmetro Retenção de antocianinas

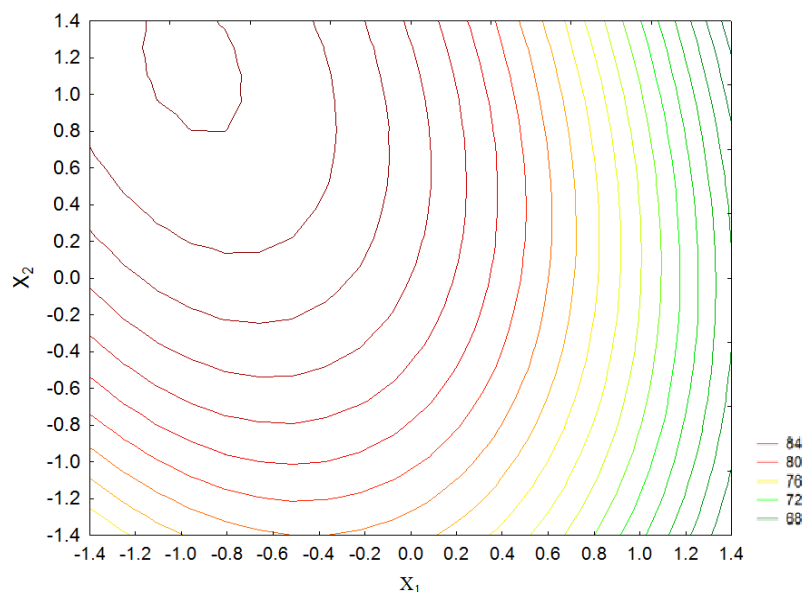


Figura 4.19- Curvas de contorno para o parâmetro Retenção de antocianinas

4.4.4 - Análise da variável de resposta Atividade antioxidante

Para a variável de resposta Atividade antioxidante do corante verifica-se sensibilidade nas variáveis do processo temperatura linear (X_1), temperatura quadrática (X_1^2), vazão mássica de alimentação linear (X_2) e a vazão mássica de alimentação quadrática (X_2^2), por apresentarem influência significativa, demonstrando que o efeito desse parâmetro deve ser considerado para avaliação da referida resposta, verificada através da Tabela 4.8 da ANOVA.

Com base na estatística p, para o nível de 95% de confiança, confirma-se à influência das variáveis do processo temperatura linear (X_1), temperatura quadrática (X_1^2), vazão mássica de alimentação linear (X_2) e a vazão mássica de alimentação quadrática (X_2^2).

Tabela 4.8- Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta (Atividade Antioxidante)

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	Probabilidade (p)
X_1	5,988	1	5,988	117,804	0,0083
X_1^2	6,745	1	6,745	132,703	0,0074
X_2	1,316	1	1,316	25,897	0,0365
X_2^2	4,103	1	4,103	80,733	0,0121
X_1X_2	0,007	1	0,007	0,142	0,7424
Falta de Ajuste	1,416	3	0,472	9,285	0,0987
Erro puro	0,101	2	0,050	-	-
Total SS	17,335	10	-	-	-

$$R^2 = 0,91245$$

Com base nas variáveis estatisticamente significativas, um modelo estatístico foi proposto para a variável de resposta Atividade Antioxidante, em função das variáveis codificadas (Equação 4.6) com significância para o ajuste proposto, de acordo com os coeficientes de regressão.

$$A.A. \left(\frac{mgET}{g} \right) = 3,514 - 0,866X_1 + 1,097X_1^2 - 0,406X_2 + 0,8559X_2^2 \quad (4.6)$$

O modelo descrito pela variável de resposta Atividade Antioxidante representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9124$ ou 91,24% (Tabela 4.8), a representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada pela equação de regressão (Equação 4.6), pode ser considerado muito bom. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para esta resposta Atividade Antioxidante do corante é o teste de falta de ajuste (teste F), indicado na tabela de análise da variância (ANOVA).

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto (Equação 4.6) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{3,2} = 9,2858$) é menor do que o valor de F tabelado ($F_{3,2}=19,16$), para 95% de confiança para esta resposta. Devido ao excelente valor encontrado para o coeficiente de determinação R^2 , pode-se afirmar que o modelo proposto é adequado para a descrição do processo e que prediz com segurança o comportamento da Atividade Antioxidante do corante de açaí em pó em spray dryer.

Da comparação entre os valores normais esperados e os resíduos para a variável de resposta, observado no gráfico de normalidade Figura 4.20, observa-se uma aglomeração razoável próximo à reta representativa. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

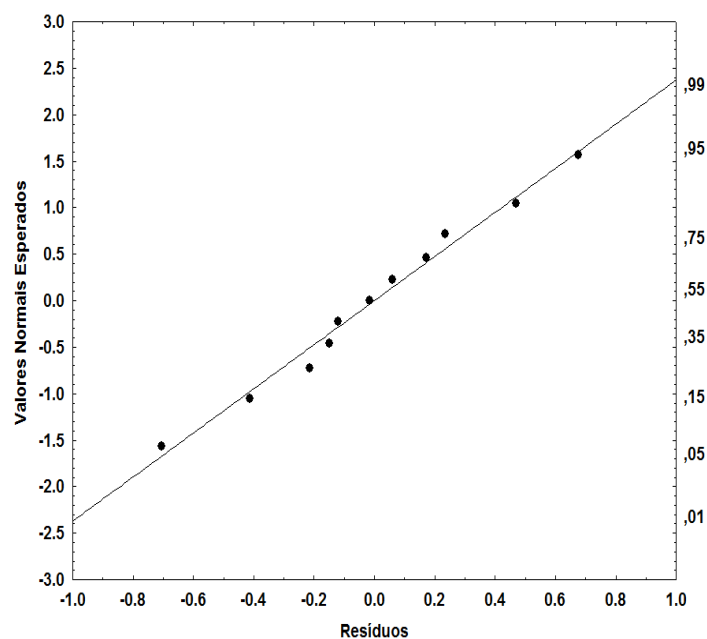


Figura 4.20- Gráfico normal dos resíduos para resposta Atividade antioxidante

A Figura 4.21 representa a distribuição aleatória dos resíduos versus os valores preditos para a variável de resposta Atividade Antioxidante, e mostra a ausência de um comportamento tendencioso, indicando que o modelo matemático proposto para a resposta em estudo, descreve adequadamente os dados experimentais, não havendo, portanto qualquer inconsistência entre estes e os valores calculados.

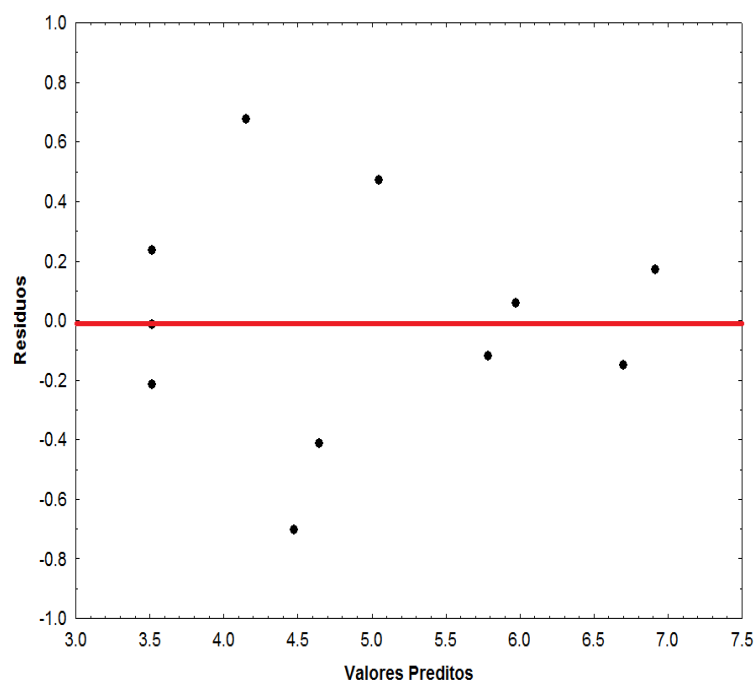


Figura 4.21- Distribuição dos resíduos para a resposta Atividade Antioxidante

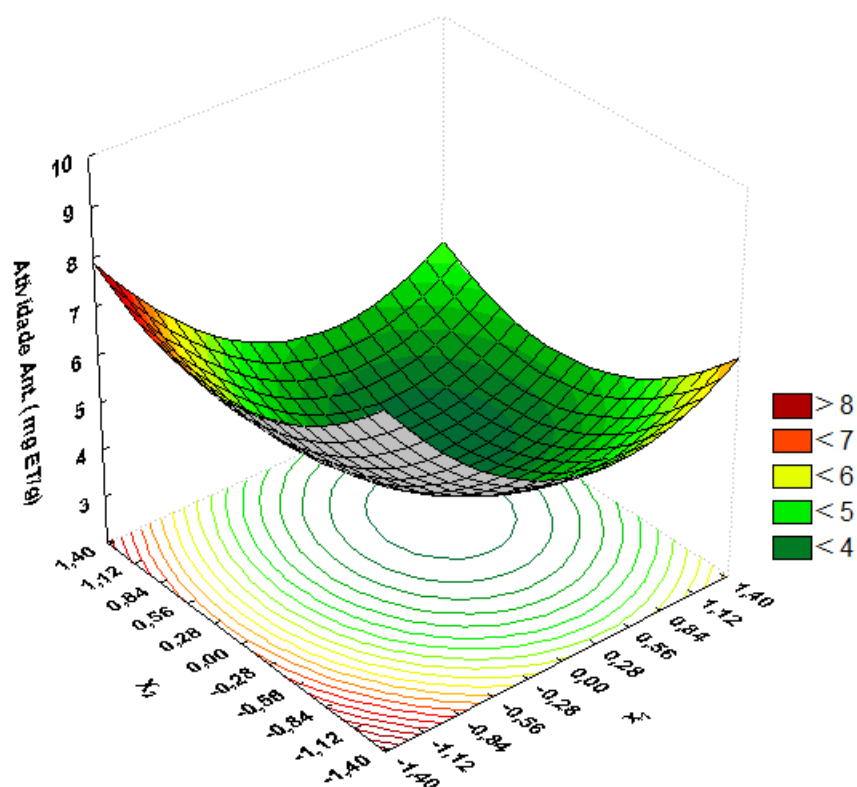


Figura 4.22- Superfície de resposta para o parâmetro Atividade antioxidante

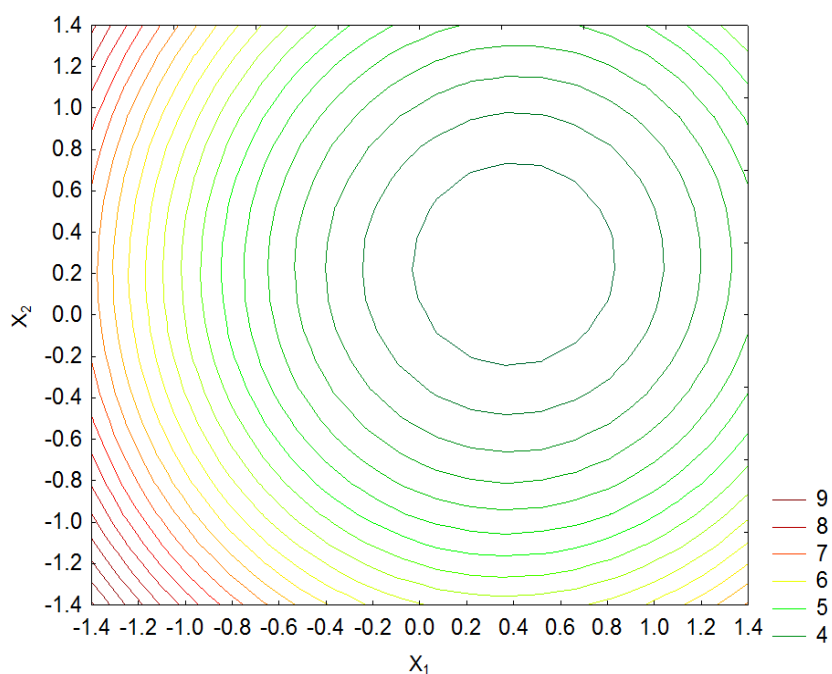


Figura 4.23- Curvas de contorno para o parâmetro Atividade antioxidante

O resultado apresentado no gráfico de pareto, para a variável de resposta atividade antioxidante, é possível observar o comportamento dos efeitos e dos fatores e suas

interações para o corante de açaí em pó, temperatura linear (X_1), temperatura quadrática (X_1^2), vazão mássica de alimentação linear (X_2) e a vazão mássica de alimentação quadrática (X_2^2) contribuem de forma negativa para essa análise. Resultados verificados também através da superfície de resposta (Figura 4.22) e pela curva de nível (Figura 4.23), onde se observa com a diminuição da temperatura e da vazão mássica de alimentação há um aumento da concentração da atividade antioxidante para o corante de açaí em pó.

4.5 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES

A estimativa das condições ótimas para a secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer foi 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), descrita em Barros Neto *et al.*, 2007.

A técnica de otimização simultânea é baseada na transformação de uma função desejabilidade para cada variável de resposta, com valores descritos entre 0 e 1, onde 0 representa um valor completamente indesejado e a resposta transformada em 1 o valor mais desejável.

A Tabela 4.9 sumariza a programação estabelecida no software *Statistica*™ 7.0 para a entrada dos valores numéricos necessários à otimização da secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer. São especificados os valores numéricos para o limite mínimo (LI), o valor mediano (M) e o limite superior (LS) que determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado. Os valores dos expoentes s e t servem como ajuste para se encontrar o valor médio desejado da função.

Tabela 4.9- Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo de secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer

Respostas	LI	M	LS	s	t
Umidade Final	2,209(1)	4,056(1)	5,903(0)	1	1
Rendimento em Pó	45,860(0)	50,900(1)	55,940(1)	1	1
Retenção de Antocianinas	69,600(0)	76,870(0)	84,140(1)	1	1
Atividade Antioxidante	3,300(0)	5,195(1)	7,090 (1)	1	1

A Figura 4.24 representa o digrama da Função Desejabilidade para a descrição das condições otimizadas na secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer, dentro das faixas de valores estabelecidas nos ensaios experimentais.

A análise da Figura 4.24 indica que a Função Desejabilidade possui um valor otimizado em 0,91465; que de acordo com a classificação de Akhanazarova e Kafarov (1982), Tabela 2.6, considera-se essa resposta aceitável e excelente.

Os gráficos da última coluna mostram os perfis das desejabilidades das respostas otimizadas (Tabela 4.9). Observa-se que para as respostas analisadas, tem-se um patamar de Desejabilidade 1 entre os valores de 4,056 e 2,209 % para Umidade do produto em pó, 55,940 e 50,900 % para o rendimento em pó, 84,140 % para Retenção de Antocianinas, 7,090 e 5,195 mgET/g para Atividade Antioxidante.

As linhas tracejadas verticais (em vermelho) sinalizam as condições de máxima Desejabilidade global, que para a secagem do extrato antociânico formulado de açaí em spray dryer, alcançou 0,91465; como pode ser visualizado na Figura 4.24.

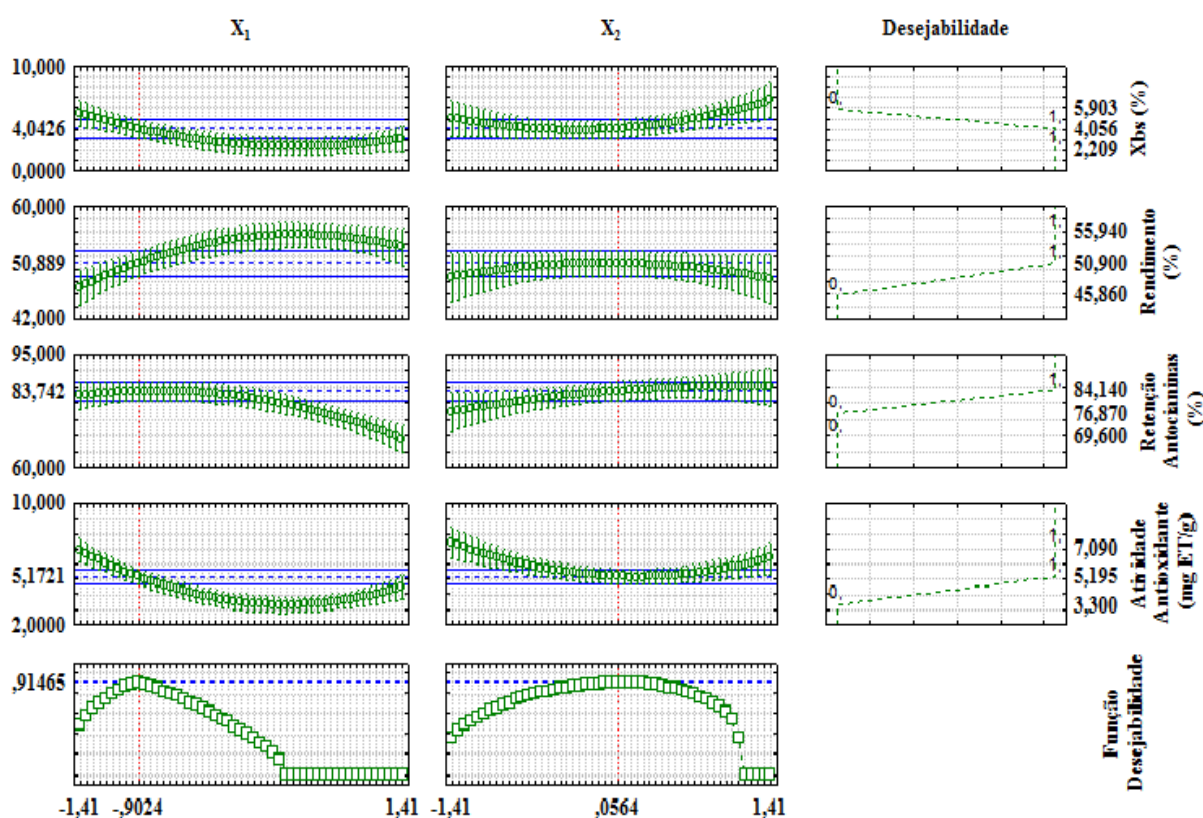


Figura 4.24- Perfis para os valores de preditos e a função desejabilidade

Desta forma, com base na otimização estatística e dentro das condições estabelecidas neste trabalho, o valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando temperatura do ar de entrada é deslocada para próximo do nível baixo (112°C) e vazão mássica de alimentação próxima ao ponto central (9,8872 mL/min), obtendo-se assim: 4,042 % para Xbs; 50,889 % para Rend.; 83,742 % para Retenção de Ant. e 5,1721 (mg ET/g) para A. Antioxidante. Para verificar a reprodutividade dos resultados obtidos

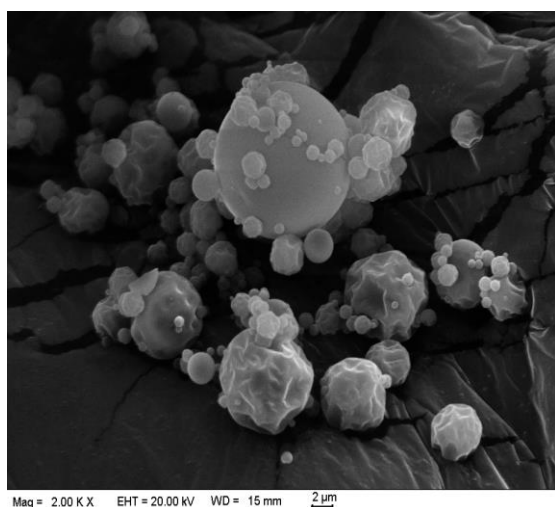
através da função Desejabilidade, foram feitas as análises das variáveis de resposta (umidade, rendimento, retenção de antocianinas, fenólicos totais e atividade antioxidante), os resultados obtidos encontram-se no Apêndice C (Tabela C). Os valores obtidos para as variáveis de resposta estão próximos dos propostos pela função Desejabilidade.

Nestas condições estabelecidas do trabalho (otimizadas) valores para as variáveis de resposta umidade do produto final demonstrou coerente com os resultados encontrados na literatura, tendo em vista que a umidade é uma propriedade essencial para a estabilidade e armazenamento do produto em pó, resultados semelhantes de umidade foram encontrados por (BHUSARI *et al.*, 2014; SANTHALAKSHMY *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2015) ao trabalharem em spray dryer.

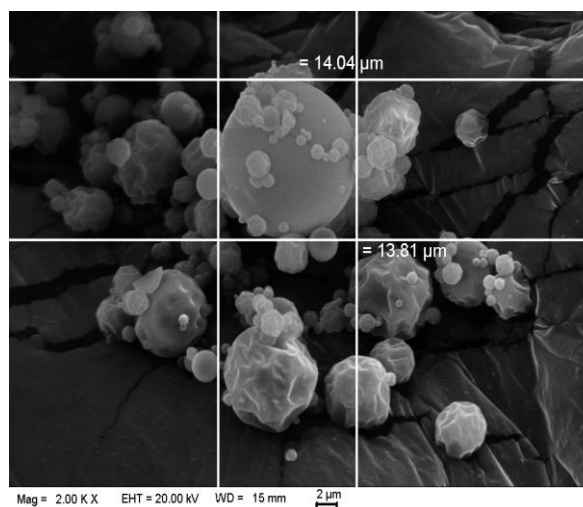
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE DE AÇAÍ NO PONTO ÓTIMO DE SECAGEM

4.6.1 Morfologia

A Figura 4.25 mostra as fotomicrografias das partículas do corante de açaí no ponto ótimo de secagem. A Figura 4.25 (A) representa a imagem das partículas com um aumento de 2.00KX, as imagens das partículas (B, C, D), mostram os tamanhos representativos das partículas, foram medidas 60 pontos da mesma mostra, os resultados das medidas encontram-se no Apêndice D (Tabela D). Pode-se observar a presença de micropartículas esféricas, porém com morfologia irregular, apresentando tamanhos diversos, com tamanhos variando de 0,995 a 17,913 μ m, aproximadamente, tendo um valor médio de 4,491 μ m.



(A)



(B)

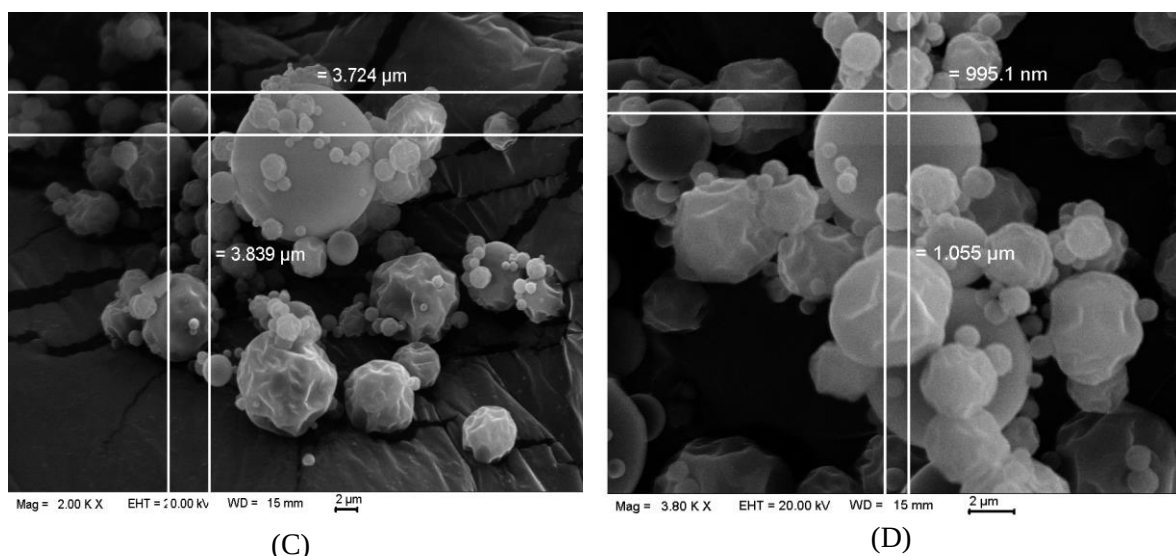


Figura 4.25 - Imagens das partículas resultantes da secagem do extrato formulado de açaí em spray dryer no ponto ótimo

Na Figura 4.26 encontram-se a fotomicrografia e os espectros dos elementos químicos majoritários obtidos por espectroscopia de energia dispersa (EDS) da amostra do corante em pó de açaí em diferentes pontos e a Tabela 4.10 sumarizam os teores desses elementos.

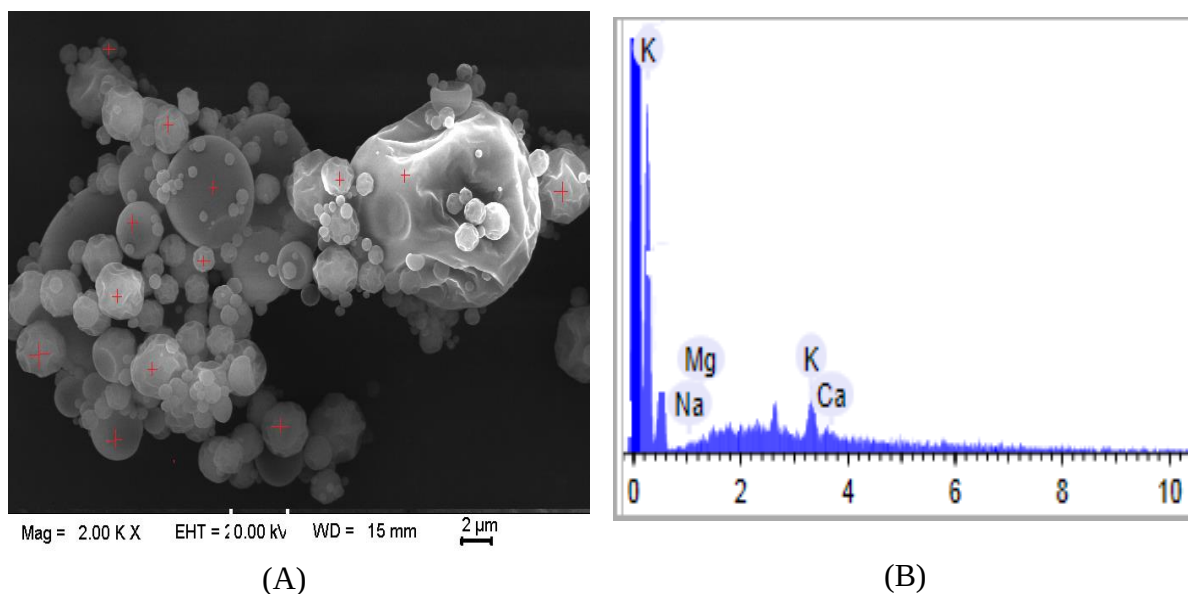


Figura 4.26- Imagem do MEV (A) e espectros de EDS (B) para um ponto de análise

A imagem do MEV (A) e espectros de EDS (B) apresentam uma média da análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos que compõem o pó do corante de açaí. Através destas análises podemos observar que o Potássio, é o elemento que aparece em maior porcentagem em massa com 44,318%.

Tabela 4.10 - Teores dos elementos químicos majoritários obtidos por EDS da amostra para o corante de açaí em pó

Elemento	Concentração (%)
Na	17,653
Mg	20,504
K	44,318
Ca	17,525
	TOTAL=100

4.6.2 Resultado da caracterização física

Na Tabela 4.11 são sumarizados os resultados da caracterização física do corante de açaí em pó.

Tabela 4.11- Resultado da caracterização física do corante de açaí

Propriedades (unidade)	Valor médio $\pm$ erro padrão da média
Solubilidade em Pó (%)	94,38 $\pm$ 0,8564
Densidade Aparente (g/mL)	0,193 $\pm$ 0,0038
Densidade Compactada (g/mL)	0,223 $\pm$ 0,0035
Densidade da partícula (g/mL)	1,258 $\pm$ 0,0054
Porosidade (%)	82,24 $\pm$ 0,6120
Poder Coesivo (Razão de Hauser)	1,15 $\pm$ 0,0057
Fluidez do pó (%)	13,52 $\pm$ 0,1001
Luminosidade (L*)	33,3 $\pm$ 0,4725
Intensidade (+a*)	22,1 $\pm$ 0,883
Intensidade (+b*)	3,80 $\pm$ 0,0333
Croma (C*)	22,42 $\pm$ 0,866
Ângulo de tonalidade (h*)	9,75 $\pm$ 0,7116

A solubilidade é um dos parâmetros utilizados para verificar a capacidade do pó para manter-se em mistura homogênea com a água (VISSOTO *et al.*, 2006). A solubilidade da amostra do corante de açaí em pó no ponto ótimo apresentou um valor médio de 94,38 $\pm$ 0,8566 %, considerado um valor elevado, possivelmente devido ao aumento da superfície de contato e a adição dos agentes carreadores, que são materiais que servem como agentes de revestimentos, criando uma crosta nas partículas, desenvolvidos durante a secagem, resultando em pós solúveis. Segundo Caparino *et al.*, (2012), os pós que durante a secagem apresentam maior grau de desorganização macromolecular são os que apresentam maior solubilidade. Resultados semelhantes foram encontrados por (SANTHALAKSHMY *et al.*, 2015; FAZAEI *et al.*, 2012) ao

trabalharem em spray dryer usando respectivamente suco de Jamum, suco de Amora preta e (MOREIRA, 2007), que para os pós de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola obteve solubilidade que variou entre 90,97% e 96,92%.

A densidade aparente é um fator que está diretamente correlaciona com a facilidade de reconstituição de produtos em pó e com acondicionamento, transporte e comercialização desses produtos. A densidade do corante em pó de açaí apresentou um valor de média de densidade aparente (ρ_B) $0,1933 \pm 0,003$ g/ml. Segundo Chegini e Ghobadian (2007), concluíram que produtos secos em spray dryer apresentam umidade mais elevada tendem a ter um maior peso, devido à presença de água, consideravelmente mais denso. Este fato pode ser associado neste trabalho, porque o pó produzido do extrato formulação de açaí apresentou baixa umidade e conseqüentemente menor peso, apresentando assim menor densidade aparente.

Segundo Aulton (2005), a densidade aparente é uma característica do pó e não das partículas individuais que o compõem, já a determinação da densidade de compactação é feita quando o pó atinge um estado de maior equilíbrio, ou seja, um arranjo de empacotamento invariável. A densidade compactada do corante de açaí em pó apresentou um valor médio de $0,2233 \pm 0,0035$ g/mL e densidade da partícula apresentou um valor médio de $1,258 \pm 0,0054$ g/mL. Resultados semelhantes foram encontrados por (KARAASLAN e DALGIÇ, 2014), ao secar extrato de alcaçuz em spray dryer.

A porosidade do corante em pó apresentou um valor médio de $82,24 \pm 0,6120$ % e de acordo com Vissoto *et al.*, 2006; Ferrari *et al.*, 2012 a porosidade do pó diminui com o aumento da concentração de maltodextrina.

A fluidez e coesividade do pó fornecem um resultado indireto da facilidade do pó em escoar, uma vez que, quanto mais arredondada é uma partícula, menores serão os espaços de ar dentro das misturas de pós, facilitando assim o seu rolamento e conseqüentemente seu escoamento (USP, 2006; WELLS, 2005). A Fluidez (índice de Carr) e coesividade (razão de Hauser) para o corante de açaí em pó apresentaram respectivamente um valor médio de $13,52 \pm 0,1001$ % e $1,15 \pm 0,0057$, de acordo com a classificação apresentada na Tabela 3.4 do item 3.5.2 de matérias e métodos, produto obtido apresentou uma boa fluidez, indicando que quanto menor for o valor do índice de Carr melhor é a fluidez. Quanto à coesividade o corante de açaí em pó apresentou também uma boa coesividade.

A cor é um dos mais importantes atributos sensoriais para aceitação do produto. De acordo com Quek *et al.*; 2008, a cor reflete a atratividade e afeta a percepção sensorial

dos produtos. Este atributo é altamente afetado por vários fatores durante o processamento de secagem, tais como a temperatura do ar de secagem e adição de agentes carreadores. Na Figura 4.27 apresenta o corante de açaí em pó obtido no seu ponto ótimo de secagem.



Figura 4.27- Corante de açaí em pó obtido no seu ponto ótimo

Os resultados para a mediada da cor para as mostra do pó do extrato de açaí estão apresentados na Tabela 4.16, onde a mediada de (L^*) indica a luminosidade preto ou branco, a medida de (a^*) indica a intensidade da cor vermelha ou verde e a medida de (b^*) indica a intensidade da cor amarela ou azul.

O valor de L^* para amostra do pó apresentou um valor médio de $33,3 \pm 0,4725$, como o L^* está relacionado à transmissão de luz, na secagem para obter o corante em pó. Kha *et al.*, (2010) observaram um aumento do parâmetro L^* com uma aumento de agentes carreadores, uma vez que esses agentes carreadores apresentam coloração branca e, desse modo, dilui os pigmentos presente no extrato, alterando a sua coloração. Os resultados encontrados estão de acordo com os resultados encontrados por (FERRARI *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2011; TONON, 2009) ao secagem respectivamente, polpa de amora preta, extrato de capim-gordura e polpa de açaí utilizando diferentes carreadores, usando o equipamento spray dryer.

Em relação ao valor obtido para o parâmetro a^* , componente de cor que varia de verde ($a^* < 0$) negativo ao vermelho ($a^* > 0$) positivo, demonstrou-se que o valor médio encontrado para o pó do extrato de açaí foi em média de $22 \pm 0,883$ tendendo o pó se afastando ao vermelho. Em relação ao valor obtido para o parâmetro b^* , que está relacionado à variação do amarelo ($b^* > 0$) positivo ao azul ($b^* < 0$) negativo, a amostra do pó apresentou valor positivo para esse parâmetro com o valor médio de $3,80 \pm 0,0333$. Segundo Guedes (2004) as antocianinas são pigmentos hidrossolúveis, responsáveis pela

cor vermelha de flores, frutos e plantas. Sua cor vermelha pode variar desde a tonalidade alaranjada, passando pelo azul até o roxo. De acordo com Jackman *et al.*, (1987) quando as antocianinas são expostas ao calor ou ao armazenamento elas manifestam uma mudança de pigmentação passando da cor azul para o amarelo.

A saturação (c^*) representa a pureza ou intensidade de uma cor particular, sendo definido pela quantidade de cinza que contém uma cor (quanto mais cinza ou mais neutra for, menos brilhante ou menos saturada é a cor) um maior valor indica uma maior pureza ou intensidade de cor (OLIVEIRA, 2011). A cromaticidade ou saturação para o corante de açaí em pó ficou em média de $22,42 \pm 8662$, indicando que mais saturadas foram as cores do pigmento para o corante de açaí. Segundo Silva (2011) para a extração de pigmentos, elevados valores de c^* são desejáveis, pois este parâmetro é a expressão quantitativa da cromaticidade dos extratos, e se relaciona com a sensação visual da cor. Os resultados estão de acordo com (MONTES *et al.*, 2005) ao analisarem o extrato de jabuticaba; (SILVA, 2011) ao estudar a extração e a microencapsulação de jabuticaba e (FERRARI *et al.*, 2012) secar o suco de amora preta em spray dryer.

O ângulo de cor h^* pode variar de 0° a 360° , sendo que de 0° corresponde a cor vermelha, 90° corresponde ao amarelo, 180° ao verde e 270° ao azul (OLIVEIRA *et al.*, 2013). O valor médio encontrado para o ângulo de cor para o corante em pó foi de $9,75 \pm 0,7116$, que está se afastando do eixo da coordenada a^* , mostrando que a cor do pó de açaí está se afastando do vermelho. De acordo com Oliveira, (2011) à medida que o ângulo aumenta, ele se distância do eixo da coordenada a^* , indicando que a cor está menos vermelha.

4.7 ESTUDO HIGROSCÓPICO

4.7.1 Isotermas de adsorção e dessorção de umidade para o corante de açaí em pó

Os resultados experimentais da umidade de equilíbrio higroscópico para a adsorção e dessorção para o corante em pó, com as respectivas atividades de água, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C são apresentados no Apêndice E.

Os ajustes dos modelos matemáticos de Oswin modificado, Henderson modificado, Chung-Pfost modificado, GAB aos dados experimentais do corante de açaí em pó, obtidos para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente são apresentados na Tabela 4.12 e 4.13, para as diferentes temperaturas e atividades de água, bem como seus

respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (D), erro padrão da estimativa (e) e a análise dos gráficos da distribuição dos resíduos (dr).

Tabela 4.12- Resultados dos ajustes dos modelos das isotermas de adsorção do corante de açaí em pó

Modelos	T (°C)	Parâmetros			R^2 (%)	D (%)	e	dr
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>				
Oswin modificado	20	1,193	-4,017	1,182	99,75	9,79	2,236	A
	30	3,035	1,001	0,849	99,11	9,52	4,309	A
	40	-1,475	4,745	1,373	99,01	4,10	3,708	A
Henderson modificado	20	0,0007	-8,978	0,522	98,82	9,41	4,890	T
	30	0,0038	-168,05	0,367	99,56	19,1	10,05	T
	40	0,0017	-144,02	0,532	98,54	23,8	4,506	T
Chung-Pfost modificado	20	297,17	-15,00	0,025	93,80	6,16	11,12	T
	30	0,0078	-302,98	0,032	92,29	45,3	13,05	T
	40	208,18	-144,14	0,049	92,09	19,3	10,31	T
		<i>X_m</i>	<i>K</i>	<i>C_G</i>				
GAB modificado	20	0,0524	0,955	2419,2	99,86	5,67	1,712	A
	30	0,0497	0,928	923,30	99,87	9,65	1,290	A
	40	0,0447	0,949	818,27	99,89	8,75	1,504	A

Tabela 4.13- Resultados dos ajustes dos modelos matemáticos para isotermas de dessorção do corante de açaí em pó

Modelos	T (°C)	Parâmetros			R^2 (%)	D (%)	e	dr
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>				
Oswin modificado	20	1,737	-592,9	1,166	99,92	12,20	1,15	T
	30	3,446	-113,7	1,233	99,58	6,74	6,167	T
	40	22,05	-0,020	1,645	99,26	11,42	2,585	T
Henderson modificado	20	0,0004	2,533	0,608	99,61	9,62	2,602	T
	30	0,0007	-72,41	0,600	99,70	11,15	2,075	T
	40	0,0026	-282,4	0,819	98,67	11,32	3,468	A
Chung-Pfost modificado	20	0,0247	-18,60	332,7	97,94	21,08	5,957	T
	30	0,238	-302,8	0,037	96,15	16,80	7,451	T
	40	0,112	-312,9	0,051	95,47	90,7	6,362	T
		<i>X_m</i>	<i>K</i>	<i>C_G</i>				
GAB modificado	20	0,0634	0,9617	1735862,1	99,90	5,56	0,50	A
	30	0,0533	0,9532	5214,14	99,94	7,76	1,56	A
	40	0,0425	0,9726	2542,29	99,97	9,48	1,48	A

Dentre os modelos matemáticos avaliados o que melhor descreveu os dados de dessorção e adsorção do corante de açaí em pó nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, foi o modelo de GAB, pois esse modelo apresenta baixos valores para o desvio médio relativo, coeficiente de determinação na ordem de 99 %, pequenos valores para o erro padrão da estimativa e distribuição de resíduos totalmente aleatórios.

No Apêndice F são também apresentados os gráficos de distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para o processo de dessorção e adsorção do corante de açaí em pó, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais (Y) e os valores estimados (Y') para cada modelo.

Resultados avaliados por diversos pesquisadores também concluíram que o modelo de GAB foi o melhor modelo que ajustou os dados experimentais, como por exemplo, (GOMES *et al.*, 2002) o modelo de GAB, foi o mais adequado que representou as isotermas de polpa de acerola em pó nas temperaturas de 20, 25 e 30°C; (SILVA, 2011) ao estudar a otimização da extração e microencapsulamento de polifenóis e antocianinas de jabuticaba.

De acordo com Pedro *et al.*, (2010) o modelo de GAB apresenta a vantagem de ser um modelo relativamente simples e com parâmetros que têm definição física, além de representar adequadamente os dados experimentais na faixa de atividade de água de maior interesse prático em alimentos (0,10 a 0,90).

O Ajuste realizado para obtenção das isotermas através do modelo matemático de GAB permite um entendimento físico da teoria da adsorção (ANDRADE *et al.*, 2011). Através desse modelo é possível uma avaliação da umidade da monocamada (X_m) dos alimentos, devido à sua relação com a estabilidade química e física dos alimentos desidratados. Segundo Goula *et al.*, (2008) a quantidade de umidade na monocamada é aquela que proporciona, em determinada temperatura, maior estabilidade e perdas mínimas de qualidade do alimento; abaixo deste valor as taxas de reações de deterioração, exceto oxidação de gorduras insaturadas, são mínimas. O valor de X_m indica a quantidade de água que é fortemente adsorvida, formando uma primeira camada monomolecular na superfície dos alimentos. Esse valor é considerado como um valor ótimo para assegurar a estabilidade dos mesmos (FENEMMA *et al.*, 2010). Para o corante de açaí em pó, com o uso de maltodextrina e amido modificado usado como agentes encapsulantes, a faixa de valores de X_m encontrada para adsorção e dessorção foi respectivamente de 0,0524 a 0,0447 e 0,0634 a 0,0425 bs, com uma tendência decrescente de X_m com o aumento da temperatura de 20 a 40°C. Resultados semelhantes foram encontrados por (ZOTARELLI,

2014) ao fazer a produção e caracterização de manga desidratada em pó por diferentes processos de secagem; (TONON, 2009) ao estudar a secagem por atomização do suco de açaí usando diferentes agentes carreadores; (PENA *et al.*, 2010) ao estudar o comportamento higroscópico do açaí em pó com o uso das temperaturas de 10, 30 e 50°C ; (OLIVEIRA *et al.*, 2013) ao estudar a estabilidade da polpa de morango atomizado utilizando diferentes agentes carreadores.

Os valores da constante C nos modelos de GAB para os dois processos de dessorção e a adsorção para o corante de açaí em pó seguem uma tendência de diminuição com aumento da temperatura de 20 para 40° C. Essa diminuição é esperada e pode ser explicada visto que, de acordo com Gabas *et al.*, (2007) as baixas temperaturas favorecem a força de interação entre adsorvato-adsorvente causando um incremento nos valores da constante C. Timmermann (2003) afirma que a constante K do modelo de GAB aumenta com a força de interação entre adsorvato-adsorvente e valores maiores que 1 são fisicamente inadequados indicando uma sorção infinita.

Nas Figuras 4.33 e 4.34 são representados os resultados das isotermas de sorção de umidade do corante de açaí em pó, resultante do modelo de GAB modificado nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente. As curvas apresentaram um comportamento similar de isotermas do formato do tipo III, de acordo com a classificação de Brunauer (Rizvi, 1995), onde em baixas a_w a amostra adsorve água lentamente, enquanto que em a_w mais elevadas a adsorção de água cresce exponencialmente. Fato esse observado nas Figuras 4.33 e 4.34. Os mesmos resultados foram encontrando por (BENEDETTI, 2010) ao secar a polpa de caqui utilizando diferentes aditivos e métodos de secagem; (MOREIRA *et al.*, 2013) ao realizar comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada; (OLIVEIRA *et al.*, 2013) ao estudar a estabilidade da polpa de morango atomizado utilizando diferentes agentes carreadores.

Verifica-se também que as isotermas apresentam dependência com a temperatura, pois, em geral, a capacidade de sorção diminui com o aumento da temperatura (MCMINN *et al.*, 2005). A temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio entre o vapor e a fase adsorvida; em geral, um aumento na temperatura ocasiona uma diminuição na umidade de equilíbrio. Esta tendência pode ser atribuída à redução do número total de sítios ativos disponíveis para ligação com a molécula de água em virtude das mudanças de ordem física e/ou química (GOULA *et al.*, 2008).

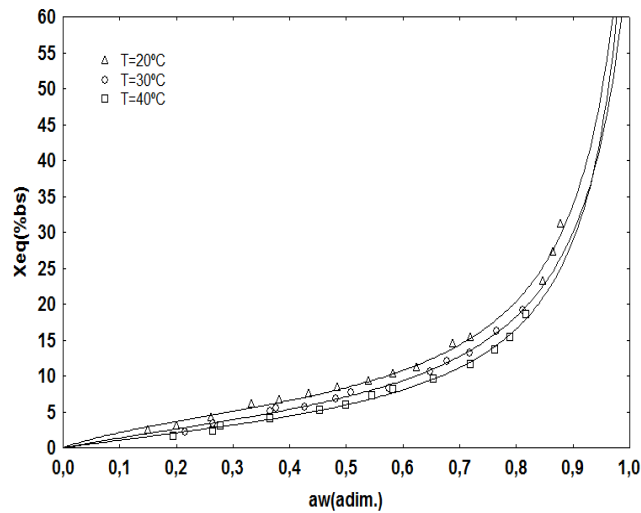


Figura 4.28- Efeito da temperatura na adsorção do corante de açaí em pó

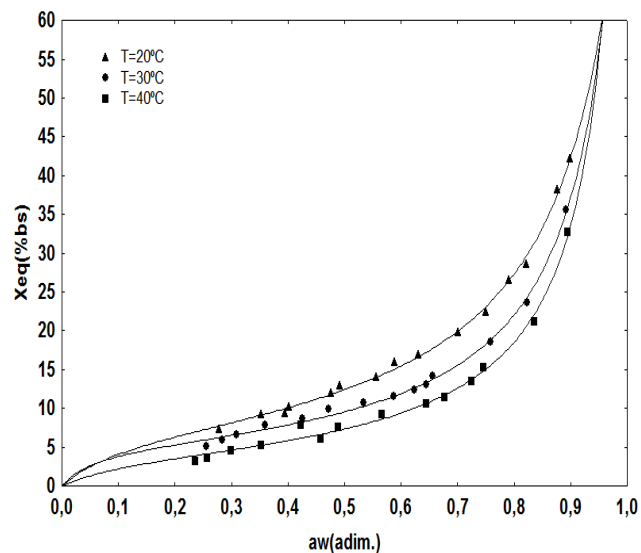


Figura 4.29- Efeito da temperatura na dessorção do corante em pó de açaí

Verifica-se, portanto na Tabela 4.12 e 4.13, que os valores da umidade na monocamada (X_m) para o modelo de GAB diminuíram com o aumento da temperatura, tendo valor médio de 4,89% bs para adsorção e valor médio de 5,30% bs para dessorção, o que indica que o corante de açaí em pó pode ser conservado por longos períodos em umidades inferiores a 5,3 % bs, levando em conta que abaixo desse nível a água não atua como solvente, sendo inerte sob o ponto de vista biológico.

Outra característica do corante de açaí em pó é o fato de apresentar produtos bioativos como no caso das antocianinas totais este constituinte é muito susceptível a processos oxidativos e para minimizar tais processos é fortemente indicado que as embalagens sejam também impermeáveis ao ar e a luz. Recomenda-se a utilização de

embalagens com barreira metálica e que o produto seja embalado á vácuo ou em atmosfera de nitrogênio.

Nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32 é apresentada a histerese para o corante de açaí em pó, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, respectivamente, estimadadas pelo modelo de GAB modificado. As isotermas de equilíbrio apresentadas nas Figuras 4.35 a 4.37 mostram que a curva de adsorção está abaixo da curva de dessorção em todo o intervalo de atividade de água e nas três temperaturas avaliadas. Segundo Ayrosa (2005) isto ocorre devido ao fenômeno da histerese que faz com que seja necessária uma pressão menor de vapor para se atingir certo teor de umidade por um processo de dessorção que por adsorção. Caurie (2007) relata que a histerese pode ser utilizada como índice de qualidade alimentar uma vez que o aumento indica redução da estabilidade do alimento; já sua redução ou ausência indica melhor estabilidade dos produtos armazenados. Observa-se também que o efeito da histerese para o corante de açaí em pó reduziu com o aumento da temperatura.

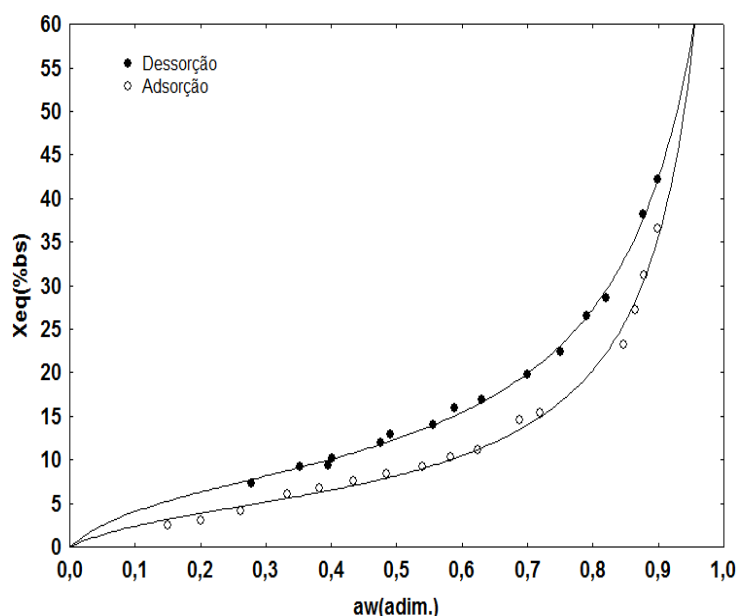


Figura 4.30- Histerese das isotermas de sorção a 20°C para o corante de açaí em pó

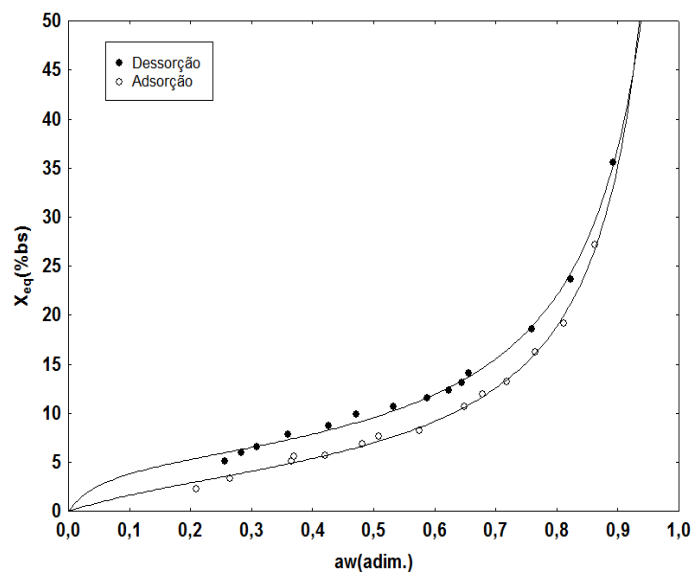


Figura 4.31- Histerese das isothermas de sorção a 30°C para o corante de açaí em pó

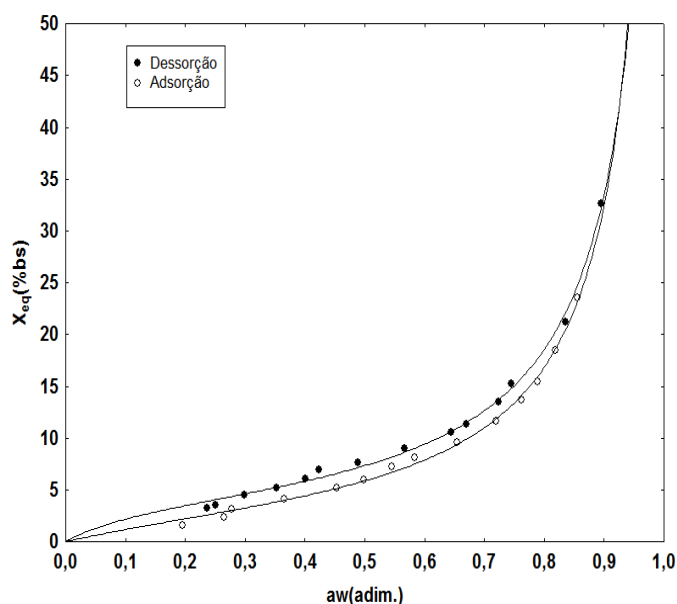


Figura 4.32- Histerese das isothermas de sorção a 40°C para o corante de açaí em pó

4.7.2 Propriedades termodinâmicas do corante de açaí em pó

4.7.2.1 Calor isostérico de sorção

Para o estudo termodinâmico e consequente cálculos das propriedades termodinâmicas como, entalpia diferencial, entropia diferencial, temperatura isocinética e energia livre de Gibbs, utilizou-se o melhor modelo que descreveu os dados para o corante de açaí em pó, no caso o modelo de GAB modificado.

A Figura 4.33 ilustra o comportamento do calor integral de sorção (Q_{st}) para dessorção e adsorção para o corante de açaí em pó, em função da umidade de equilíbrio

(X_{eq}). Observa-se uma diminuição de Q_{st} com o aumento de X_{eq} (% bs) até valores próximos ao calor latente de vaporização da água pura ($\lambda_{vap} = 43,73$ kJ/mol). E segundo Kaya & Kahyaoglu, (2006) o maior calor de sorção verificado em baixas umidades é justificado pela maior energia de ligação existente, que é necessária ser rompida para remover a água, e sob alta umidade de equilíbrio, ocorre à saturação dos sítios de sorção e a interação das moléculas de água com as demais moléculas do sistema diminui. Os posteriores decréscimos do calor de sorção com o aumento da umidade do produto devem-se ao fato de que, inicialmente, a sorção ocorre nos sítios mais ativos disponíveis no produto, os quais têm maior energia de ligação e, conforme estes sítios são ocupados, a sorção passa a ocorrer nos sítios menos ativos, que correspondem aos menores calores de sorção (KUMAR *et al.*, 2005).

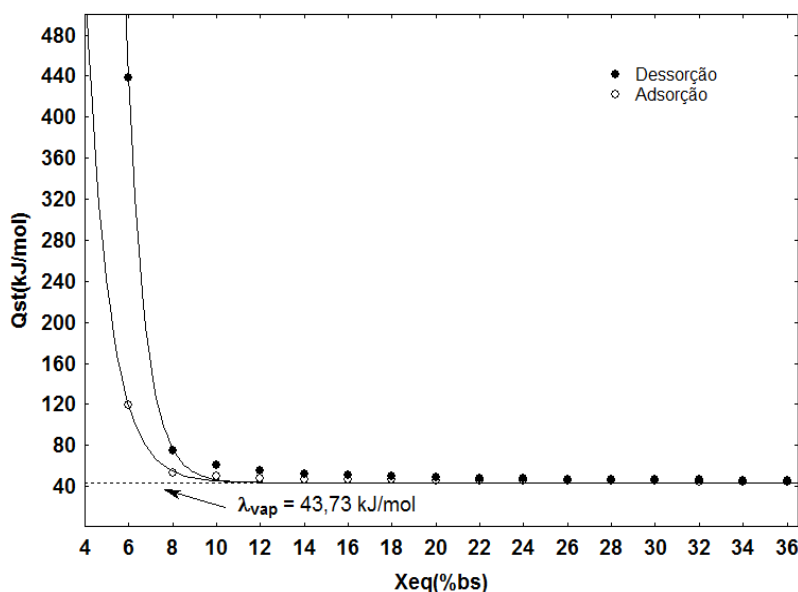


Figura 4.33- Calor isotérico líquido de sorção para o corante de açaí em pó

Os valores dos calores isotérico integral de dessorção e adsorção, para o corante de açaí em pó, na faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 4 a 36%bs, variam de 438,287 a 45,90 kJ/mol e 119,84 a 44,91 kJ/mol, respectivamente. Este resultado mostrou que a energia necessária à remoção de umidade para valores abaixo do conteúdo da monocamada (% bs) é superior a energia liberada na adsorção de umidade no produto para os mesmos valores de umidade.

Na Tabela 4.14, estão apresentados os modelos matemáticos para os valores experimentais do calor isotérico integral de dessorção (Q_{st}), em kJ/mol, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio X_{eq} (% bs). Observa-se que a equação utilizada se

mostrou satisfatória na descrição do fenômeno, apresentando elevada significância dos seus parâmetros e do coeficiente de determinação R^2 acima de 99% para os dois processos.

Tabela 4.14- Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostéricos integral de sorção do corante de açaí em pó

Processos	Equação de Regressão	R^2
Dessorção	$Q_{st} = 22416,1 \exp(-0,9492X_{eq}) + 43,73$	0,9917
Adsorção	$Q_{st} = 65705,71 \exp(-1,2363X_{eq}) + 43,73$	0,9980

4.7.2.2 Entropia Diferencial

Os resultados para a entropia diferencial (S_d) para a dessorção e a adsorção para o corante de açaí em pó, estão esquematizados a Figura 4.34, que ilustra um aumento de S_d (kJ/mol.K) em função de X_{eq} (% bs), ou seja, esta propriedade termodinâmica aumenta exponencialmente com o acréscimo da umidade de equilíbrio, indicando o estado de mobilidade das moléculas de água no produto. Rizvi (2005) afirma que este comportamento está associado ao fato que em valores mais baixos de umidade, as moléculas de água estão fortemente ligadas à superfície do sorbato e, portanto, têm baixo grau de liberdade resultando em baixa entropia de sorção. Já em altos valores de conteúdos de umidade, as moléculas de água são sorvidas em multicamadas proporcionando assim maior liberdade configuracional as mesmas e favorecendo a desordem do sistema, consequentemente aumentando a entropia de sorção.

Os modelos matemáticos da Tabela 4.15 ajustaram-se bem aos dados experimentais de entropia diferencial de dessorção e adsorção, apresentando valores de coeficientes de determinação (R^2) próximos à unidade.

Tabela 4.15 - Modelo matemático para a descrição das entalpias diferencia de sorção do corante de açaí em pó

Processos	Equação de Regressão	R^2
Dessorção	$S_d = -2592,02 \exp(-1,2713X_{eq})$	0,9937
Adsorção	$S_d = -73,412 \exp(-0,9832X_{eq})$	0,9981

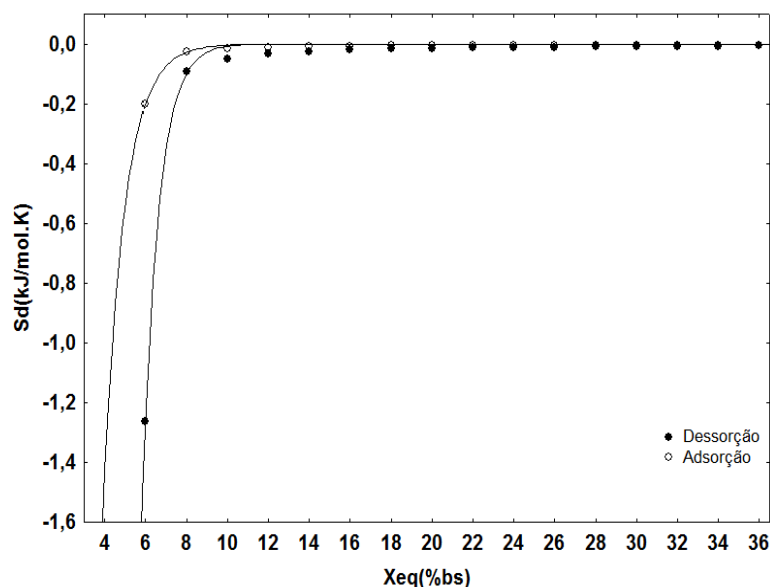


Figura 4.34 - Entalpia diferencial de sorção para o corante de açaí em pó

4.7.2.3 Teoria da Compensação Entalpia-Entropia

A teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética propõe a existência de uma relação linear entre a entalpia e a entropia diferencial em um determinado processo e geralmente é empregada na avaliação de fenômenos físicos como adsorção e dessorção de água. Na Figura 4.40 é mostrada a correlação linear entre q_{st} e S_d , para o processo de dessorção e adsorção do corante de açaí em pó, cujo R^2 foi superior de 99% para ambos os casos, indicando a existência da compensação química entre estes parâmetros termodinâmicos. Na Tabela 4.17 apresenta os valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e temperatura isocinética (T_B), bem como os coeficientes de determinação obtidos para cada fenômeno físico.

Tabela 4.16- Parâmetros característicos obtidos pela relação entre entalpia-entropia para o corante de açaí em pó

Processos	T_B (K)	ΔG (Kj/mol)	R^2
Dessorção	315,16	0,4984	0,9998
Adsorção	377,18	0,1714	0,9999

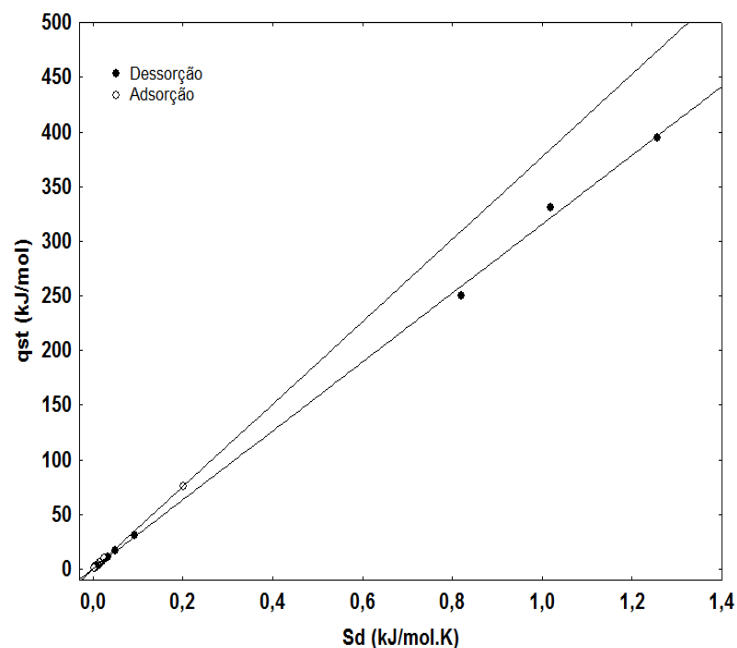


Figura 4.35- Relação entropia-entropia para a dessorção e adsorção para o corante de açaí em pó

A temperatura média harmônica (T_{hm}) foi calculada com base na Equação (2.15) que foi de 302,88K, e as temperaturas isocinéticas (T_B) para os dois processos dessorção e adsorção foram de 315,16 e 377,18K, respectivamente, Estas temperaturas foram maiores do que a média harmônica. A $T_B > T_{hm}$ confirma a compensação linear (KRUG *et al.*, 1976a) entre a entalpia e a entropia diferencial de sorção para o corante de açaí em pó, indicando que os processos de dessorção e adsorção de umidade são controlados pela entalpia.

É importante calcular este tipo de energia por que, associada à entalpia diferencial de adsorção ela resulta em energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H_d - T\Delta S_d$). Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre de Gibbs é parâmetro indicativo da afinidade entre o alimento e a água, pois fornece informação sobre a espontaneidade ($\Delta G < 0$) ou a não espontaneidade ($\Delta G > 0$) do processo de sorção (MCMINN *et al.*, 2005).

O valor estimado para a energia livre de Gibbs para o processo de dessorção e adsorção para o corante de açaí em pó, cujo valor corresponde foi respectivamente de 0,4984 kJ/mol e 0,1714 kJ/mol. Segundo o ponto de vista termodinâmico, estes resultados ($\Delta G > 0$) indica que, para o corante de açaí em pó o processo de dessorção e de adsorção ocorre de forma não espontânea.

4.8 ESTUDO DA ESTABILIDADE

4.8.1 Cinética de degradação das antocianinas

A degradação das antocianinas presentes no corante de açaí em pó foi analisada em função do tempo de exposição, em dois ambientes diferentes, na ausência e presença de luz (LED 80 W). As temperaturas médias foram iguais a 30°C no ambiente com luz e 28°C no ambiente sem luz. Os resultados da degradação das antocianinas e sua perda ao longo de 30 dias de estocagem com intervalo de 48 h de análise foram apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17- Teor de antocianinas totais e perda durante o estudo da estabilidade submetida à presença e ausência de luz

Tempo (dias)	Ausência de luz		Presença de luz	
	Teor de antocianinas totais (mg/100g da amostra)	Perda (%)	Teor de antocianinas totais (mg/100g da amostra)	Perda (%)
0	14,976	-	14,976	-
2	14,562	2,764	14,213	5,095
4	14,235	4,948	13,254	11,498
6	13,563	9,435	12,784	14,637
8	13,325	11,024	12,214	18,443
10	12,982	13,315	11,758	21,488
12	12,578	16,012	11,325	24,379
14	12,188	18,616	10,845	27,584
16	12,045	19,571	10,642	28,940
18	12,005	19,838	10,194	31,931
20	11,577	22,696	10,021	33,086
22	11,197	25,234	9,785	34,662
24	11,089	25,955	9,325	37,734
26	10,784	27,991	9,124	39,076
28	10,562	29,487	8,897	40,592
30	10,357	30,843	8,451	43,570

De acordo com a Tabela 4.17 foi observado que os dois ambientes testados promoveram a degradação das antocianinas do corante de açaí em pó. A degradação das antocianinas totais no ambiente testado na ausência de luz ocorreu de forma lenta e uniforme, quando comparado com o ambiente testado na presença da luz, que ocorreu a degradação de forma rápida, resultando na degradação de aproximadamente 43,57 % no final do período de 30 dias de armazenagem. Verificou-se a perda de 30,843 % do das

antocianinas totais no ambiente na ausência de luz. Também pode ser observada essa diminuição por meio do decaimento das antocianinas, conforme mostra a Figura 4.36.

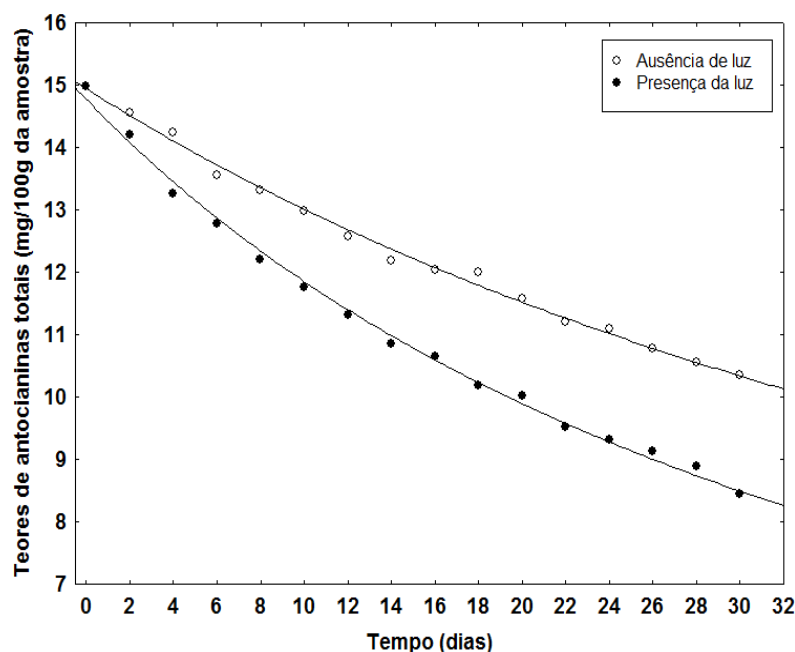


Figura 4.36. Cinética de degradação das antocianinas ao longo de armazenagem na ausência e presença da luz ajustada para 2º ordem

Observa-se na Figura 3.36 e na Tabela 4.17 a degradação dos teores de antocianinas. Sendo que para o ambiente escuro houve uma degradação de 2,76% e para o ambiente na presença de luz apresentou uma degradação de 5,09% no primeiro dia de análise, ou seja, a presença de luz interferiu negativamente na estabilidade das antocianinas do corante de açaí em pó. Propriedades intrínsecas do produto e do processo tais como pH, temperatura, luz, oxigênio, açúcares, enzimas, íons metálicos, copigmentação bem como a estrutura química e concentração das antocianinas afetaram a estabilidade (REIN, 2005; PATRAS *et al.*, 2009). Pesquisas demonstraram que a luz propicia a degradação das antocianinas, conforme relatado por STRINGHETA (1991), que observou o efeito da luz na degradação das antocianinas presentes no capim gordura. ERSUS e YURDAGEL (2007), também observaram a degradação das antocianinas na presença da luz no corante em pó de cenoura preta obtido por spray dryer com o uso de diferentes agentes carreadores. ZARDO (2014) concluiu, ao analisar a extração e a microencapsulação de compostos antociânicos do bagaço de mirtilo, que a degradação das antocianinas também foi afetada pela luz.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros cinéticos para a degradação dos teores de antocianinas durante a estabilidade do corante de açaí em pó. Os resultados de degradação obtidos foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira e segunda ordem. As demais curvas de degradação da ordem zero e primeira ordem, encontram-se no Apêndice G, assim como os resíduos encontram-se no Apêndice H.

Tabela 4.18- Parâmetros cinéticos para a degradação dos teores de antocianinas

Ambiente	Ordem	k	R ²	Resíduos
Ausência da luz	0	0,1671	0,982	T
	1º	0,0123	0,993	T
	2º	0,0009	0,997	A
Presença da Luz (LED 80 W)	0	0,2430	0,953	T
	1º	0,0205	0,984	T
	2º	0,0017	0,997	A

De acordo com os resultados da Tabela 4.18, concluiu-se que a fotodegradação do corante em pó de açaí, para os dois ambientes testados, pode ser descrita por uma cinética de 2º ordem, com base no parâmetro estatístico, apresentando para essa ordem, coeficiente de determinação próximo à unidade e distribuição dos resíduos aleatórios.

De posse do valor encontrado para a velocidade específica de degradação para o corante de açaí em pó, possível calcular o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). O cálculo foi realizado utilizando a Equação 3.28, de acordo com o melhor modelo que descreveu o processo de degradação. Na Tabela 4.19, estão representados os valores obtidos.

Tabela 4.19- Tempo de meia-vida para o corante em pó de açaí

Ambiente	Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dias
Ausência da luz	74,37
Presença da Luz (LED 80W)	42,32

De acordo com a Tabela 4.19, o corante de açaí em pó ao abrigo da luz manteve-se estável do que o corante submetido à luz, conforme esperado, uma vez que a luz tem efeito nocivo para as antocianinas. Resultado semelhante foi encontrado por Silva (2010) ao estudar a estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de mangostão e jabuticaba, na ausência e presença da luz, usando maltodextrina e goma arábica como

agentes carreadores. O tempo de meia-vida das antocianinas ocorreu após 42 dias na presença de luz e 74 dias em sua ausência.

4.8.2 Degradação de mudança de cor durante a estabilidade

Na Tabela 4.20, são apresentados os valores das coordenadas colorimétricas para o corante em pó de açaí, verificados durante a sua estabilidade.

Tabela 4.20- Resultados obtidos para os parâmetros de cor do corante de açaí em pó durante avaliação da estabilidade

Tempo (dias)	Ausência de luz			Presença de luz		
	c*	h*	ΔE	c*	h*	ΔE
0	25,987	18,235	-	24,214	19,451	-
2	25,588	18,562	2,632	20,990	19,587	3,895
4	25,102	18,854	2,950	20,805	20,099	4,047
6	24,329	19,254	3,117	20,664	20,197	4,240
8	24,283	19,587	3,271	20,062	20,254	4,896
10	23,241	19,658	3,359	19,907	20,524	5,200
12	23,233	19,784	3,912	19,541	20,785	5,267
14	22,504	19,897	3,947	19,450	20,854	5,435
16	21,908	19,987	3,950	19,275	20,879	5,554
18	21,723	20,120	4,219	19,232	21,037	5,590
20	21,719	20,365	4,388	19,182	21,150	6,165
22	21,653	20,458	4,604	18,790	21,325	6,288
24	21,548	20,587	4,767	18,237	21,562	6,786
26	20,987	20,657	5,227	17,568	21,625	6,891
28	20,579	20,784	5,633	16,623	21,789	7,050
30	20,570	20,874	5,897	16,331	21,957	8,789

A cor de um produto é uma das características mais importantes para sua aceitação, pois o consumidor estabelece uma associação entre as modificações significativas da cor com os índices de alterações químicas, físicas ou microbiológicas que podem estar ocorrendo, com consequentes efeitos sobre as qualidades sensoriais (FIGUEIREDO *et al.*, 2005).

Em um processo degradativo durante um determinado período de armazenamento, as antocianinas podem sofrer duas mudanças básicas quanto a sua coloração: podem tornar-se gradativamente menos intensas pela perda de saturação e/ou mudar de tonalidade pela formação de compostos de degradação, resultando em cores diferentes do original. Assim, é importante considerar tanto as variações de c* (saturação) quanto de h*

(tonalidade) (CONSTANT, 2003). Com base nos dados apresentados na Tabela 4.20 foi construído um gráfico de cromaticidade (c^*), tonalidade (h^*) e da variação da cor (ΔE) em função do tempo de exposição do corante, em dias, na ausência e na presença de luz. Na Figura 4.37, mostra os dados de c^* em função do tempo para o corante de açaí em pó.

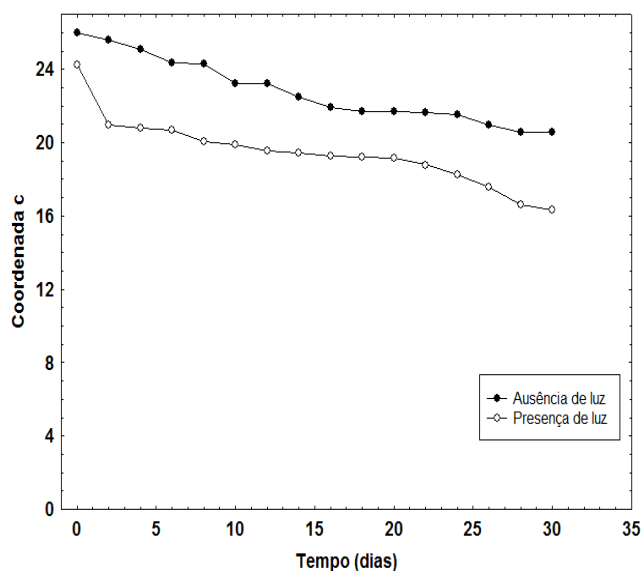


Figura 4.37- Comportamento da coordenada c^* durante a estabilidade do corante, na ausência e presença da luz

De acordo com a Figura 4.37, houve um decréscimo da cromaticidade ao longo do tempo, tanto para o ambiente escuro quanto para o ambiente na presença da luz, mas foi observado maior queda dessa coordenada no ambiente na presença da luz, isso significa dizer, que a cor para o corante em pó analisado na presença da luz apresenta coloração menos intensa, quando este comparada no ambiente testado na ausência da luz.

De acordo com LOPES *et al.* (2007) a concentração dos teores de antocianinas afeta na manutenção da cor, verificado isso através da análise da degradação das antocianinas já discutidas. Os valores de cromaticidade expressam a intensidade da cor, ou seja, a saturação em termos de pigmentos (MENDONÇA *et al.*, 2003). Quantos maiores forem os valores de cromaticidade, maior é a intensidade da cor das amostras perceptível a olho nu (PATHARE *et al.*, 2013), enquanto que valores baixos indicam cor acinzentada, fraca ou diluída. Resultados semelhantes foram observados por (BARBOSA, 2010) ao estudar a estabilidade de pó de misturas de frutas.

Na Figura 4.38, ilustra o gráfico da tonalidade h^* versus o tempo (dias) do corante em pó de açaí.

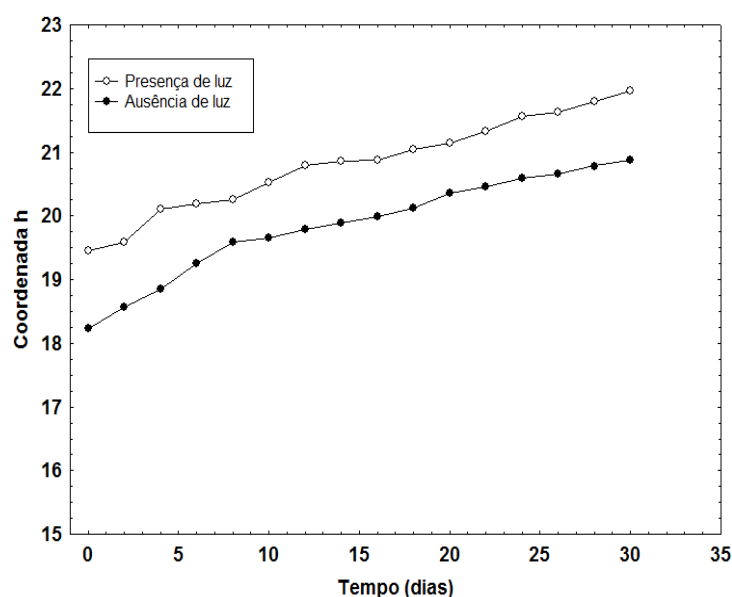


Figura 4.38- Comportamento da coordenada h^* durante a estabilidade do corante, na ausência e presença da luz

Observou-se que teve um aumento na coordenada h^* para o corante de açaí analisado no ambiente na presença da luz, indicando que os valores dessa coordenada estão se afastando do eixo, tonando-se uma coloração rosa clara. O corante em pó de açaí analisado na ausência de luz, também apresentou a mesma tendência com o tempo de estabilidade, mas com uma degradação da cor bem menor em comparação na presença da luz. Resultados semelhantes foram apresentados por ERSUS e YURDAGEL, (2007); AHMED *et al.* (2010), ao secagem cenoura preta, e batata-doce-roxa respectivamente, em spray dryer.

Modificações provocadas por processos e tratamentos sobre a cor podem ser medidas a partir do índice de diferença total de cor (ΔE) que indica a magnitude da diferença entre amostras selecionadas e uma amostra controle. Para isso, o valor de ΔE calculado a partir de modificações em a^* , b^* e L^* podem ser avaliados dentro de uma escala com os níveis “muito distinto” ($\Delta E > 3$), “distinto” ($1,5 < \Delta E < 3$) e “levemente distinto” ($\Delta E < 1,5$) (PATHARE *et al.*, 2013).

Na Figura 4.39, mostra o gráfico da diferença total de cor versus o tempo (dias) para o corante de açaí em pó, para os dois ambientes de armazenagem.

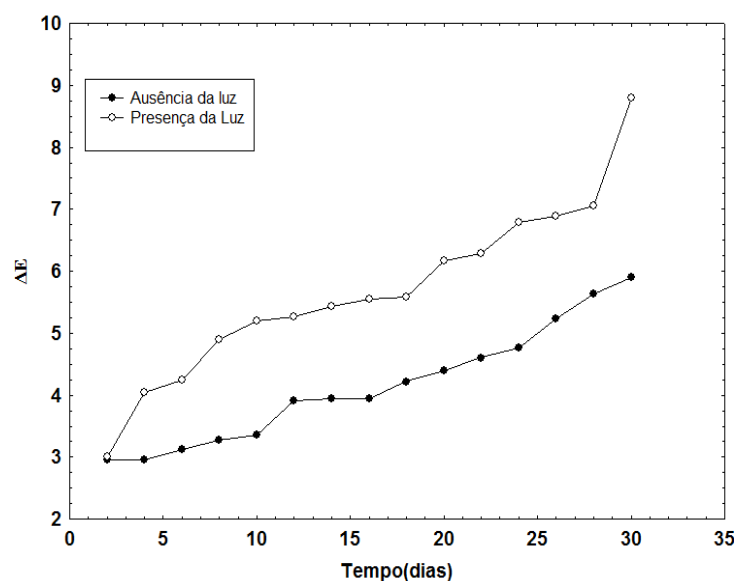


Figura 4.39- Diferença total de cor do corante de açaí em pó durante o estudo da estabilidade, na presença e ausência de luz

Observou-se na Figura 4.39, a variação total da cor do corante de açaí em pó ao longo de armazenagem, verificou-se que houve maior variação da cor do corante para o ambiente na presença de luz, com uma variação de 8,789 para 30 dias de análise, e segundo OBON *et al.*, (2009) valores de 0,5 a 1,5 são considerados muito pequenos, e que o olho humano poderá detectar diferenças apenas partir de 1,5, sendo que diferenças acima de 5 seriam evidentemente perceptíveis. De acordo com a análise para o ΔE do corante em pó de açaí, foi verificado que a partir do 10º dia de análise, onde o ΔE (5,2) começa sofrer uma diferença notável na coloração, para qualquer tempo de exposição à luz, a variação da cor para o corante em pó de açaí na ausência de luz foi observado a partir do 26º dia de análise, onde o ΔE (5,227) começa sofrer uma diferença notável da variação da cor, sendo que 30 dias de análise a variação da cor apresentou um valor de ΔE (5,897), tornando este ambiente mais estável para o corante em pó de açaí. Resultados semelhantes foram encontrados por OLIVEIRA (2011) ao analisar a estabilidade do capim-gordura durante 42 dias na ausência e presença de luz e por GALLO *et al.* (2015) ao estudar a estabilidade do suco de uva em pó microencapsulado por atomização por 90 dias.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho torna-se possível as seguintes conclusões:

- A secagem do extrato de açaí em spray dryer mostrou-se como uma técnica viável para obtenção do corante em pó, podendo propiciar a utilização em diversas formas industriais (cosméticas, farmacêutica e alimentícias)
- O ajuste dos dados experimentais de reologia para o extrato antociânico formulado de açaí comporta-se como um fluido não newtoniano dilatante.
- A temperatura de secagem exerceu efeito positivo sobre o rendimento e sobre a umidade, e efeito negativo sobre a retenção das antocianinas e fenólicos totais do corante de açaí em pó.
- O aumento da vazão mássica de alimentação, proporcionou a diminuição do rendimento, o aumento da umidade e o aumento de retenção das antocianinas do corante de açaí em pó.
- Para a variável de resposta fenólicos totais observou-se, vazão de alimentação e a interação temperatura e vazão de alimentação, contribuíram de forma negativa para essa análise.
- Observou-se à influência significativa da variável isolada temperatura do ar de entrada, vazão mássica linear na resposta atividade antioxidante.
- Concluiu-se que o valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando temperatura do ar de entrada é deslocada para próximo do nível baixo (112°C) e vazão mássica de alimentação próxima ao ponto central (9,8872 ml/min).
- Tamanho médio das partículas foi de 4,491µm e através da análise de EDS foi observado que o Potássio, é o elemento que aparece em maior porcentagem em massa com 38,068%.
- A solubilidade da amostra do pó de açaí no ponto ótimo apresentou um valor médio de 94,38 %. A densidade aparente, densidade compactada e densidade da partícula apresentou respectivamente um valor médio de 0,1933; 0,2233 e 1,258 g/mL

-A porosidade do pó apresentou um valor médio de 82,24 %. A Fluidez (índice de Carr) e coesividade (razão de Hauser) apresentaram respectivamente um valor médio de 13,52 e 1,15%.

-De acordo com os conjuntos de coordenadas colorimétricas, o corante de açaí em pó apresenta uma coloração rosa.

-As curvas das isotermas para o corante de açaí em pó foram do formato do tipo II. Observe-se que dentre os modelos matemáticos avaliados o que melhor descreveu os dados de dessorção e adsorção do corante em pó de açaí nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, foi o modelo de GAB Modificado.

- A teoria da compensação foi aplicada com sucesso e indicou que o processo de dessorção e adsorção para o corante de açaí em pó é controlado pela entalpia.

- O valor estimado para a energia livre de Gibbs para o processo de dessorção e adsorção para o corante de açaí em pó, foram 0,4984 kJ/mol e 0,1714kJ/mol, estes resultados ($\Delta G > 0$) indica que, para o corante em pó de açaí o processo de dessorção e de adsorção ocorre de forma não espontâneo.

- Verificou-se que os dois ambientes testados promoveram a degradação do corante de açaí em pó.

-Conclui-se que a fotodegradação do corante de açaí em pó, para os dois ambientes testados, pode ser descrita uma reação de 2º ordem.

-A perda de 50% (tempo de meia-vida) dos teores de antocianinas totais ocorreria, portanto, após 42,32 dias para o corante em pó submetido ao efeito da luz e após 74,37 dias para o corante em pó ao abrigo da luz.

REFERÊNCIAS

- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC International. (16th ed.). Gaithersburg, 1997.
- AHMED, M.; AKTER, M. S.; LEE, J. C.; EUN, J. B. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT - Food Science and Technology**, Zurich, v. 43, n. 9, p. 1307-1312, 2010.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. Moscow: Mir, 1982.
- ALPARSLAN, M.; HAYTA, M. Rheological and sensory properties of pekmez (grape molasses)/ tahin (sesame paste) blends. **Journal of Food Engineering**, v.54, n.1, p.89-93, 2002.
- ANDRADE, R. D.; LUMES, R.; PÉREZ, C. E. Models of sorption isotherms for food: Uses and limitations. Vitae, **Revista de la Facultad de Química Farmaceutica** v.18, p.325-334, 2011.
- ANGELO, P.M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. Rev. Inst. Adolfo Lutz, v. 661, n. 1, p. 232-240, 2007.
- ARAÚJO, V. F. Utilização de subprodutos de xisto na produção e qualidade de morangos. 93 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Agronomia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS. 2011.
- ARÉVALO PINEDO, R. Estudo da estabilização da polpa de Camu-camu (*Myrciaria dúbia* (H.B.K.) Mc Vaugh) congelada visando à manutenção de ácido ascórbico e de antocianinas. 155f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP. 2007.
- ASCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. n. 23, p. 1-6, 2003.
- AULTON M. E. Pharmaceuticals: The Science of Dosage Form Design. 2 ed. Edinburg: Churchill Livingstone, p. 388-390. 2002.
- AULTON, M. E. Delineamento de formas farmacêuticas. 2.ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 677p.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 2, p. 107-113, 2002.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. *Biosystems Engineering*, v. 87, n. 2, p. 179-190, 2004.

AYROSA, A. M. I. B. Atividade de água e suas aplicações nos processos de conservação, secagem e manipulação de alimentos e medicamentos. *Revista de Engenharia FAAP*, v.18, p.41-47, 2005.

BANGS, W. E.; REINECCIUS, G. A. Influence of dryer infeed matrix on retention of volatile flavour compounds during spray-drying. *Journal of Food Science* v. 47, p. 254-259, 1981.

BARBOSA, S. J. Qualidade de Suco em Pó de Mistura de Frutas Obtido por Spray Drying. 2010. 122p. Dissertação (Magister Scientiae). Universidade Estadual de Montes Claros, Minas Gerais, 2010.

BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. 3. ed. Campinas: Editora Unicamp. 2007.

BATISTA, L. B.; FARIA, E. H. S.; RODRIGUES, M. E. O. C.; BATISTA, K. M.; GUIMARÃES, V. F. Delineamento fatorial duplo. *Semina: Ci. Exatas/Tecnologia*, Londrina, v.14/15, n.4, p.346-359, dez. 1993/dez. 1994.

BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and prospects. *Starch/ Stärke*, v. 49, n. 4, p. 127-131, 1997.

BENEDETTI, P. C. D. Caqui em pó: Influência de aditivos e do método de secagem. 129p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos)-Instituto de Biociências, Letras e Ciência Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto. 2010.

BIANCHI, M. L. P; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. *Revista de Nutrição*, Campinas, v. 12, n. 2, p. 123-130, 1999.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in color of red wine: a critical review. *American Journal of Enology and Viticulture*, Davis, v. 52, no. 2, p. 67-80, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o decreto nº 50.040.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999. Aprova o “Regulamento técnico que aprova o uso

de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5: balas, confeitos, bombons, chocolates e similares”. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 09 de ago. 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução n. 44, estabelece condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas e revoga as Resoluções 20/70 e 8/72. (Ementa elaborada pelo CD/MS). 1977.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; Berset, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und- **London Technology***, v. 28, n.1, p. 25-30, 1995.

BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. More Solutions to Sticky Problems, 1994.

BROUILLARD, R. Origin of the exceptional colour stability of the Zebrina anthocyanin. *Phytochemistry*. v. 22, p. 1311-1323, 1981.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., AND TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60: 309–319. 1938.

BHUSARI, S.N.; MUZAFFAT, K.; KUMAR, P.. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technology*, 266, 354-364. 2014.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 3. ed. rev. São Paulo: Varela, 2003.

BOX, G. E. P; HUNTER, W. G.; HUNTER J. S. **Statistics for Experimenters**, New York, John Wiley, 1987.

BOX, G.E.P.; WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal Royal Statistics Society*, New York, B13, 1951. 38p

CAMAREZ, R. R. B.; KUSKOSKI, E M.; BRIGHENTE, I. M. C.; FETT R. Estabilidade das antocianinas do cálice de Hibiscus sabdariffa L. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v. 4, n.1 p. 67-72, 2000.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Oxford, v. 5, n. 4, p. 420-428, 2005.

CAO, X.Q; VASSEN, R; SCHWARTZ, S; JUNGEN, W; TIETZ, F; STÖEVER, D. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating. *J Eur Ceram Soc* 20: 2433-2439. 2000

CASTRO, A. G.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. Reologia e suas aplicações industriais. Eds. Instituto Piaget. p. 16 – 29 e 135 – 141. 2001.

CARDOSO, L. M.; LEITE, J. P. V.; PELUZIO, M. C. G. Efeitos biológicos das antocianinas no processo aterosclerótico. *Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacêuticas*, v. 40, n. 1, p. 116-138, 2011.

CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. R.; FELLMAN, J. K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. *Journal of Food Engineering*, 11, 135-148, 2012.

CAVALCANTI, R. N.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction with a modifier of antioxidant compounds from jabuticaba (*Myrciaria 92 cauliflora*) byproducts: economic viability. *Procedia Food Science*, v. 1, p. 1672- 1678, 2011.

CAURIE, M. Hysteresis phenomenon in foods. *International Journal of Food Science and Technology*, v.42, p.45–49, 2007.

CERRO-QUITANA, R. S. extração e caracterização do pigmento do sabugo de milho roxo (*zea mays* L) e sua aplicação em alimentos. Campinas, 171p. Mestrato (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. 2009.

CHEGINI, G. R.; GHOBADIAN, B. Spray dryer parameters for fruit juice drying. *World Journal of Agricultural Sciences*, v. 3, n. 2, p. 230-236, 2007.

CHEN, C.; MOREY, V. Equilibrium relativity humidity (ERH) relationships for yellow-dent corn. *Transactions of the ASAE*, St. Joseph, v. 32, n. 3, p. 999-1006, 1989b.

CHOI, Y.H.; YOO, B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *International Journal of Food Science and Technology*, v.39, p.801-805, 2004

CONAGIN, A. Discriminative power of the modified Bonferroni's test under general and partial null hypothesis. *Revista de Agricultura*, 74:117-126. 1999.

CONAGIN, A. Delineamento composto central com duas estrelas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.17, n.9, p.1261-1269, 1982.

CONSTANT, P. B. L. Extração, Caracterização e Aplicação de Antocianinas de Açaí (*Euterpe oleracea*, M.). Viçosa, MG: UFV, 186p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa. 2003.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGHETA, P.C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. *Boletim do CEPPA*, Curitiba, v. 20, p. 203-220, 2002.

COSENTINO, H. M. Efeitos da Radiação Ionizante em Corantes Naturais de Uso Alimentício. 149p. Tese (Doutor em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

COSTA, M. A. Peletização de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro Cônico. 2003. 209 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2003.

COSTA, A. E. Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC f, 2005.

COSTA, R. G.; ANDREOLA, K.; MATTIETTO, R. A.; FARIA, L. J. G.; e TARANTO, O. P. Effect of operating conditions on the yield and quality of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced in spouted bed. *LWT - Food Science and Technology*, 64, 1196-1203. 2015.

CORRÊA, N. M.; CAMARGO JÚNIOR, B. C.; IGNÁCIO, R. F.; LEONARDI, G. C. Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. *Rev. Bras. Cienc. Farm.*, v.41, n.1, p.73-78, 2005.

CUNHA, F. G. Estudo da Extração Mecânica de Bixina das Sementes de Urucum em Leito de Jorro. 2008. 92p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

DAIUTO, E.R.; CEREDA, M.P. Extração de fécula de inhame (*Dioscorea* sp.). In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Coord). Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Sul Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, p.176-190. 2003.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. 4.ed., Porto Alegre: Artmed, 2010. 900p.

DE CAMPOS, A. M. Desenvolvimento de extratos secos nebulizados de *Ilex paraguariensis* St. Hill. Aquifoliaceae (erva-mate). Porto Alegre, 149p. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, UFRGS. 1996.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. *Visão Acadêmica*. Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DELGADO-VARGAS, F.; PAREDES-LOPES, O. Chemicals and colorants as nutraceuticals. In: Delgado-vargas, F. and Paredes-Lopes, O., editors. Natural colorants for food and nutraceutical uses: 257-298. *Crc Press Boca Raton*, FL, USA. 2003.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12, 214–219. 1980.

DORTA, E; LOBO, M. G; GONZÁLEZ, M. Using drying treatments to stabilise mango peel and seed: Effect on antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 2012

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; SANTOS, R. J.; GENOVESE, M. I.; LAJALO, F. M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoleico e método de sequestro de radicais DPPH. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, 2006.

DUANGMAL, K., SAICHEUA, B., SUEEPRASAN, S. Colour evaluation of freeze-dried rosehip extract as a natural food colorant in a model system of a drink. *LWT – Food Science and Technology* 41 (8), 1437–1445. 2008.

EMBRAPA. O Sistema de Produção do Açaí. Embrapa Amazônia Oriental, vol.4. 2a ed., 2006.

ESTEVES, B.N. Influência do processo de secagem por pulverização mecânica (spray dryer) no tamanho de partícula e densidade aparente do café solúvel. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

EASTMAN, J. E.; MOORE, C. O. Cold Water Soluble Granular Starch for Gelled Food Composition. U.S. Patent 4465702, 14 ago. 1984.

ERSUS, S., YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 805–812. 2007.

FANG, Z., & BHANDARI, B. Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chemistry*, 129, 1139–1147. 2011.

FAZAELI, M.; EMAM-DJOMEH, Z.; ASHTARI, A. K.; OMID, M. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food and Bioprocess Processing*, Rugby, v. 90, n. 4, p. 667-675. 2012.

FASINA, O. O.; SOKHANSANJ, S. “Equilibrium Moisture Relations and Heat of Sorption of Alfalfa Pellets”, *Journal of Agriculture Engineering Research*, 56, 51-63. 1993.

FRANCIS, F.J., in: Polyphenolic Phenomena, ed. A. Scalbert, INRA editions, Paris, p.209-220. 1993.

FRANCIS, F.J. Analysis of anthocyanins. In: MARKAKIS, P. (ed.). Anthocyanins as Food Colors. New York: *Academic Press*, 1982.

FELLOWS P. J. Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e prática. Tradução: Florencia Cladera Oliveira et al – 2º edição – Porto Alegre: Artmed, 2006.

FELLOWS, F. "Food processing technology. Principles and practice". Second edition, Washington,USA: OXFORD Brookes Univiversity, 2000.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Química de Alimentos de Fennema. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

FERRARI, C.C. GERMER, S.P.M. AGUIRRE, J.M. Effects of spray-Drying conditions on the physicochemical properties blackberry powder, *Drying Technology*, v.30, n.2, p.154-163, 2012.

FIGUEIRÊDO, R. M. F. DE; QUEIROZ, A. J. DE M.; MARTUCCI, E. T. Alterações da cor da acerola em pó sob condições controladas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.7, p.49-57, 2005.

FONTES, C. P. M. L. Dehydration of Prebiotic Fruit Drinks by Spray Drying: Operating Conditions and Powder Characterization. *Food Bioprocess Technol*, v. 7, p. 2942-2950, 2014.

FULEKI T e FRANCIS F. J. Quantitative methods for anthocyanins: 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *Journal of Food Science*, 33: 72-77. 1968a.

FUSCO, M.; TORTOLINI, C.; DERIU, D.; MAZZEI, F. Laccase-based biosensor for the determination of polyphenol index in wine. *Talanta*, v.81, p. 235–240, 2010.

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, cap.19., p.377-415, 1997.

GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, v.82, p.246–252, 2007.

GAC, J.M.; GRADÓN, L. A distributed parameter model for the spray drying of multicomponent droplets with a crust formation. *Advanced Powder Technology*, v. 23, p. 324-330, 2013.

GALLO, T. C. B.; MOSER, P.; TELIS, V. R. N. Estabilidade de suco de uva em pó microencapsulado por atomização Congresso Brasileiro de Sistema Particulados (ENEMP), São Carlos – SP. 2015.

GAMELLA, M. Electrochemical estimation of the polyphenol index in wines using a laccase biosensor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v. 54, p. 7960-7967, 2006.

GASPARETTO, C. A.; GEHRKE, T. Reologia, Campinas, 1995. 80p

GENOVESE, M. I.; DA SILVA M. P.; DE SOUZA, A. E. S. G.; LAJOLO, F. M. Bioactive compounds and antioxidant capacity of exotic fruits commercial frozen pulps from Brazil. *Food Science and Technology International*, v. 4, n. 3, p. 207-214, 2008.

GEORGÉ, S.; BRAT, P.; ALTER, P.; AMIOT, M. J. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v. 53, n. 5, p. 1370-1373, 2005.

GONÇALVES, J. R. Introdução à reologia de alimentos fluidos. Reologia e textura de alimentos. São Paulo: ITAL, 1989.

GOMES, P.M.A.; FIGUEIRÊDO, R.M.F.; QUEIROZ, A.J.M. Caracterização e isotermas de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 4, n. 2, p. 157-165, 2002.

GOMES, F. P. **A Estatística Moderna na Pesquisa Agropecuária**. 3. ed. Piracicaba: Nobel, 1987.

GOMES, L. M. M. Inclusão de Carotenoides de Pimentão Vermelho em Ciclodextrinas e Avaliação da Sua Estabilidade, Visando Aplicação Em Alimentos. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

GOUVÊA, A. C. M. S. Quantificação das antocianinas majoritárias do açaí por cromatografia líquida de alta eficiência.. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

GOUIN S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. Trends. *Food Science and Technology*. v. 15, p. 330–347, 2004.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K.G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, v.85, p.73-83, 2008.

GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited.1: a colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food Chemistry*, v. 63, p. 409-415, 1998.

GHOSH, S.; SWAMINATHAN, T. Optimization of process variables for the extractive fermentation of 2, 3 – butanediol by *Klebsiella oxytoca* in aqueous two-phase system using response surface methodology. ***Chemical and Biochemical Engineering***. 17(4): 319-325. 2003.

GUEDES, M.C. Antocianinas: pigmento natural ou remédio? ***Revista Científica do IMAPES***. v. 2, p. 71-74, 2004.

GUERRA, J. P.; MAGALHÃES, C. L.; COSTA, D. C.; SILVA, M. E.; PEDROSA, M. L. Dietary açai modulates ROS production by neutrophils and gene expression of liver antioxidant enzymes in rats. ***Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*** . v. 49, n. 3, P. 188-194, 2011.

GRISEBACH, H. Biosynthesis of anthocyanins. In: MARKAKIS, P. (Ed.) Anthocyanins as food colors. New York, New York: Academic Press, 1982. 181 p.

HAWKES, P.W; SPENCE, J.C.H. Science of Microscopy. Springer; New York: 2007.

HAMINIUK, C.H.I. Comportamento Reológico e Fracionamento Péctico das Polpas Integrais de Araçá (*Psidium cattleianum* sabine) e Amora-Preta (*Rubus* spp), Curitiba, 2005. (Tese de Mestrado).

HARBORNE, J. B. Comparative Biochemistry of the Flavonoids, Academic Press, London. 1967.

HAALAND, P.D. Experimental Design in Biotechnology. 259p. New York. Marcel

HUNTERLAB. Color Measurement of Transluscent Materials. Hunter Associates Laboratory, Incorporated 9529. Lee Highway, Fairfax Va. 22030, USA. 1978.

IGUAL, M.; RAMIRES, S.; MOSQUERA, L.H.; MARTÍNEZ NAVARRETE, N. Optimization of spray drying conditions for lulo (*Solanum quitoense* L.) pulp. ***Powder Technology***. 256, 233-238. 2014

JACKMAN, R.L., YADA R.Y., TUNG, M.A., SPEERS, R.A. Anthocyanins as Food Colorants- a Review. ***Journal of Food Biochemistry***. 11, 201-247. 1987.

JACKMAN, R.L.; SMITH, J.L. Anthocyanins and betalains. In: HENDRY, G.A.F. and HOUGHTON, J.D. Natural Food Colorants. London: Blackie Academic. 183-241, 1992.

JANGAM, S.V.; THORAT, B.N. Optimization of Spray Drying of ginger extract. ***Drying Technology***. 28, 1426-1434. 2010.

JANGAM, A. K; BARBUDDHE, S. B.; KALEKAR, S.; RODRIGUES, J.; CHOPADE N. A, HAIN T, CHAKRABORTY T (2010). ILCD: an interactive Listeria culture diversity knowledgebase. Abstract E/P 179, XVII International Symposium on Problems of Listeriosis, May 5–8, Porto, Portugal. 2010.

JAYAS, D. S.; MAZZA, G. Comparison of five three- parameter equations for the description of adsorption data of oats. *Trans. ASAE* 36(1): 119-125. 1993

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*.84:194–205 2008.

JING, P.; GIUSTI, M. Effects of extraction conditions on improving the yield and quality of an anthocyanin-rich purple corn (*Zea mays* L.) color extract. *Journal of Food Science* v. 72, n.7, p.363-368, 2007.

JING, P. Purple corn anthocyanins: chemical structure, chemoprotective activity and structure/function relationships. Dissertation, *Food Science and Nutrition* – The Ohio State University, 2006.

JULIANO, P.;BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Food Powders Flowability Characterization: theory, Methods, and Applications, Annual Review of *Food Science and Technology*, v. 1, p. 2011-239, 2010.

KANG, J.; LI, Z.; WU, T.; JERSEN, G. S.; SCHUSS, A. G.; WU, X. Antio-oxidant capacities of flavonoid compound isolated from açai pulp (*Euterpe oleracea* Mart). *Food Chemistry*. v. 122, n. 3, p. 610-617, 2010.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. *Journal of Food Engineering*, v. 76, n. 2, p. 139–147, 2006.

KAYA, M.D.; OKÇU, G.; ATAK, M.; ÇIKILI, Y.; KOLSARICI, Ö. Seed treatments to overcome salt and drought stress during germination in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *European Journal of Agronomy*. 24: 291-295. 2006.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOGLU, M. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering*, v.47, p.225-231, 2001.

KHA, T. C.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering*, Oxford, v. 98, n. 3, p. 385-392, 2010.

KING, A.; YOUNG, G. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. *Journal of the American Dietetic Association*, Chicago, v. 99, n.2, p.213-218, 1999.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A. S. Advanced drying technologies (2th ed.). Boca Raton: CRC Press, 438p. 2009.

KUMAR, R.S.; SIVAKUMAR, T.; SUNDERAM, R.S.; GUPTA, M.; MAZUMDAR, U.K.; GOMATHI, P. RAJESHWAR, Y.; SARAVANAN, S.; KUMAR, M.S.; MURUGESH, K.; KUMAR, K.A. Antioxidant and antimicrobial activities of *Bauhinia racemosa* L. stem bark, ***Brazilian Journal of Medical and Biological Research***, 38, 10015-1024, 2005.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation: 1 - some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. ***Journal of Physical Chemistry***, Washington, DC, v. 80, n. 21, p. 2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation: 2 - separation of the chemical from the statistical effect. ***Journal of Physical Chemistry***, Washington, DC, v. 80, n. 21, p. 2341-2351, 1976b.

LABUZA, T. P. Oxidative changes in foods at low and intermediate moisture levels. In: Duckworth, R. B. Water relations of foods. ed. New York: Academic Press, 1975.

LEITE, J. T. C.; PARK, K. J.; RAMALHO, J. R. P.; FURLAN, D. M. Caracterização reológica das diferentes fases de extrato de inulina de raízes de chicória, obtidas por abaixamento de temperatura. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 24, n. 1, p. 202-210, 2004.

LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M, G. N. QUADRI, M. B. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. ***R. Bras. Agrociência, Pelotas***, v.13, n.3, p. 291-297, 2007.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. ***Journal of Food Science***, v.50, n.2, p.397-400, 1985.

MAISUTHISAKUL, P.; SUTTAJIT, M.; PONGSAWATMANIT, R. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. ***Food Chemistry***. 100, 1409–1418. 2007.

MARCINKOWSKI, E. A. Estudo da cinética de secagem, curva de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja. Porto Alegre – UFRGS, 2006. 127p. (Dissertação de mestrado).

MARKAKIS, P. Zone electrophoresis of anthocyanins. *Nature*, v. 187, p. 1092-1093. 1982.

MACHADO, J. C. V. Reologia, viscosidade e escoamento. Petrobras. SEREC/CENNOR. Rio de Janeiro. 89p. 1996.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. *Acta Sci.*, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

MARQUES, G. R.; BORGES, V. B.; MENDONÇA, K. S.; FERNANDES, R. V. B.; MENEZES, E. G. T. Review: Application of maltodextrin in green corn extract powder production. *Powder Technology* 263, 89–95. 2014.

MATOS, R. A.; ANADÓN, C. E. L. Evaluacion de modelos matematicos de isothermas desorcionen oca (*Oxalis tuberosa mol*), olluco (*Ullucustu berosusloz*) y algunos derivados. In: Congreso Ibero-Americano de Ingenieria de Alimentos, Campinas, Brasil, tomo I, pp. 260-273, 1995.

MARTINELLI, L. Construção e desenvolvimento de um secador de leite pulso-fluidizado para secagem de pastas e polpas. 2008. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos)-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2008.

MARTINS, P. C. Estudo da influência de uma fase lipídica na aglomeração de pós alimentícios. Tese de Doutorado. Campinas/SP. 2006.

MANACH, C. et al. Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004.

MASTERS, K. *Spray Drying Handbook*. 4. ed. Londres: George Godwin. 1985.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA S. DA.. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. B. CEPPA: Curitiba, v. 24, n.º 1, pp. 59-82. 2006.

MATTIETO, R. A.; MATTA, V. M. Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19. 2012. Anais... Búzios, Rio de Janeiro, 2012.

MAZZA, G., BROUILLARD, R. The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solutions, *Phytochem.* 29, 1097-1102. 1990.

MCLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal Food Engineering*. V. 35, n. 3, p. 267–280. 1998.

MCGHIE T.K., ROWAN D.R., EDWARDS P.J: Structural identification of two major anthocyanin components of boysenberry by NMR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 54, p. 8756–8761, 2006.

MCMINN, W. A. M; AL-MUHTASEB A. H.; MAGEE T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Journal of Food Engineering*, 38: 505–510. 2005.

McCLEMENTS, D.J. Emulsion design to improve the delivery of functional lipophilic components. Annual Review of. *Food Science and Technology*, v. 1, p. 241–269, 2010.

MENDONÇA, K.; JACOMINO, A.P.; MELHEM, T.X.; KLUGE, R.A. Concentração de etileno e tempo de exposição para desverdecimento de limão ‘siciliano’. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v. 26, n.2, p. 179-183, 2003.

MENKOV, N. D. Moisture sorption isotherms of vetch seeds at four temperatures. *J. Agricultural Engineering Research*. 76(4): 373-380. 2000.

MESQUITA, J. B; ANDRADE, E. T.; CORRÊA, P. C. Modelos matemáticos e curvas de umidade de equilíbrio de sementes de jacarandá-da-bahia, angico-vermelho e óleo-copaíba. *Cerne*, v.7, p.12-21, 2001.

MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *Journal of Food Engineering*, v.73, p.402-406, 2006.

MESSE, J. Y. ThermExcel. Issy Les Moulineaux: n. 45188030600019, 2003. Disponível em: <<http://www.thermexcel.com/english/index.htm>>. Acesso em: 23 Jun. 2016.

MONTES, C.; VICARIO, I. M.; RAYMUNDO, M.; FETT, R.; HEREDIA, F. J. Application of tristimulus colorimetry to optimize the extraction of anthocyanins from Jaboticaba (*Myrcia Jboticaba* Berg.) *Food Research International*. 38, 983-988. 2005.

MOREIRA, G. E. G. Obtenção e caracterização de extrato Microencapsulado de resíduo Agroindustrial de acerola. p. 34. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). 2007.

MOREIRA, T. B.; ROCHA, E. M. F. F.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 10, p. 1093–1098, 2013.

MOREIRA, G. E. G.; COSTA, M. G. M.; SOUZA, A. C. R.; BRITO, E. S.; MEDEIROS, M. F. D.; AZEREDO, H. M. C. Physical properties of spray dried acerola pomace extract

as affected by temperature and drying aids. *LWT - Food Science and Technology*, Zurich, (42), 2, 641-645. 2009.

MOREIRA, R. et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, Londres, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

MORITZ, D. E. Produção do pigmento Manascus por (Manascus ruber) CCT 3802 em cultivo submerso. 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

MOYANO, P. C.; ZÚNIGA. Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*, 63.57-62. 2004.

MYERS, R. H.; AND MONTGOMERY, D. C. 1995. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, New York, NY.

NAVARRO, R. F. Fundamentos de Reologia de Polímeros. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 1997. p.300.

NOGUEIRA, O. L. Sistema de produção do Açaí – Introdução a Importância Econômica. Dez, 2006. Disponível em: <[HTTP://www.sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/](http://www.sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/)>. Acesso em 14 set. 2015.

OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R.; ALACID, M.; FERNÁNDEZ-LOPÉZ, J. A. Production of a Red-purple Food Colorant from Opuntia Stricta Fruits by Spray Drying and its Application in Food Model Systems. *Journal of Food Engineering*, v.90, p.471-479, 2009.

OLIVEIRA, A. C. de; VALENTIM I, B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, I. C.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 3, p.689-702, 2009.

OLIVEIRA, I. R. N. Antocianinas extraídas de Capim gordura (*Melinis minutiflora*): atividade antioxidante, microencapsulamento por atomização e estabilidade. 130p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2011.

OLIVEIRA, M. I. S.; TONON, R. V.; NOGUEIRA, R. I.; CABRAL, L. M. C. Estabilidade da polpa de morango atomizada utilizando diferentes agentes carreadores. *Brazilian Journal of Technology*, v.16, n. 4, p. 310-318, 2013.

OLIVEIRA, O. W; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos 650, 2010.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisturesorption characteristics of microalgae (*Spirulina platensis*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 01, p. 189-197, 2009.

OLIVEIRA, P.S. Rotas para Recuperação de Ferro Fino Contido no Underflow do Espessador de Lama da Usina de Conceição. 105p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil) 2006.

PATHARE, P. B.; OPARA, U.L.; AL-SAID, F.A. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: A review. **Food and Bioprocess Technology**. vol. 6, no. 1, pp. 36-60. 2013.

PATRAS, A.; BRUNTON, N.; DA PIEVE S.; BTLER, F.; DOWNEY, G. Effect of thermal and high pressure processing on antioxidant activity and instrumental color of tomato and carrot purees. **Innov Food Sci Emerg Technol** 10:16-22, 2009.

PEDRO, M. A. M.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp powder. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.993-1000, 2010.

PENA, R. S.; MENDONÇA, N. B.; ALMEIDA, M. D. C.; Comportamento higroscópico do açaí em pó. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v.12, p.153-161, 2010.

QUEK, S. Y; CHOK, N. K; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. **Chemical Engineering and Processing** 46: 386-392. 2007.
RAHMAN, S. Food Properties Handbook. CRC Press. 2008.

RAHMAN, M.S. "Food Properties Handbook". Second Edition Taylor & Francis Group, LLC. ISBN-13: 978-0-8493-5005-4. 2008.

RANKELL, A.S, LIEBERMAN H.Á, SCHIFFMAN R.F. Secagem. In: Lachman L, Lieberman H. A, Kanig J. L. Teoria e prática na indústria farmacêutica.Vol 1. Lisboa: Calouste Gulbenkian, p. 83-112, 2001.

RAO, M. A.; ANANTHESWARAN, R. C. Rheology of fluids in food processing. **Food Technology**, v. 36, n. 2, p. 116-126, 1982.

REIN, M. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. University of Helsinki: Helsinki, pp. 9, 2005.

REINECCIUS, G. A. Spray-drying of food flavors. In: RISCH, S. J.; REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. Washington, DC: ACS, p. 55-66, 1988.

REINECCIUS, G. AS. pray-Drying of Food Flavors. Flavor Encapsulation. American **Chemical Society**. p. 55-66. 1988.

REINECCIUS, W.E. BANGS. Spray drying of food flavors. III. Optimum infeed concentration for the retention of artificial flavors. **Perfum. Flavor**. v. 10:n. 27, 1985.

RIBEIRO, G. V. et al. Estrutura do fruto de açaí em formação (*Euterpe oleracea*). In: Congresso brasileiro de fruticultura, 20.; Annual meeting of the interamerican society for tropical horticulture, 54, Vitória, ES. 2008.

RIBEIRO, G.V. Morfoanatomia do fruto de açaí em função do teor de água utilizando microscopia óptica e microtomografia de raios-X. 2010.70 f. Tese (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Ed.). Engineering properties of foods. New York: Academic Press, 1995. Chap 4.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Ed.). Engineering properties of foods. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2005. p. 1-88.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Campinas: Casa do Pão Editora, 2.ed., 2009. 325p.

ROGEZ, H. Açaí: Preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém, Brazil: EDUFPA, 2000.

ROGINSKI, V.; LISSI, E. A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, Kidlington, v. 92, n. 2, p. 235-254, 2005.

RUFINO, M. S. M; ALVES, R. E; BRITO, E.S; MORAIS, S. M; SAMPAIO, C.G; JIMENEZ, J. P; CALIXTO, F. D. S. Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Comunicado Técnico Embrapa, 127: 1-4, 2007.

SANTHALAKSHMY, S.; BOSCO, S. J. D.; FRANCIS, S. J.; SABEENA, M. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray dried jamun fruit juice powder. **Powder Technology**. v. 274, p. 37-43. 2015.

SATO, A.C.K. Influencia do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba. 2005. 73p. Dissertação de mestrado – FEA, UNICAMP, Campinas.

SCHAUS, A. G., WU, X., PRIOR, R. L., OU, B., HUANG, D., OWENS, J., et al. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried Amazonian palm berry,

Euterpe oleracea Mart. (acai). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8604–8610. 2006b.

SCHAUSS, A. G., WU, X., PRIOR, R. L., OU, B., PATEL, D., HUANG, D., et al. Phytochemical and nutrient composition of the freeze-dried amazonian palm berry, Euterpe oleraceae Mart. (acai). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8598–8603. 2006a.

SCHAUSS, A. G.; WU, X.; PRIOR, R. L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G. S.; HART, A. N.; SHANBROM, E. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried Amazonian Palm Berry, *Euterpe oleraceae* Mart. (Acai). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 54, n. 22, p. 8604-8610, 2006.

SHAHIDI, F.; HAN, X. A encapsulação de ingredientes alimentares. Revisão Crítica em Ciência da Alimentação e Nutrição, Boca Raton, v. 33, n. 6, p. 501-47, 1993.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. *Food processing engineering : theory and laboratory experiments*. United States of America : Wiley-Interscience. 2000, 348p.

SILVA, D. M. S.; MENDONÇA, N. B.; ALMEIDA, M. D. C.; PENA, R. S. Secagem do Resíduo da Indústria de suco de Maracujá como uma viabilidade tecnológica de aproveitamento. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, v.15. Curitiba, 2004.

SILVA, F. C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.

SILVA, G. J. F. Formulação, estabilidade e caracterização de corantes de antocianinas extraídas das cascas de mangostão (*Garcinia mangostona* L.) e jabuticaba (*myrciaria* spp.). Fortaleza, Ceará: UFC, 102p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará. 2010.

SILVA, P. I. Otimização do extrato e microencapsulação de polifenóis e antocianinas de jabuticaba (*myrciaria jaboticaba*). Viçosa, Minas Gerais, 158p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa. 2011.

SILVA, F.; PARK, K. J.; MAGALHÃES, P. M. Isotermas de dessorção de Calendula officinalis L.: determinação experimental e modelagem matemática. Revista Brasileira de Plantas Medicinais, Botucatu, v. 9, n. 1, p. 21-28, 2007.

SILVA-JÚNIOR, J. O. C.; VIEIRA, J. L. F., BARBOSA, W. L. R.; PEREIRA, N. L. Caracterização físico-química do extrato fluido e seco por nebulização de *Symphytum officinale* L. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16, p. 671-677, 2006.

SILVEIRA, A. C. P; PERRONE, I. P; JUNIOR, P. H. R; CARVALHO, A. F. Secagem por Spray: uma revisão. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes* 68(391): 51-58. 2013.

SIMÕES, C. M. O; SCHENKEL, E. P; GOSMANN G.; MELLO, J. C. P; MENTZ, L. A; Petrovick, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Santa Catarina. 2000.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SOARES L.A.L. Obtenção de comprimidos contendo alto teor de produto seco por aspersão de *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reissek - Celastraceae. Desenvolvimento tecnológico de produtos intermediários e final. Porto Alegre, 285p. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, UFRGS. 2002.

SOUSA, M. O.; SOUSA, S. L.; BRITO, M.C.L.; FIGUEIREDO, B.B.; COSTA, D.C.; SILVA, M.E.; PEDROSA, M.L. the hypocholesterolemic activity of açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) is mediated by the enhanced expression of the ATP-binding cassette, subfamily G transporters 5 and 8 and low-density lipoprotein receptor genes in the rat. **Nutrition Research**. v. 32, n. 12. 976-984, 2012.

SOUZA, T. C. R.; PARIZE, A. L.; BRIGHENTE, I. M. C.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. Chitosan microspheres containing the natural urucum pigment. **Journal of Microencapsulation**, v. 22, n. 5, p. 511–520, 2005.

STEFANINI, F. T. Aspectos fisiológicos do fruto de açaí sob armazenamento refrigerado. 76f. (Mestrado)-programa de pós-graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos -UFScar. São carlos, 2010.

STRINGHETA, P.C. Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Pal de Beauv.), Campinas, 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UNICAMP. 1991.

TAFFARELLO, D. Extratos de *Arrabidaea chica* (Humb. & Bonpl.) Verlot Obtidos Por Processos Biotecnológicos: Otimização da Extração a Avaliação Farmacológica. 2008. 43p. Dissertação (Mestre em Biotecnologia), Instituto Butantan/IPT, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

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.

TERCI, D.B.L. e ROSSI, A.V. Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução? **Química Nova**, v. 25, p. 684-688, 2002.

TIMMERMAN, E. O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.220, p.235-260, 2003.

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

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 88, n. 3, p. 411-418, 2008.

TONON, R. V.; BARONI, A. F.; BRABET, C.; GIBERT, O.; PALLET, D.; HUBINGER, M. D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried acai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, 94, 215-221. 2009.

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

TURCHIULI C.; FUCHS M.; BOHIN M.; CUVELIER M. E.; ORDONNAUD C.; PEYRAT-MAILLARD, M. N., et al., Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration, **Innovative Food Science and Engineering Technologies**, v. 6, p. 29-35, 2005b.

TRINDADE, C. S. F.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

UNITED STATES PHARMACOPEIA: USP 29. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 2006.

VASCONCELOS, E. A. F.; MEDEIROS, M. G. F.; RAFFIN, F. N.; MOURA, T. F. A.L. Influência da temperatura de secagem e da concentração de Aerosil® 200 nas características dos extratos secos por aspersão da *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae). **Brazilian journal of Pharmacognosy**, v. 15, n. 3, p. 243-249, 2005.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R.; PADILHA, F.; TREICHEL, H.. Extração, Secagem por Atomização e microencapsulamento de Antocianinas do Bagaço da Uva Isabel (*Vitis labrusca*). **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1568-1574, 2008.

VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINGER, J.R.D. Secagem de extratos de Erva-mate em secador por atomização. *Ciência e Tecnologia de alimentos*, Campinas, v. 23, n. 2, p. 184-189, 2003.

VELOSO, L. A. Corantes e Pigmentos - Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2012.

VÉLEZ-RUIZ, J. Relevance of rheological properties in food process engineering. In: WELTI-CHANES, J., BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; AGUILERA, J.M. (ed.), *Engineering and Food for the 21st Century*, CRC Press, Boca Raton, p. 307-326. 2002.

VELIOGLU, Y. S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OONAH, B. D. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 468, p. 4113–4117. 1998.

VIDOVIC, S. S.; VLADIC, J. Z.; VASTAG, Z. G.; ZEKOVIC, Z. P.; POPOVIC, L. M. Maltodextrin as a carrier of health benefit compounds in Satureja montana dry powder extract obtained by spray drying technique. *Powder Technology*, v. 258, p. 209-215, 2014.

VISSOTO, F. Z.; MONTENEGRO, F. M.; SANTOS, J. M.; OLIVEIRA, S. J. R. Avaliação da influencia dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 26 (3), p. 666-671, 2006.

VIDAL, J.R.M.B. Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica* L-Keitt) Campinas, UNICAMP, Tese de Doutorado (FEA), 2000. 159p.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P. C. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**. v. 23, n. 2. p.141-149, 2008.

WANG, H.; CAO, G.; PRIOR, R. L. Total antioxidant capacity of fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 44, p. 701–705. 1996.

WELLS J. Pré-formulação farmacêutica. In: Aulton ME. Delineamento de formas farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, Cap. 8, p.124-148, 2005.

WROLSTAD, R. E. Anthocyanin pigments: their chemical properties, color characteristics and analysis. In: Simpósio Latino Americano de Ciência de los Alimentos, 4, 2001, Campinas, SP. **Resumos**. Campinas, SP. p. 21. 2001a.

WROLSTAD, R. E. Anthocyanin pigments: their chemical properties, color characteristics and analysis. In: Simpósio Latino Americano de Ciência de los Alimentos, 4, 2001, Campinas, SP. **Resumos**. Campinas, SP. p. 25. 2001b.

WROLSTAD, R. E.; DURST, R. W., LEE, J. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. Trends in **Food Science & Technology**, v. 16, p. 423-428, 2005.

WU, X.; BEECHER, G.R.; HOLDEN, J.M.; HAY-TOWITZ, D.B.; GEBHARDT, S.E.; PRIOR, R.L. Lipophilic and hidrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 12, p.4026-403, 2004.

YAN H.; ZHENG BIAO G.U. Morphology of modified starches prepared by different methods. **Food Research International**, v. 43, p. 767-772, 2010.

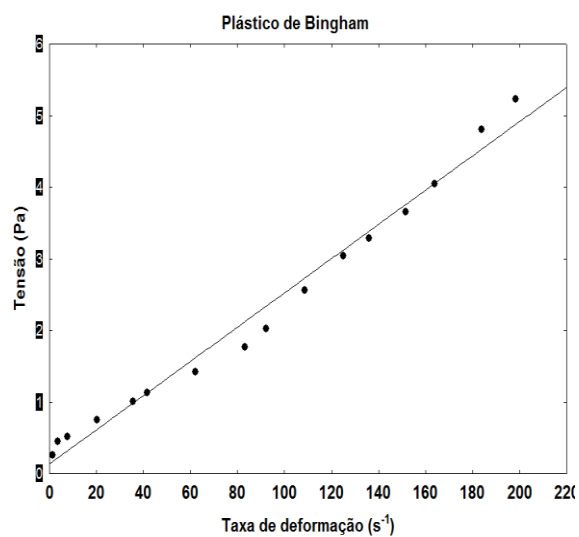
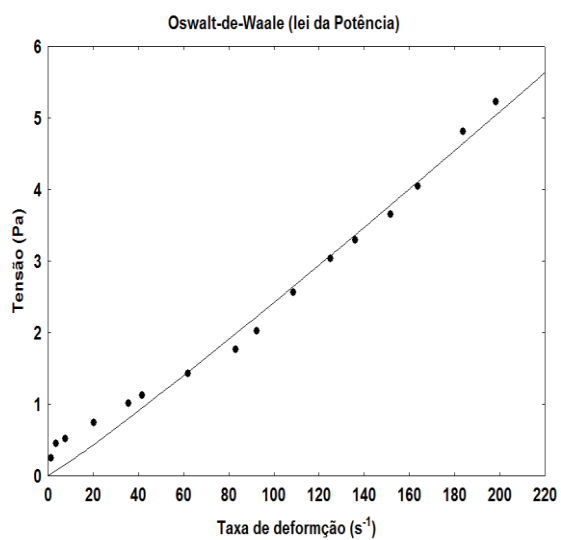
ZARDO, I. Extração e microencapsulação de compostos antociânicos do bagaço de mirtilo (*Vaccinium Corymbosun* L.). Rio Grande do Sul, Porto Alegre: UFRGS, 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.

ZOTARELLI, M. F. Produção e caracterização de manga desidratada em pó por diferentes processos de secagem. Florianópolis, Santa Catarina, 165p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal De Santa Catarina. 2014.

APÊNDICE

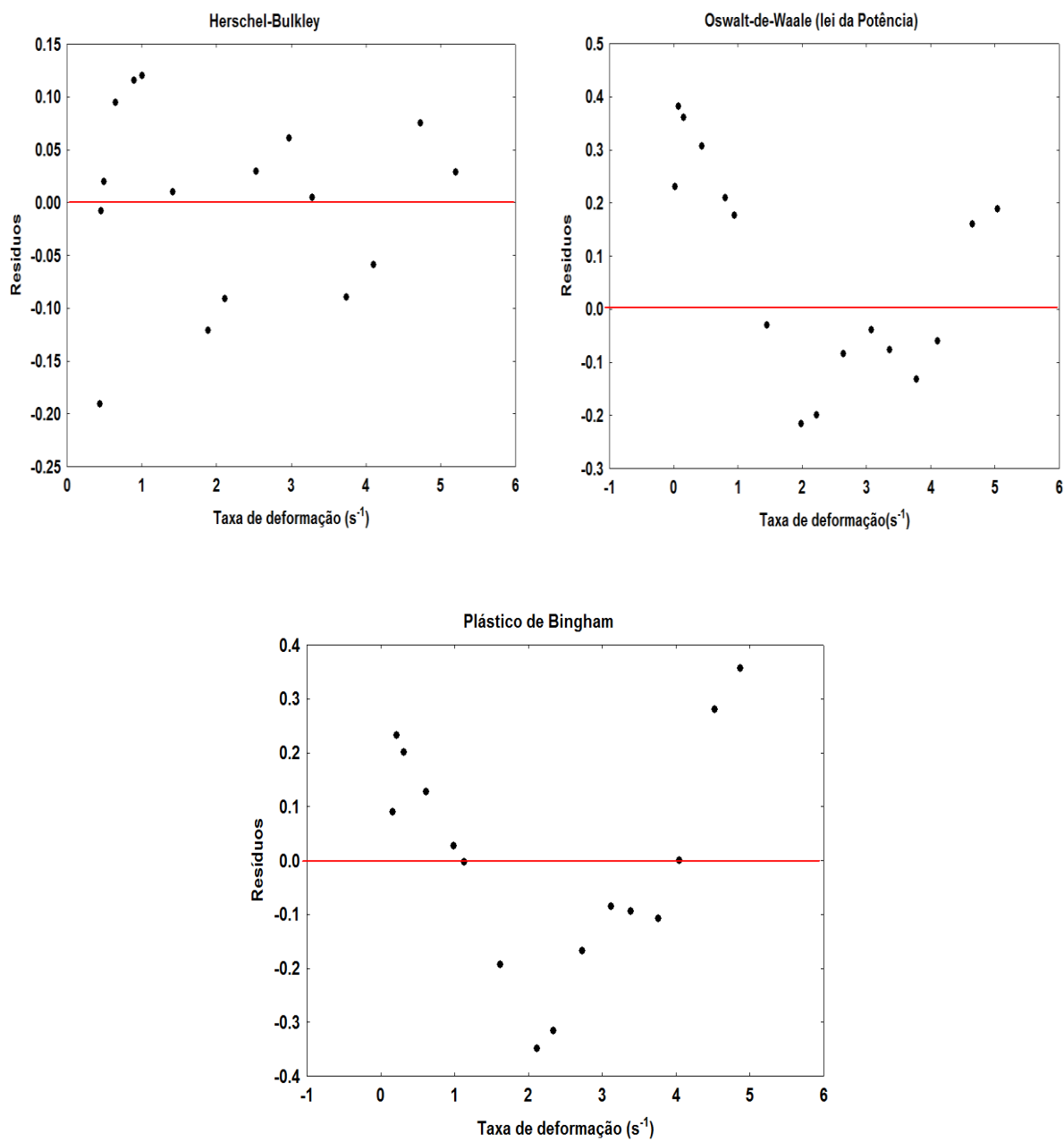
APÊNDICE A

CURVAS DE TENSÃO versus TAXA DE CISALHAMENTO AJUSTADAS AOS MODELOS DE COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA FORMULAÇÃO DO EXTRATO DE AÇAÍ



APÊNDICE B

DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS PELO AJUSTE AOS MODELOS DE COMPORTAMENTO REOLÓGICO



APÊNDICE C

TABELA DA COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS ATRAVÉS DA FUNÇÃO DESEJABILIDADE E OS OBTIDOS PARA AS ANÁLISES

Tabela C- comparação dos valores obtidos através da função desejabilidade e os obtidos para as análises

Respostas	Umidade (%bs)	Rendimento em Pó (%)	Retenção de Antocianinas (%)	Atividade Antioxidante (mgET/g)
Valores obtidos através da função Desejabilidade	4,04	50,88	83,74	5,172
Valores obtidos para as análises	3,84	50,75	83,17	4,987

APÊNDICE D

RESULTADO DA ANÁLISE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS PARA O CORANTE DE AÇAÍ EM PÓ

Tabela D- Resultado da análise do tamanho das partículas

Nº de partículas Analisadas	Tamanho das partículas	Nº de partículas Analisadas	Tamanho das partículas	Nº de partículas Analisadas	Tamanho das partículas
1	17,913	21	5,102	41	1,591
2	14,042	22	1,930	42	4,131
3	13,358	23	1,266	43	4,192
4	13,812	24	5,781	44	4,597
5	8,623	25	5,045	45	4,213
6	8,391	26	5,361	46	4,103
7	8,524	27	5,341	47	4,942
8	8,441	28	5,162	48	4,643
9	8,091	29	4,441	49	4,031
10	7,538	30	1,327	50	2,281
11	6,785	31	0,995	51	2,312
12	3,860	32	1,055	52	1,263
13	4,010	33	2,201	53	1,021
14	3,558	34	2,593	54	1,071
15	3,094	35	4,132	55	2,681
16	3,036	36	3,634	56	2,282
17	3,724	37	3,518	57	1,471
18	3,839	38	3,115	58	1,165
19	3,380	39	1,502	59	3,263
20	1,807	40	1,685	60	3,241

APÊNDICE E

VALORES DE X_{eq} E a_w PARA A ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE UMIDADE PARA O CORANTE EM PÓ DE AÇAI NA TEMPERATURA 20, 30 E 40° C

Tabela E1-Dados de equilíbrio de adsorção para o corante em pó de açai

20°C		30°C		40°C	
a_w (adim.)	X_{eq} (%bs)	a_w (adim.)	X_{eq} (%bs)	a_w (adim.)	X_{eq} (%bs)
4,21	0,261	2,23	0,215	1,58	0,195
6,08	0,333	3,36	0,265	2,36	0,265
6,25	0,382	5,12	0,365	3,12	0,278
7,56	0,433	5,55	0,376	4,12	0,365
8,36	0,485	5,65	0,427	5,23	0,453
9,25	0,5395	6,89	0,481	6,02	0,499
10,28	0,583	7,65	0,509	7,25	0,545
11,21	0,623	8,23	0,575	8,12	0,583
14,58	0,687	10,65	0,6485	9,58	0,654
15,45	0,724	11,98	0,678	11,65	0,719
23,21	0,841	13,24	0,718	13,69	0,762
27,21	0,865	16,25	0,765	15,45	0,789
31,56	0,878	19,21	0,812	18,55	0,818
-	-	27,21	0,863	23,58	0,856

Tabela E2- Dados de equilíbrio de dessorção para o corante em pó de açaí

20°C		30°C		40°C	
aw (adim.)	Xeq (%bs)	aw (adim.)	Xeq (%bs)	aw (adim.)	Xeq (%bs)
38,21	0,865	35,56	0,892	32,65	0,895
28,54	0,812	23,66	0,823	21,23	0,836
26,58	0,792	18,56	0,759	15,23	0,745
22,38	0,756	14,15	0,656	13,5	0,724
19,82	0,723	13,12	0,644	11,36	0,677
16,96	0,631	12,32	0,623	10,56	0,644
15,96	0,598	11,56	0,587	9,23	0,566
13,98	0,556	10,69	0,533	7,62	0,489
12,93	0,491	9,89	0,472	7,85	0,423
11,98	0,476	8,69	0,426	6,12	0,458
10,22	0,401	7,85	0,359	5,23	0,352
9,32	0,395	6,58	0,309	4,56	0,299
9,18	0,352	5,98	0,283	3,56	0,257
7,25	0,278	5,12	0,256	3,25	0,236
6,23	0,235	-	-	-	-

APÊNDICE F

TENDÊNCIAS DA DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS TESTADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE EM PÓ DE AÇAÍ

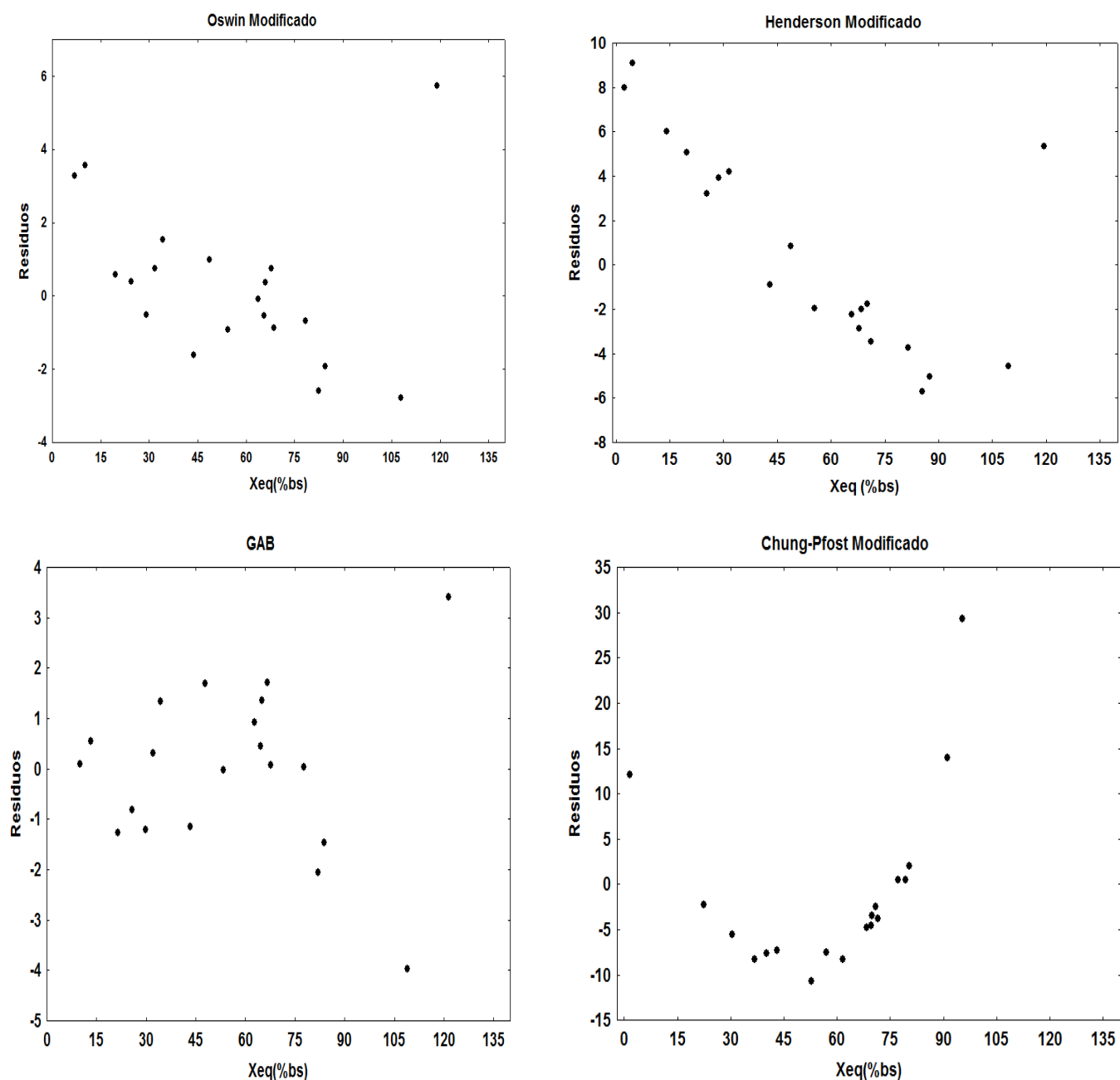


Figura F1. Distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para descrever o processo de adsorção do corante de açaí, na temperatura de 20°C

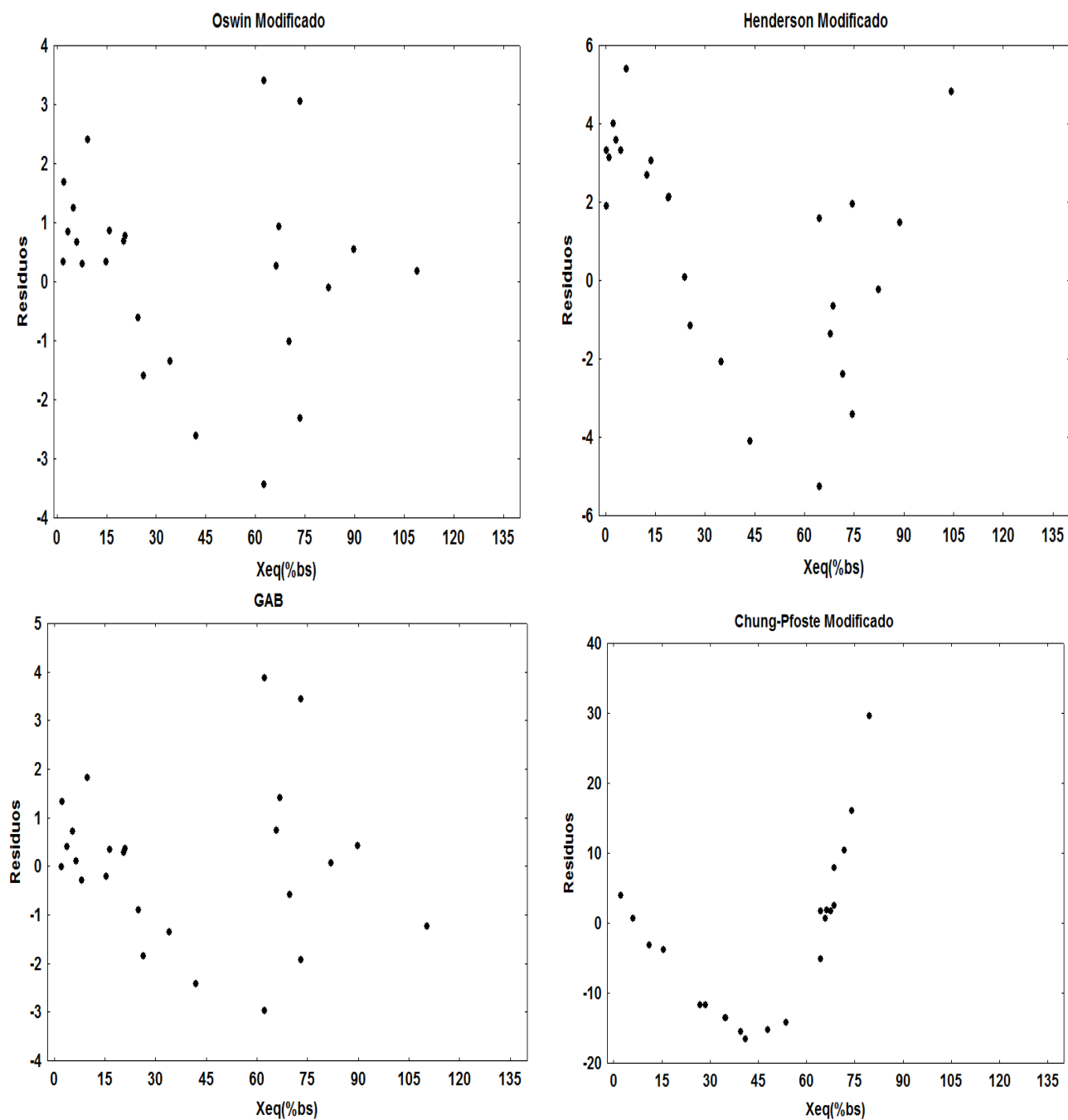


Figura F2. Distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para descrever o processo de adsorção do corante de açaí, na temperatura de 30°C

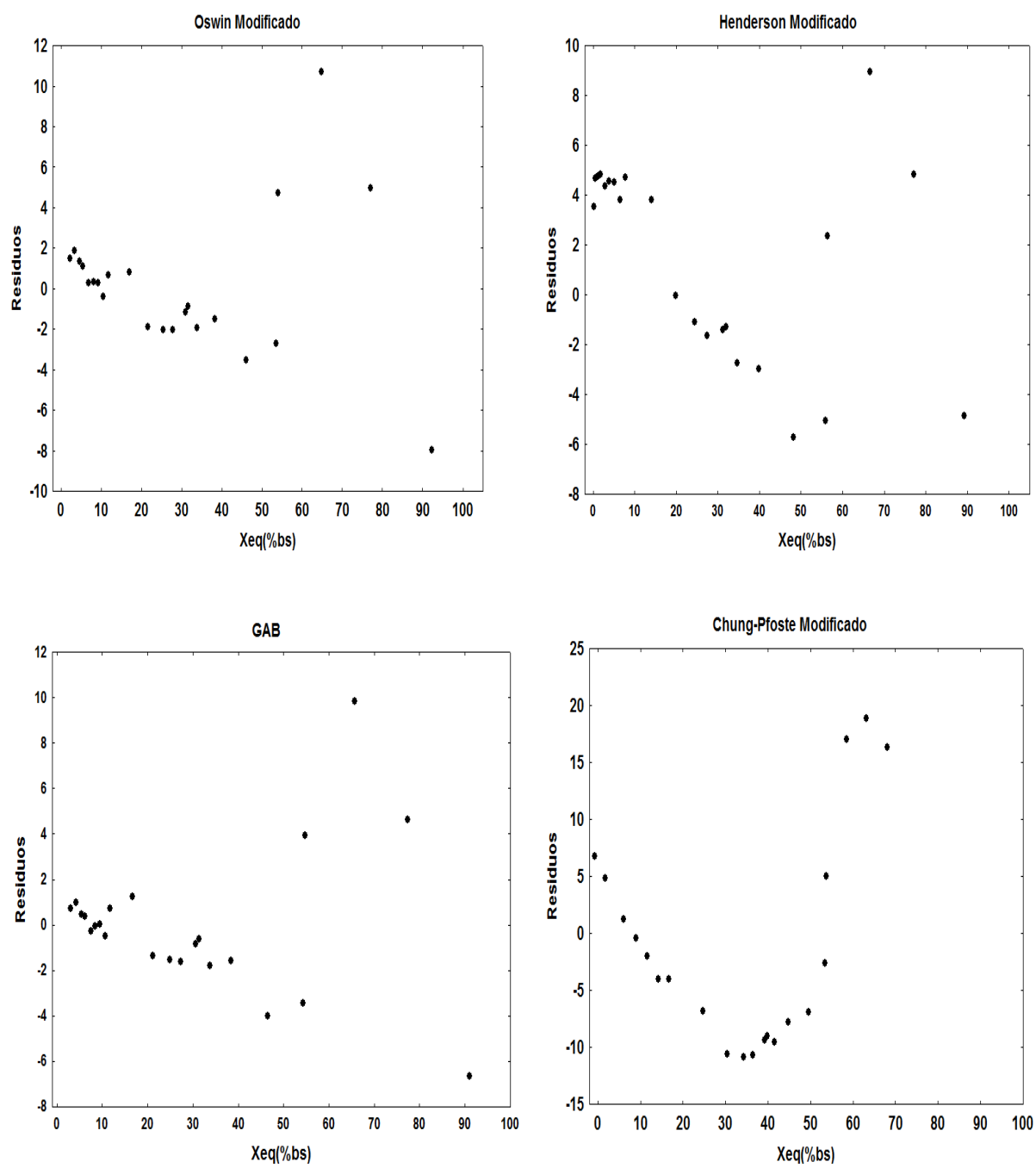


Figura F3. Distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para descrever o processo de adsorção do corante de açaí, na temperatura de 40°C

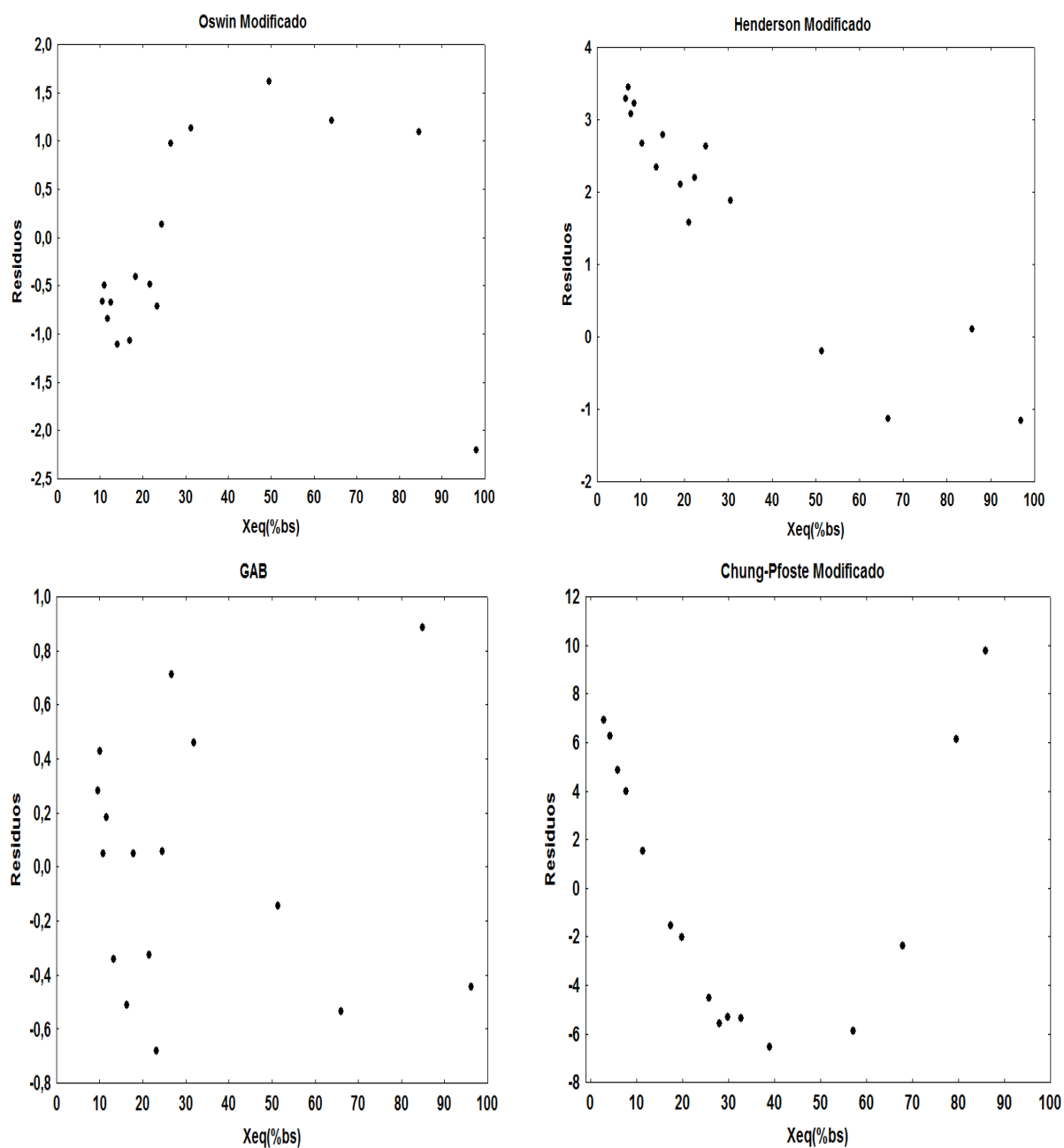


Figura F4. Distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessorção do corante de açaí, na temperatura de 20°C

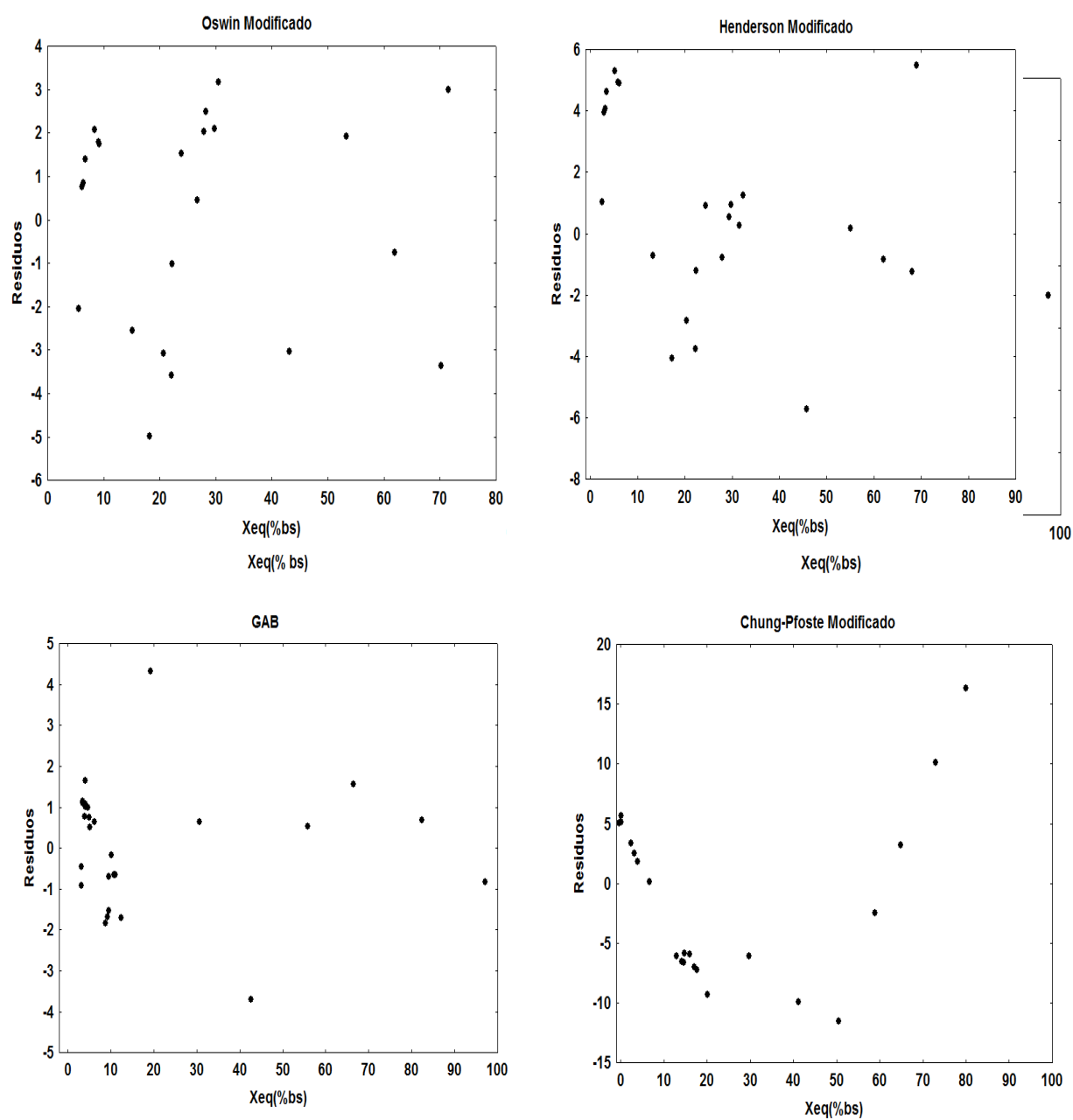


Figura F5. Distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessorção do corante de açaí, na temperatura de 30°C

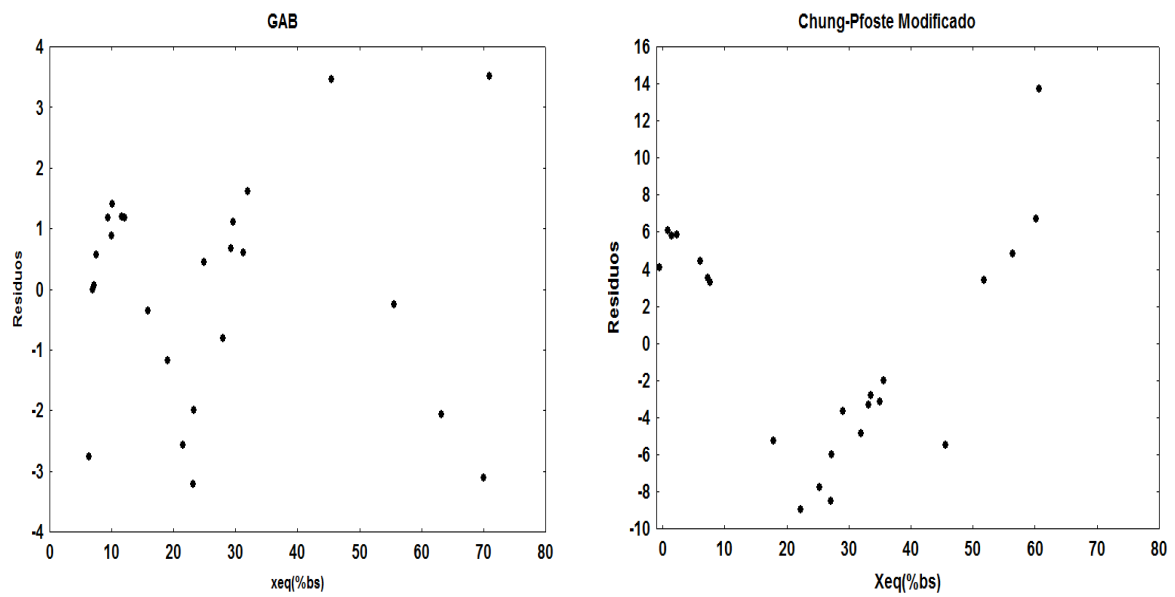
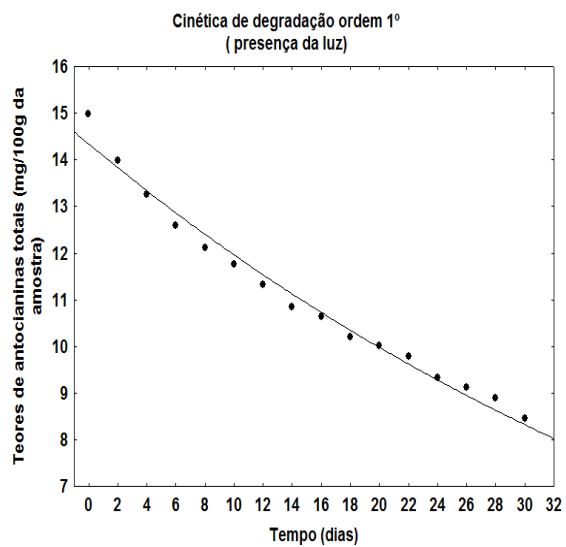
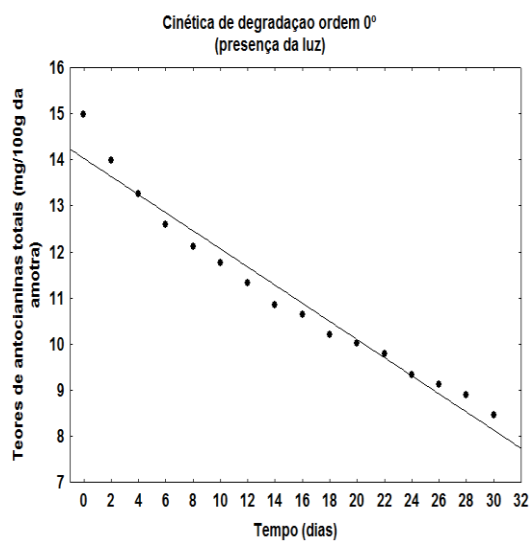
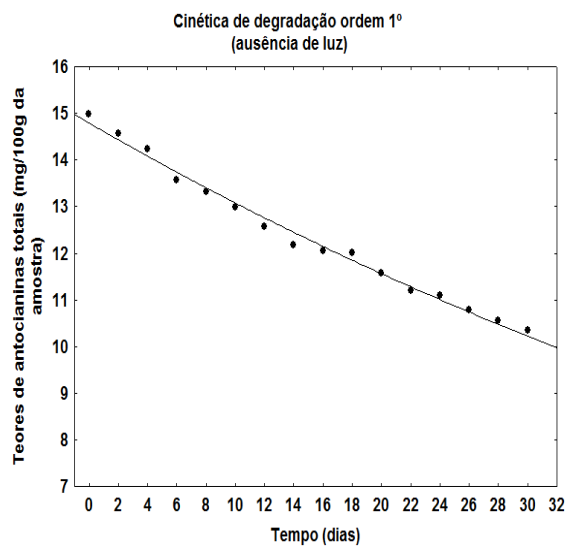
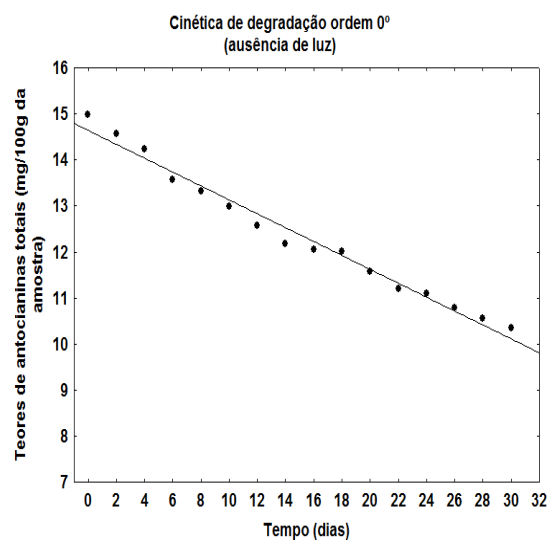


Figura F6. Distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessorção do corante de açaí, na temperatura de 40°C

APÊNDICE G

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA ANTOCIANINA DO CORANTE EM PÓ DE AÇAÍ AO LONGO DA ARMAZENAGEM NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DA LUZ AJUSTADOS AOS MODELOS DE 0° E 1° ORDEM



APÊNDICE H

DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS PELO AJUSTE AOS MODELOS PARA A DEGRADAÇÃO DA ANTOCIANINA DO CORANTE EM PÓ DE AÇAÍ AO LONGO DA ARMAZENAGEM NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DA LUZ AJUSTADOS AOS MODELOS DE 0º, 1º E 2º ORDEM

