



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“SECAGEM CONVECTIVA DE FOLHAS VISANDO A
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS VIA
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA”**

Nicholas Islongo Canabarro

São Carlos - SP

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“Secagem convectiva de folhas visando a obtenção de
compostos bioativos via extração supercrítica”**

Nicholas Islongo Canabarro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para o Título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Maria do Carmo Ferreira

Co-orientador: Marcio Antônio Mazutti

São Carlos - SP

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Nicholas Islongo Canabarro, realizada em 11/04/2019:

Prof. Dra. Maria do Carmo Ferreira
UFSCar

Prof. Dr. Marcio Antonio Mazutti
UFSM

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
UNIPAMPA

Profa. Dra. Priscilla Carvalho Veggi
UNIFESP

Prof.-Dr. José Teixeira Freire
UFSCar

Prof. Dr. Fabio Bentes Freire
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Marcio Antonio Mazutti, André Ricardo Felkl de Almeida e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dra. Maria do Carmo Ferreira

Dedico este trabalho aos meus avós maternos,
Anselmo Slongo (*In memoriam*) e
Eva Simioni Slongo, por tudo que significam para mim.

“Quase todos os homens são capazes de suportar adversidades, mas se quiser pôr à prova o caráter de um homem, dê-lhe poder.”

(Abraham Lincoln)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde e por me guiar durante todos os percursos sinuosos da vida, me proporcionando a oportunidade de mais uma conquista.

Aos meus pais, Helton da Costa Canabarro e Mara Beatriz Islongo Canabarro pelo amor, confiança, apoio e dedicação durante esses 30 anos de vida. Com certeza a família é a base de tudo e sou grato pela família estruturada que tenho.

À minha irmã, Mariana Islongo Canabarro, pela amizade e companheirismo ao longo dos 25 anos de vida, dividindo momentos de alegria e tristeza. Com certeza sem tua chegada não seríamos a mesma família.

Aos meus avós maternos, Ancelmo Slongo (*In memmorian*) e Eva Simioni Slongo, meus segundos pais durante uma das fases mais importantes da minha vida. Com vocês aprendi o verdadeiro significado de humildade e solidariedade.

Aos meus tios, Sônia Maria Slongo e Luciano Slongo, pelo carinho, dedicação e preocupação comigo.

À minha eterna parceira, Chayene Gonçalves Anchieta, pelo amor e dedicação comigo. Tu és a inspiração que preciso para levantar todos os dias e ir à luta. Juntos somos mais fortes.

À minha orientadora, Maria do Carmo Ferreira, pela amizade e pelos ensinamentos ao longo desses quatro anos, onde evolui muito como pessoa e pesquisador.

Ao meu co-orientador e amigo, Marcio Antonio Mazutti, que desde 2013 vem contribuindo com a minha formação e que deixou as portas do DEQ-UFSM sempre abertas para a realização de parte desta tese.

Ao Professor José Teixeira Freire, não só pelas inúmeras contribuições desde o início deste trabalho, mas por ser um exemplo para todos os pesquisadores da área de sistemas particulados no Brasil e no mundo. Com certeza é uma grande honra ter alguém neste nível por perto.

Aos Professores Fábio Bentes Freire e Rodrigo Béttega, pela participação em bancas e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Thiago Faggion Pádua e Gustavo Dias Maia, por toda a ajuda com a implementação da aquisição de dados no secador de esteira e na obtenção/interpretação dos dados de isotermas de sorção.

Ao Professor André Felkl de Almeida, pelo aceite em participar da banca de defesa e também por todos os ensinamentos e puxões de orelha durante o período da graduação na Unipampa.

À Professora Priscila Veggi, pelo aceite em participar da banca de defesa.

Aos técnicos Edilson Milaré, Oscar da Silva e Rômulo, por todo o suporte técnico que foi essencial no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos da UFSM Mariana Bassaco e Gustavo Ugalde, por toda a ajuda durante o desenvolvimento desta tese.

Aos amigos que a UFSM me deu, Flávio Mayer, Paulo Salbego, Michel Brondani e Rodrigo Klaic, pelos churrascos, risadas, artigos e cervejas. Com certeza vocês foram fundamentais para meu crescimento pessoal e profissional.

À família do Centro de Secagem, Ronaldo, Júnia, João Pedro (Baiano), João Paulo, Amarílis, Luiz Daniel (Netcho), Guilherme (Guigol) e aos visitantes frequentes da copinha do CS, Alan e Ana Cláudia. Os amigos são uma extensão da nossa família e que bom que a minha família tem aumentado por cada lugar que passo. Vocês seguirão sempre e meus pensamentos e orações.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

| | |
|---|----|
| Capítulo 1 – INTRODUÇÃO..... | 1 |
| Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 Plantas aromáticas, medicinais e condimentares | 4 |
| 2.1.1 A espécie <i>Eugenia uniflora</i> L..... | 5 |
| 2.1.2 A espécie <i>Olea europaea</i> L. | 5 |
| 2.1.3 Anatomia foliar e transporte de água..... | 6 |
| 2.2.1.1 Encolhimento | 11 |
| 2.3 Secagem de folhas | 15 |
| 2.3.1 Aspectos gerais | 15 |
| 2.3.3.1 Secador de leito fixo | 21 |
| 2.3.3.2 Secadores do tipo esteira..... | 24 |
| 2.4 Obtenção de compostos bioativos via extração supercrítica | 29 |
| 2.4.1 Transferência de massa no processo de extração supercrítica | 32 |
| 2.4.2 Parâmetros de processo na ESC-CO ₂ de sólidos..... | 32 |
| 2.4.3 Equações de balanço de massa em extrator de leito fixo..... | 34 |
| 2.4.4 Curvas globais de extração (OECs)..... | 36 |
| 2.4.5 Modelagem matemática da cinética de ESC | 38 |
| Capítulo 3– SECAGEM | 43 |
| 3.1 Metodologia Experimental | 44 |
| 3.1.1 Caracterização..... | 44 |
| 3.1.1.1 Dimensões características e forma | 44 |
| 3.1.1.2 Massa específica..... | 46 |
| 3.1.1.3 Densidade <i>bulk</i> aerada (ρ_{bulk}) | 47 |
| 3.1.1.4 Umidade inicial | 47 |
| 3.1.1.5 Morfologia | 48 |
| 3.1.1.6 Isotermas de equilíbrio | 48 |
| 3.1.1.7 Análises térmicas | 51 |
| 3.1.2 Secagem | 51 |
| 3.1.2.1 Secagem em estufa de convecção forçada | 51 |
| 3.1.2.2 Secador de esteira..... | 52 |
| - Avaliações preliminares..... | 54 |

| | |
|---|------------|
| - Secagem de folhas em secador de esteira | 56 |
| - Modelagem matemática..... | 58 |
| - Determinação dos coeficientes efetivos de transferência de calor e massa | 60 |
| 3.2.2.1 Secagem em estufa de convecção forçada | 74 |
| 3.2.2.2 Secagem em secador de esteira | 80 |
| -Testes preliminares | 80 |
| - Análise da secagem | 86 |
| Capítulo 4 – EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA | 101 |
| 4.1 Metodologia Experimental..... | 101 |
| - Influência das condições de extração no rendimento e composição dos extratos | 103 |
| 4.1.3 Extração por Soxhlet | 104 |
| 4.1.4 Caracterização dos extratos | 104 |
| 4.1.4.1 Concentração de compostos fenólicos totais | 105 |
| 4.1.4.2 Atividade antioxidante dos extratos | 106 |
| 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 107 |
| 4.2 Resultados experimentais..... | 107 |
| 4.2.1 Análise do Processo de Extração Supercrítica das Folhas de Pitangueira | 108 |
| (i) Curvas de cinética de extração e modelagem matemática | 112 |
| (ii) Modelagem matemática e parâmetros cinéticos | 118 |
| 4.2.3 Composição química dos extratos | 121 |
| 4.3 Influência das Condições de Secagem em Esteira nos Extratos Supercríticos das Folhas de Pitangueira e Oliveira | 125 |
| 4.3.1 Extratos de folhas de pitangueira | 125 |
| 4.3.1.1 Rendimento, atividade antioxidante, teor de fenólicos totais..... | 126 |
| 4.3.1.2 Composição | 129 |
| 4.3.2 – Extratos de folhas de oliveira..... | 131 |
| 4.3.2.1 Rendimento, atividade antioxidante, teor de fenólicos totais..... | 131 |
| 4.3.2.2 Composição | 135 |
| Capítulo 5 - CONCLUSÕES | 137 |
| Capítulo 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 140 |
| Referências | 141 |
| ANEXO A | 148 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Anatomia Foliar. | 7 |
| Figura 2 - Modelo de estrutura para o tecido foliar proposto por ROCKWEEL, HOLBROOK e STROOK (2014). A) Epiderme superior; B) Tecido Esponjoso; C) Parênquima Paliçádico; D) Epiderme inferior. | 9 |
| Figura 3 - Analogia com resistências elétricas usada para descrever as resistências dos tecidos foliares no transporte de água. | 10 |
| Figura 4 - Enrolamento das folhas de <i>Aquilaria malaccensis</i> ao longo do processo de secagem convectiva ¹ | 12 |
| Figura 5 – Análise termogravimétrica (A) e análise de calorimetria diferencial de varredura (B) das folhas de bananeira na sua forma in natura e seca. | 13 |
| Figura 6 - Esquema de um secador tipo esteira. | 25 |
| Figura 7 - Diagrama esquemático da esteira e elemento de volume adotado para aplicação dos balanços de massa e energia. | 26 |
| Figura 8 - Curva de umidade (A) e temperatura das folhas (B) em função da posição; Símbolos: dados experimentais; Linhas sólida e pontilhada: modelo. | 28 |
| Figura 9 - Extrator de leito fixo utilizado no processo de extração supercrítica. | 34 |
| Figura 10 - Curva de extração global típica. | 37 |
| Figura 11 - Esquema dos pontos onde foram aferidos a espessura das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B). | 45 |
| Figura 12 - Esquema do aparato experimental utilizado para a obtenção das isotermas de sorção. | 50 |
| Figura 13 - Secador de esteira utilizado na secagem de folhas de pitangueira e oliveira. | 53 |
| Figura 14 - Esquema da divisão da câmara de secagem para a realização de medidas de velocidade do ar de secagem. | 54 |
| Figura 15 Microscopias eletrônicas de varredura das folhas de pitangueira e oliveira. A) superfície adaxial das folhas de pitangueira, 500x. B) Superfície abaxial das folhas de pitangueira, 500x. C) Superfície adaxial das folhas de oliveira, 500x. D) Superfície abaxial das folhas de oliveira. | 62 |
| Figura 16 -Tricoma peltado observado na superfície adaxial de uma folha de oliveira, 2000x. | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 - Estômatos e tricomas estriados observados na superfície abaxial das folha de pitangueira, 5000x. | 64 |
| Figura 18 Análise termogravimétrica das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) sobre atmosfera inerte. | 66 |
| Figura 19 - Comportamento térmico das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) in natura através da técnica de calorimetria exploratória diferencial. | 68 |
| Figura 20 Calor específico das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) secas em função da temperatura. | 69 |
| Figura 21 Isotermas de desorção para as folhas de pitangueira (A) e oliveira (B). | 71 |
| Figura 22 - Cinéticas de secagem (A-B) e taxas de secagem (C-D) para as folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente, realizadas em estufa de convecção forçada. | 75 |
| Figura 23 - Enrolamento das folhas de pitangueira e oliveira ao término do processo de secagem em estufa de convecção forçada. | 78 |
| Figura 24 - Detalhe da análise termogravimétrica na faixa de temperatura referente a remoção de umidade. | 79 |
| Figura 25 - Superfície de resposta representando a velocidade do ar no secador de esteira em função das posições x e y. | 80 |
| Figura 26 - Calibração dos termopares do secador de esteira. | 81 |
| Figura 27 - Calibração da velocidade da esteira em relação a posição do potenciômetro. | 82 |
| Figura 28 - Superfície de contorno da umidade de descarga em função da temperatura de secagem e do tempo de residência no secador de esteira. | 85 |
| Figura 29 - Adimensional de umidade em função do tempo para secagem de folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) ($U=1,0 \text{ m.s}^{-1}$). | 86 |
| Figura 30 - Imagens da célula de secagem obtidas durante a secagem em secador de esteira para as folhas de pitangueira (A-C) e oliveira (D-F). $T_g=60^\circ\text{C}$; $U=1,0 \text{ m.s}^{-1}$ | 88 |
| Figura 31 - Imagem da superfície abaxial das folhas de pitangueira (A-C) e oliveira (B-D) após processo de secagem na temperatura de 50°C (A-B) e 70°C (C-D), 2000x. | 90 |
| Figura 32 - Umidade de descarga das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) preditas pelo modelo de duas fases em função dos valores observados experimentalmente. | 95 |
| Figura 33 - Temperatura das folhas ao longo do comprimento do secador de esteira nas temperaturas de 50°C , 60°C e 70°C . (A) Pitangueira; (B) Oliveira. Símbolos: Dados experimentais; Linha: Modelo. | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figura 34 - Valores previstos pelo modelo e observados experimentalmente da temperatura das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B)..... | 99 |
| Figura 35 - Diagrama esquemático da unidade experimental de extração supercrítica. | 102 |
| Figura 36 - Microestruturas das folhas de pitangueira antes (A) e depois (B-D*) do processo de extração supercrítica. | 110 |
| Figura 37 - Curvas cinéticas de extratos obtidos a partir de folhas de pitangueira via extração supercrítica: dados experimentais e ajustes dos modelos spline e Sovová para todas as condições investigadas. | 113 |
| Figura 38 – Curva de calibração para determinação da concentração de DPPH: folhas de pitangueira (A) e oliveira (B). | 149 |
| Figura 39 - Curvas de absorvância em função da concentração de DPPH remanescente nos extratos para as condições de secagem empregadas para as folhas de pitangueira (A-C) e oliveira (D-F)..... | 150 |
| Figura 40 -Curva padrão de ácido gálico. | 154 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Trabalhos que investigam a influência do processo de secagem no teor de óleo essencial..... | 16 |
| Tabela 2 – Equações empíricas para cinética de secagem em camada fina. | 22 |
| Tabela 3 - Trabalhos sobre secagem de folhas utilizando secador de esteira..... | 25 |
| Tabela 4 - Valores característicos de algumas propriedades físicas dos fluidos supercríticos (FSC), gases e líquidos. | 30 |
| Tabela 5 - Trabalhos envolvendo obtenção de extratos de folhas via extração supercrítica. ... | 31 |
| Tabela 6 - Principais parâmetros que influenciam a ESC-CO ₂ de sólidos. | 32 |
| Tabela 7 - Valores de umidade relativa do ar relacionados à concentração de ácido sulfúrico em soluções aquosas nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. | 49 |
| Tabela 8 - Matriz de fatores do delineamento Plackett & Burman. | 56 |
| Tabela 9 - Condições de operação para a secagem de folhas de pitangueira e oliveira ($u_c=1,6 \times 10^{-4}$ m.s ⁻¹)..... | 58 |
| Tabela 10 - Coeficientes para determinação das propriedades do ar (HOLMAN, 1983). | 59 |
| Tabela 11 - Dimensões características e propriedades físicas das folhas de pitangueira e oliveira in natura. | 61 |
| Tabela 12 - Composição química superficial das folhas de pitangueira e oliveira através da técnica de EDS..... | 65 |
| Tabela 13 -Valores de umidade de equilíbrio das folhas de pitangueira e oliveira durante a desorção de umidade em função de T e UR..... | 70 |
| Tabela 14 - Valores dos coeficientes da equação de Oswin modificado e GAB obtidos a partir dos dados experimentais..... | 73 |
| Tabela 15 - Matriz de fatores do delineamento Plackett & Burman (PB8) e valores da umidade de descarga no secador de esteira. | 83 |
| Tabela 16 - Efeitos das variáveis independentes do planejamento de experimentos na umidade de descarga das folhas de pitangueira ($R^2=0,88292$)..... | 84 |
| Tabela 17 - Umidade de descarga das folhas de pitangueira e oliveira secas a diferentes temperaturas e tempos de residência. ($U=1,0$ m.s ⁻¹)..... | 91 |
| Tabela 18 - Energia térmica fornecida na secagem das folhas em função da temperatura de secagem e do tempo de residência no secador. | 92 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 19 - Valores do coeficiente efetivo de transferência de massa utilizado na resolução do modelo de duas fases e parâmetros estatísticos para avaliação do ajuste..... | 94 |
| Tabela 20 - Valores do coeficiente efetivo de transferência de calor e os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar o ajuste do modelo aplicado para ambas as folhas..... | 99 |
| Tabela 21 - Planejamento fatorial com variáveis codificadas para extração supercrítica. | 103 |
| Tabela 22 - Rendimento dos extratos, atividade antioxidante e teor de fenólicos totais dos extratos supercríticos de folhas de pitangueira obtidos em diferentes condições de temperatura e pressão. | 108 |
| Tabela 23 - Efeitos da pressão e temperatura de extração nos rendimentos de extração utilizando CO ₂ supercrítico. | 111 |
| Tabela 24 - - Parâmetros cinéticos ajustados pelo modelo Spline..... | 118 |
| Tabela 25 – Parâmetros do modelo Sovová para as diferentes condições de extração com CO ₂ supercrítico. | 120 |
| Tabela 26 - Composição química dos extratos das folhas de pitangueira in-natura obtidos por extração Soxhlet. | 122 |
| Tabela 27 - Principais compostos encontrados nos extratos de <i>Eugenia uniflora</i> L após extração com CO ₂ supercrítico em diferentes temperaturas e pressões de extração..... | 123 |
| Tabela 28 - Influência da secagem no rendimento dos extratos das folhas de pitangueira obtidos via extração supercrítica. | 126 |
| Tabela 29 – Efeito da temperatura e do tempo de residência na concentração de compostos fenólicos e na atividade antioxidante dos extratos das folhas de pitangueira. | 127 |
| Tabela 30 -Composição química dos extratos de folhas de pitangueira secas em um secador de esteira nas temperaturas de 50, 60 e 70°C..... | 129 |
| Tabela 31 Composição química dos extratos das folhas de oliveira in-natura obtidos por extração Soxhlet. | 131 |
| Tabela 32 - Influência da secagem no rendimento dos extratos das folhas de oliveira obtidos via extração supercrítica. | 132 |
| Tabela 33 – Efeito da temperatura e do tempo de residência na concentração de compostos fenólicos e na atividade antioxidante dos extratos das folhas de oliveira. | 134 |
| Tabela 34 - Composição química dos extratos de folhas de oliveira secas em secador de esteira nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. | 135 |
| Tabela 35 - Concentrações das soluções de DPPH para montagem da curva de calibração. | 148 |

Tabela 36 - Concentrações das soluções de ácido gálico para montagem da curva de calibração.
..... 153

NOMENCLATURA

| | | |
|---------------|---|------------------------------------|
| R_e | Rendimento | (-) |
| CER | Extração à taxa constante | (-) |
| FER | Extração à taxa decrescente | (-) |
| DC | Extração controlada por difusão | (-) |
| X | Razão mássica de soluto na fase sólida | (M.M ⁻¹) |
| Y | Razão mássica de soluto na fase fluida | (M.M ⁻¹) |
| u_i | Velocidade intersticial do solvente | (L.t ⁻¹) |
| ρ_{CO_2} | Massa específica do dióxido de carbono | (M.L ⁻³) |
| ρ_s | Massa específica do sólido | (M.L ⁻³) |
| z | Direção do escoamento | (L) |
| J(X, Y) | Termo de transferência entre fases | (t ⁻¹) |
| ε | Porosidade | (-) |
| D_{aY} | Coefficiente de dispersão na fase fluida | (L ² .t ⁻¹) |
| D_{aX} | Coefficiente de difusão na fase sólida | (L ² .t ⁻¹) |
| m_{EXT} | Massa de extrato | (M) |
| m_{lim} | Massa recuperada em tempo tendendo ao infinito | (M) |
| b | Parâmetro empírico | (-) |
| b_0 | Parâmetro empírico | (-) |
| b_1 | Parâmetro empírico | (-) |
| b_3 | Parâmetro empírico | (-) |
| t_{CER} | Tempo de extração no tempo CER | (t) |
| t_{FER} | Tempo de extração no tempo FER | (t) |
| F_s | Massa de sólido alimentada | (M) |
| X_0 | Razão mássica inicial do extrato na matriz sólida | (M.M ⁻¹) |
| D_{eff} | Coefficiente efetivo de difusão | (L ² .t ⁻¹) |
| R | Raio da partícula | (L) |
| x_k | Razão mássica de soluto no interior das células não quebradas | (M.M ⁻¹) |
| k_{fa} | Coefficiente de transferência de massa na fase fluida | (t ⁻¹) |
| k_{sa} | Coefficiente de transferência de massa na fase sólida | (t ⁻¹) |

| | | |
|-----------|---|--------------|
| m_f | Vazão mássica de solvente | $(M.t^{-1})$ |
| Y_s | Solubilidade do soluto no solvente supercrítico | $(M.M^{-1})$ |
| r | Fração do extrato facilmente acessada | $(-)$ |
| m_s | Massa de sólido | (M) |
| F | Função objetivo | $(-)$ |
| m_0 | Massa inicial de folhas | (M) |
| S/F | Razão de solvente e material alimentados | $(M.M^{-1})$ |
| R_{CER} | Rendimento de extração no período CER | $(M.M^{-1})$ |
| M_{CER} | Taxa de transferência de massa no período CER | $(M.t^{-1})$ |
| Y_{CER} | Solubilidade do soluto no período CER | $(M.M^{-1})$ |
| R_{FER} | Rendimento de extração no período CER | $(M.M^{-1})$ |
| M_{FER} | Taxa de transferência de massa no período CER | $(M.t^{-1})$ |
| Y_{FER} | Solubilidade do soluto no período CER | $(M.M^{-1})$ |

RESUMO

Neste trabalho, uma investigação via experimentação e modelagem matemática foi realizada com intenção de avaliar o processo de secagem de folhas de pitangueira (*Euenia uniflora* L.) e oliveira (*Olea europaea* L.) em um secador de esteira, visando a obtenção de extratos através do processo de extração supercrítica com dióxido de carbono. Uma caracterização completa de ambas as folhas quanto a suas propriedades físicas, como dimensões características, massa específica, teor de umidade inicial, umidade de equilíbrio e morfologia superficial foi realizada. Os resultados indicaram que as folhas possuem características físicas distintas, com áreas superficiais de 24 ± 1 e 8 ± 1 cm² para as folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente. Em relação à morfologia, as folhas de pitangueira apresentam tricomas estriados enquanto as folhas de oliveira possuem tricomas peltados. Os ensaios de secagem foram realizados nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, utilizando uma estufa de convecção forçada e um secador de esteira em escala piloto. Na secagem em estufa constatou-se que a temperatura possui influência significativa na secagem das folhas e que os mecanismos internos de transferência de massa controlam o processo de secagem. Além disso, as diferenças morfológicas das folhas impõem diferentes resistências à transferência de massa ao longo do processo de secagem e as folhas de oliveira possuem enrolamento mais acentuado que as folhas de pitangueira. Na secagem em esteira, em todas as condições impostas foram obtidas folhas com umidade de descarga dentro da faixa considerada ideal para o processo de extração supercrítica (7 a 18% b.u.). O comportamento da cinética de secagem foi similar à estufa e os tricomas peltados presentes nas folhas de oliveira contribuem para o aumento da resistência à transferência de massa em comparação às folhas de pitangueira. O modelo de duas fases previu com acurácia as umidades de descarga e a temperatura das folhas durante a secagem no secador de esteira. Nos ensaios de extração supercrítica, estudos preliminares mostraram que a condição de 80°C e 250 bar é a condição mais adequada para a obtenção dos extratos supercríticos das folhas de pitangueira, apresentando maiores rendimentos e maiores taxas de extração. Os modelos de Sovová (1994) e Spline forneceram boas estimativas das curvas cinéticas de extração em todas as condições investigadas. A secagem apresentou influência significativa nos rendimentos de extração, bem como na concentração de compostos fenólicos e nos valores de atividade antioxidante para ambas as folhas. No caso das folhas de pitangueira, a condição determinada como mais adequada foi a secagem realizada a 60°C e 60 minutos, uma vez que

maiores rendimentos, concentrações de compostos fenólicos e valores de atividade antioxidante foram obtidos. Além disso, nessa condição também foi atingida o menor gasto energético para a remoção de umidade. No caso das folhas de oliveira, a melhor condição de secagem foi a 50°C e 180 minutos para o rendimento de extração e, 60°C e 120 minutos para a concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante, mostrando que as condições de secagem são relevantes na extração de compostos bioativos via extração supercrítica.

ABSTRACT

In this work, an investigation through experimentation and mathematical modeling was carried out with the intention of evaluating the drying process of pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) and olive tree (*Olea europaea* L.) leaves in a conveyor belt drier, aiming the extraction of extracts by the supercritical carbon dioxide extraction. A complete characterization of both leaves as to their physical properties, such as characteristic dimensions, specific mass, initial moisture content, equilibrium moisture and surface morphology was performed. The results indicated that the leaves had distinct physical characteristics, with surface areas of 24 ± 1 and 8 ± 1 cm² for pitangueira and olive leaves, respectively. In relation to the morphology, the leaves of pitangueira present striated trichomes while the olive leaves have peltate trichomes. Drying tests were performed at temperatures of 50, 60 and 70 ° C using a forced convection oven and a pilot scale dryer. In the oven drying it was observed that the temperature has a significant influence on the drying of the leaves and that the internal mass transfer mechanisms control the drying process. In addition, the morphological differences of the leaves impose different resistance to the mass transfer during the drying process and the olive leaves have a more pronounced rolling than the pitangueira leaves. In the drying on the conveyor belt, in all the conditions imposed, leaves with discharge humidity were obtained within the range considered ideal for the supercritical extraction process (7 to 18% b.u.). The behavior of the drying kinetics was similar to that of the oven, and the peltate trichomes present in the olive leaves contribute to the increase of resistance to mass transfer in comparison to the leaves of pitangueira. The two-phase model accurately predicted the discharge moisture and temperature of the leaves during drying in the conveyor belt dryer. In the supercritical extraction tests, preliminary studies showed that the condition of 80 ° C and 250 bar is the most adequate condition to obtain the supercritical extracts of the pitanga leaves, presenting higher yields and higher extraction rates. The models of Sovová (1994) and Spline provided good agreements with the experimental data of the overall extraction curves in all conditions investigated. Drying had a significant influence on the extraction yields, as well as on the concentration of phenolic compounds and on the values of antioxidant activity for both leaves. In the case of the pitangueira leaves, the condition determined as the most appropriate was the drying done at 60 ° C and 60 minutes, since higher yields, phenolic compound concentrations and antioxidant activity values were obtained. In addition, in this condition also the lowest energy expenditure

for the removal of moisture was reached. In the case of olive leaves, the best drying condition was 50 ° C and 180 minutes for the extraction yield and 60 ° C and 120 minutes for the concentration of phenolic compounds and antioxidant activity, showing that the drying conditions are very important in extraction of bioactive compounds via supercritical dioxide carbon extraction.

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

A riqueza da diversidade vegetal brasileira credencia o país a ser um dos grandes produtores e exportadores de plantas aromáticas e medicinais no mundo. Muitas dessas espécies, além de utilizadas como condimentos na alimentação, apresentam propriedades terapêuticas que as qualificam como matéria-prima na produção de medicamentos, chamados de fitoterápicos (BATALHA et al., 2003). Devido a sua biodiversidade, nos dias de hoje os fitoterápicos e as plantas medicinais são as classes de produtos que possuem maior potencial de crescimento no Brasil. As vendas têm crescido de 10 a 15% ao ano, porém ainda com participação de 2%, em média, no mercado de medicamentos (ANVISA, 2015).

Geralmente, sugere-se que o consumo de folhas aromáticas e medicinais seja realizado na sua forma *in natura*, pois assim assegura-se uma ação mais eficaz de seus princípios ativos. Todavia, a obtenção de folhas frescas para o consumo imediato nem sempre é viável, uma vez que problemas sazonais, climáticos e logísticos inviabilizam o consumo. Logo após a colheita as folhas apresentam alta umidade em sua composição química, fazendo com que o material fique suscetível ao ataque de microrganismos e sofra a degradação bioquímica através da ação enzimática. Este tipo de ataque reflete um grande problema encontrado quando se trabalha com materiais biológicos, a impossibilidade para o consumo humano. A secagem surge como uma alternativa para a redução da umidade das folhas, reduzindo o volume final para transporte e aumentando a vida de prateleira das mesmas, por exemplo. Entretanto, as folhas são sensíveis ao processo de secagem e podem sofrer perdas significativas de seus princípios ativos quando submetidas a processos de secagem não adequados (MELO et al., 2004). Desta forma, a aplicação de uma metodologia padrão para o processo de secagem de folhas pode ser útil para melhorar a qualidade da matéria-prima, resultando em um produto final com boa aceitação do mercado consumidor, ou seja, com aspectos os mais próximos possíveis da sua forma *in natura* (CORRÊA, 2002).

Na literatura existem inúmeros trabalhos que abordam a secagem de folhas visando a obtenção de compostos bioativos (ARGYROPOULOS; MÜLLERA, 2011; ASEKUN; GRIERSON; AFOLAYAN, 2006; DAHAK et al., 2014; DÍAZ; PÉREZ-COELLO; CABEZUDO, 2002; RAHIMMALEK; GOLI, 2013; SÁROSI et al., 2013; SHIVANNA; SUBBAN, 2014). Entretanto, as folhas possuem características distintas, principalmente em relação a diferentes espécies, onde cada espécie possui peculiaridades que envolvem desde o

clima de onde se encontram até a composição do solo no qual foram cultivadas. Dentre as diferenças, destacam-se a variabilidade biológica, a composição química, o tamanho, a forma, a textura e a rugosidade (BATALHA et al., 2003). Desta forma, as folhas de diferentes espécies podem ter comportamentos distintos quando submetidas ao processo de secagem convectiva, o que pode ser determinante na condução do processo e na escolha do secador a ser utilizado (LIMA, 2013).

Devido ao fato de envolver equipamentos relativamente simples que impõem um baixo custo de instalação e manutenção, a secagem convectiva é o método mais comum aplicado para a redução do conteúdo de umidade de frutas, vegetais e plantas medicinais e aromáticas (KATSUBE et al., 2009; KAYA; AYDIN, 2009; LIMA-CORRÊA et al., 2017; SAGRIN; CHONG, 2013). Entretanto, o contato com o ar quente e o tempo de exposição ao ar de secagem colaboram para a degradação de compostos de interesse presentes nos seus extratos (GOULA; THYMIATIS; KADERIDES, 2016). É comum a realização da secagem de folhas em leito fixo (LIMA, 2013), o que leva a inúmeras dificuldades na condução do processo como a criação de caminhos preferenciais e a heterogeneidade das folhas ao término da secagem. Dentre as muitas configurações de secadores utilizados está a esteira transportadora, que já foi utilizada para a secagem de folhas de chá mate em trabalhos realizados por KOOP et al. (2014), JENSEN et al. (2010) e SCHMALKO et al. (2007). O secador de esteira é um equipamento industrialmente utilizado e que permite a realização da secagem de forma contínua, variando-se a temperatura e velocidade do ar de secagem e o tempo de residência do material no secador, através da modificação da velocidade de deslocamento da esteira. Assim, através do ajuste do tempo de residência, da temperatura e velocidade do ar, é possível obter diferentes umidades de descarga, adequando-se facilmente às especificações e necessidades dos processos.

A realização de um processo de secagem convectiva adequado é uma etapa de pré-tratamento importante no processo de extração de compostos bioativos, uma vez que a transferência de massa do soluto na fase sólida é afetada pela umidade do sólido. (MOUAHID et al., 2016; CASAS et al., 2009). A obtenção de compostos de interesse através de técnicas de extração vem sendo realizada por muitas décadas. Entretanto, o aumento da preocupação do mercado consumidor com questões ambientais e de saúde humana tem motivado a procura por tecnologias verdes, tentando reduzir o uso de solventes orgânicos que se tornaram uma grande preocupação ambiental. A utilização da extração com fluidos supercríticos surge como uma alternativa interessante frente aos processos que utilizam solventes orgânicos, onde o dióxido de carbono é amplamente empregado, pois possui baixo custo e encontra-se em abundância no

meio ambiente. A extração supercrítica também evita a etapa de purificação que geralmente é realizada nos processos tradicionais que utilizam solventes orgânicos ou vapor (BRUNER, 1994). A umidade da amostra é uma preocupação no processo de extração supercrítica, pois dependendo da quantidade de água presente na matriz vegetal a extração perde eficiência, levando a diminuição do rendimento do processo (NAGY; SIMÁNDI, 2008). Outros aspectos que influenciam diretamente a extração supercrítica (ESC) são o formato e tamanho das partículas, a altura do leito, a vazão de solvente e o pré-tratamento no qual os materiais são submetidos (como, por exemplo, a secagem) (CASAS et al., 2005). A utilização de ferramentas matemáticas para a avaliação de alguns dos problemas listados acima é uma etapa crucial quando se almeja o aumento de escala. A modelagem matemática do processo de extração é uma etapa que auxilia na otimização do processo, uma vez que permite a estimação de parâmetros de processo que estão diretamente ligados ao comportamento do material e do solvente ao longo da extração.

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a secagem de folhas visando a obtenção de extratos supercríticos que preservem os principais compostos bioativos presentes nos mesmos. Para isso duas espécies foram escolhidas como objeto de estudo, as folhas de *Eugenia uniflora* (Pitangueira), espécie nativa do Brasil, e as folhas de *Olea europaea* (Oliveira), espécie nativa dos países mediterrâneos. A escolha de ambas as espécies tem o intuito de avaliar a secagem de folhas com características morfológicas e composições distintas. Para atender ao objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram cumpridos: (i) caracterização detalhada das propriedades físico-químicas e composição das folhas; (ii) avaliação prévia da secagem das duas espécies em estufa de convecção forçada, onde é feita uma avaliação preliminar da cinética de secagem; (iii) avaliação da secagem das duas espécies em secador de esteira em escala piloto e modelagem do processo de secagem no secador de esteira através de modelos propostos na literatura; (iv) investigação das condições mais adequadas para realizar a extração supercrítica de compostos bioativos de ambas as espécies; (v) modelagem matemática do processo de extração supercrítica utilizando modelos da literatura e (vi) avaliação da influência da secagem no rendimento, concentração de compostos fenólicos, atividade antioxidante e composição de ambos os extratos supercríticos.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plantas aromáticas, medicinais e condimentares

O uso de plantas medicinais e condimentares vem desde os tempos antigos, onde são utilizadas na medicina popular, na culinária tradicional e também em pesquisas de desenvolvimento de novos produtos na área farmacêutica. Devido a suas características organolépticas, medicinais e terapêuticas, é crucial a manutenção dos compostos bioativos oriundos destas plantas. (GUARRERA; SAVO, 2013)

As plantas medicinais podem ser definidas como aquelas que possuem atividade biológica com um ou mais princípios ativos adequados para o uso da população humana, os quais são obtidos e elaborados empregando-se exclusivamente matérias-primas ativas vegetais (ANVISA, 2015). Nas últimas décadas, a procura por produtos naturais tem envolvido não só os naturalistas, mas também pesquisadores e todos aqueles que procuram investigar e divulgar os benefícios desses produtos. Esses, a cada dia, apresentam um maior emprego, sendo utilizados na alimentação, na indústria farmacêutica, na agroquímica, entre outros. Na alimentação, as ervas condimentares e aromáticas atuam realçando o sabor dos alimentos e ativando a ação das glândulas salivares, que iniciam o processo digestivo. Além disso, cada tipo de planta tem em sua composição substâncias diferentes, de forma que agem no organismo mesmo quando a planta é usada apenas como tempero (CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO., 2011).

Segundo a ANVISA, com a sanção do novo marco legal da biodiversidade no Brasil, serão investidos mais de 332 milhões de reais em pesquisa e desenvolvimento de medicamentos fitoterápicos até 2016. A mudança dará suporte jurídico para a fabricação de drogas desenvolvidas a partir de plantas medicinais no Brasil além de agilizar no processo de liberação das mesmas. (ABIFISA, 2015)

O Brasil é o país que detém a maior parcela da biodiversidade vegetal, em torno de 15 a 20% do total mundial, com destaque para as plantas superiores, que correspondem à aproximadamente 24% da biodiversidade. Entre os elementos que compõem a biodiversidade, as plantas são a matéria-prima para a fabricação de fitoterápicos e outros medicamentos. Além de seu uso como substrato para a fabricação de medicamentos, as plantas são também utilizadas

como remédios caseiros e comunitários em práticas populares e tradicionais baseadas em conhecimentos acumulados e passados de geração a geração sobre o manejo e uso de plantas aromáticas e medicinais. Embora o nosso país possua a maior diversidade vegetal do mundo, com cerca de 60.000 espécies vegetais superiores catalogadas (PRANCE, 1977), apenas 8% foram estudadas para pesquisas de compostos bioativos e 1.100 espécies foram avaliadas em suas propriedades medicinais (GUERRA et al., 2001).

2.1.1 A espécie *Eugenia uniflora* L.

A pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) é uma planta nativa do Brasil e pertencente à família botânica *Myrtaceae*. Embora também seja encontrado na Argentina e no Uruguai, estima-se que o país seja o maior produtor mundial (BEZERRA et al., 2004). O valor nutricional da pitanga é relevante, uma vez que contém altas concentrações de cálcio, fósforo, provitamina A, vitamina C e compostos fenólicos (antocianinas e carotenóides), os quais são conhecidos por sua atividade antioxidante (MÉLO et al., 1999; SILVA, 2006; LOPES FILHO et al., 2008). As folhas e frutos de *Eugenia uniflora* L. têm sido amplamente utilizados na medicina popular brasileira na forma de infusões, com diversos efeitos tais como excitantes, aromáticos, antidisentéricos, anti-hipertensivos e antirreumáticos. O seu extrato alcoólico é utilizado para tratar bronquite, tosse, febres, ansiedade e verminose (AURICCHIO et al., 2007). O extrato hidro alcoólico das folhas diminuiu os níveis da enzima xantina oxidase, ligada ao início da gota e também apresenta características vaso-relaxante, antioxidante, antidiarréico, hipotrigliceridêmico, hipoglicêmico e propriedades antibacterianas (OGUNWANDE et al., 2005; AMORIM et al., 2009). O trabalho de OLIVEIRA et al. (2006) mostra que o fruto possui monoterpenos similares aos presentes nas folhas, cuja bioatividade tem sido cientificamente comprovada, explicando a similaridade dos efeitos observados em ambos os extratos.

2.1.2 A espécie *Olea europaea* L.

A oliveira (*Olea europaea* L.) é uma planta nativa dos países mediterrâneos, pertencente à família *Oleaceae*. O cultivo das oliveiras atinge mais de oito milhões de mudas no mundo inteiro, sendo que aproximadamente 98% dessas mudas está presente em países mediterrâneos (PERALBO-MOLINA; LUQUE DECASTRO, 2013). O uso da oliveira na

alimentação tem sido amplamente estudado, seus frutos (olivas) e óleo proveniente da prensagem a frio desses frutos são componentes importantes na dieta diária de inúmeras pessoas ao redor do mundo (PEREIRA et al., 2007). O cultivo das oliveiras e a extração do óleo das olivas gera anualmente uma quantidade substancial de produtos, mostrando a importância desta cultura para o mercado mundial. Entretanto, pouca atenção é dada aos resíduos oriundos da cultura das oliveiras como, por exemplo, suas folhas. Elas são um subproduto do cultivo das árvores e frutos, estão disponíveis durante o ano inteiro e são praticamente ignoradas ao longo do processo. De acordo com HERRERO et al. (2011), cerca de 25 kg de folhas e ramos são produzidos anualmente em cada árvore cultivada e uma grande quantidade destas folhas pode ser encontrada nas indústrias de beneficiamento de azeite de oliva. Esses subprodutos (folhas e ramos) correspondem a cerca de 10% do total do fruto utilizado na produção dos principais produtos, a azeitona e o azeite de oliva. No Rio Grande do Sul, por exemplo, entre 9000 e 15000 toneladas desses subprodutos foram gerados durante a etapa de poda no ano de 2014 (SEAPI/RS, 2015).

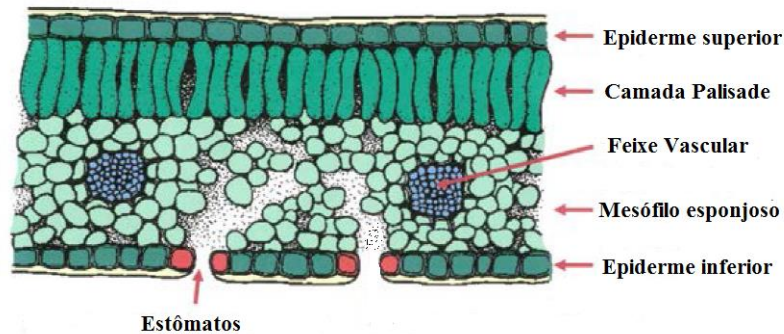
As folhas são consideradas uma importante fonte de compostos bioativos, que compõe seu óleo essencial e onde é encontrado o ácido oleanóico, um triterpeno pentacíclico com grande potencial farmacológico que corresponde aproximadamente a 50% em massa do óleo essencial das folhas. Dentre seus benefícios podem-se citar as propriedades anti-hipertensivas, anti-inflamatórias, antioxidantes, atividades de proteção cardiorrenal, regulação do balanço de fluido no organismo, aumento da taxa de filtração glomerular dos rins e excreção urinária com maiores concentrações de íons de sódio (Na^+) (AHN et al., 2017).

2.1.3 Anatomia foliar e transporte de água

Com intuito de entender o processo de transporte da umidade no interior das folhas de *Eugenia uniflora* L. e *Olea europaea* L., o conhecimento sobre a anatomia foliar é de suma importância. Portanto, nesta seção será apresentada uma breve descrição sobre a estrutura foliar que será útil para a análise do processo de secagem.

A folha, segundo relata WHITING et al. (1981), é a principal estrutura produzida por uma árvore e apresenta funções vitais para o desenvolvimento de uma planta. A Figura 1 apresenta a estrutura interna de uma folha com seus principais constituintes.

Figura 1 Anatomia Foliar.



Fonte: Colorado Master Gardner Program.

Com base na Figura 1, observa-se que a folha é estruturada em várias camadas, onde se destacam:

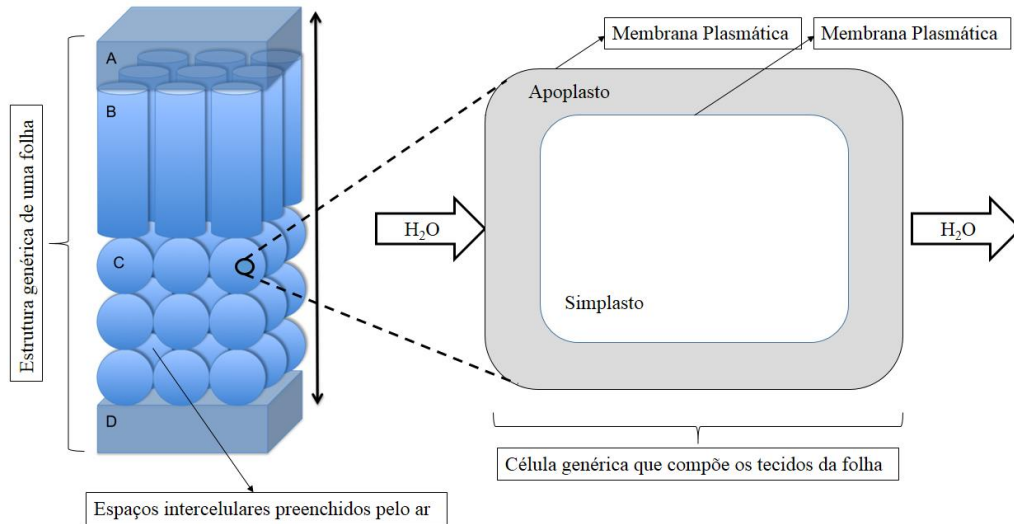
- **Epiderme:** camada externa de tecidos, revestida pela **cutícula**, uma camada de cera que impermeabiliza a face superior da folha, protegendo a epiderme de perdas de nutrientes e vapor d'água. A espessura da cutícula pode variar de acordo com a intensidade de luz que a planta recebe.
 - **Camada Palisade:** camada estreita de tecidos parênquima preenchida por cloroplastos utilizados na fotossíntese, na qual se encontram os **cloroplastos**, que são estruturas responsáveis por realizar a fotossíntese, utilizando a clorofila, uma substância que faz a captura da energia contida na luz solar e começa a transformação desta energia em açúcares.
 - **Feixe vascular:** normalmente conhecidos como as veias das folhas.
 - **Mesófilo esponjoso:** camada de tecidos do parênquima livremente disposta de modo a facilitar o movimento de oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água.
- Estômatos:** aberturas naturais localizadas na face inferior das folhas que permitem a troca de dióxido de carbono, oxigênio e vapor de água da planta com o meio ambiente. Nos estômatos encontram-se as **células guardas**, responsáveis pela abertura e fechamento dos estômatos.

Conforme apresentado na Figura 1, a estrutura das folhas é bastante complexa, envolvendo inúmeros constituintes tais como proteínas, vitaminas, enzimas e diferentes tipos de tecidos celulares. Geralmente, as células vegetais apresentam características peculiares tais

como a presença de plastídios, vacúolos e parede celular. Os plastídios são organelas encontradas nas células vegetais que desempenham várias funções, como por exemplo, a fotossíntese. Por sua vez, os vacúolos são estruturas celulares criadas pela própria célula, que ficam isoladas do restante do citoplasma e servem para armazenar substâncias tais como a água. A parede celular é uma estrutura que envolve as membranas celulares, fornecendo proteção as mesmas e dando suporte estrutural às células vegetais. O agregado dessas estruturas corrobora para a formação de um meio poroso tortuoso e elástico, por onde ocorre o escoamento de substâncias tais como a água. (MENEZES, SILVA, PINNA, 2003 – Livro anatomia foliar UFV)

Na literatura, alguns autores vêm tentando descrever o fluxo de umidade no interior das folhas (ROCKWELL; MICHELE HOLBROOK; STROOCK, 2014a, 2014b). No momento em que os estômatos abrem e trocam dióxido de carbono com a atmosfera, água deve escoar no interior das folhas para contrabalancear a perda de vapor que ocorre pela transpiração. A grande incerteza fica a respeito do escoamento da água na região externa ao xilema, ou seja, a região compreendida pelos tecidos vegetais apresentados na Figura 1. O escoamento de água nesta região pode ser realizado através do simplasto ou do apoplasto. Resumidamente, o simplasto compreende a região interna à membrana plasmática, onde a água escoar interiormente às células vegetais. Geralmente, esse transporte é realizado por via osmótica, onde a água e algumas substâncias escoam através de membranas seletivas conhecidas como aquaporinas. Por sua vez, o apoplasto compreende o conjunto dos compartimentos existentes na região externa à membrana plasmática, onde ocorre a difusão simples. Além disso, alguns autores destacam a falta de informações a respeito do estado da água no interior das folhas, que podem estar presentes na forma líquida, vapor e até mesmo uma mistura de ambas. Para tentar explicar o escoamento de água no interior das folhas, três mecanismos foram propostos: escoamento através do simplasto, escoamento através do protoplasto e o caminho difusivo do vapor através dos espaços de ar presentes externamente à membrana plasmática. O modelo de tecido foliar proposto por ROCKWELL, HOLBROOK e STROOCK (2014) é composto por protoplasto, paredes celulares e espaços de ar que envolvem as células. A Figura 2 apresenta um esquema genérico dos mecanismos propostos acima.

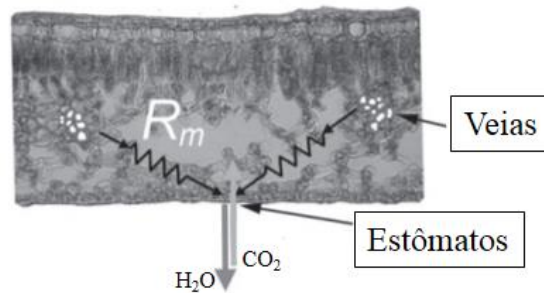
Figura 2 - Modelo de estrutura para o tecido foliar proposto por ROCKWELL, HOLBROOK e STROOCK (2014). A) Epiderme superior; B) Tecido Esponjoso; C) Parênquima Paliçádico; D) Epiderme inferior.



Fonte: Adaptado de ROCKWELL, HOLBROOK e STROOCK (2014).

Segundo os autores (ROCKWELL, HOLBROOK e STROOCK, 2014), água na forma líquida é transportada através do apoplasto e do simplasto e, por sua vez, vapor é transferido através dos espaços intercelulares preenchidos pelo ar e formados pela acomodação dos tecidos esponjoso e paliçádico. No trabalho realizado, os autores propõem uma modelagem matemática do transporte da água através de um processo de reidratação de uma folha que ilustra as dificuldades envolvidas para descrever os fluxos de umidade no interior da folha. De um modo geral, pode-se observar, a partir da anatomia foliar, que os diferentes tecidos e sistemas de vascularização oferecem resistências distintas à transferência de calor e massa. De acordo com ROCKWELL, HOLBROOK e STROOCK (2014b), muitos esforços vem sendo realizados para determinar a resistência de cada tecido no transporte de água no interior das folhas. Genericamente, BRODRIBB, FEILD e SACK (2010) utilizaram a analogia de resistências elétricas em uma tentativa de avaliar as resistências combinadas na transferência de água no interior das folhas, como apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Analogia com resistências elétricas usada para descrever as resistências dos tecidos foliares no transporte de água.



Fonte: Adaptado de BRODRIBB, FEILD e SACK (2010).

Os autores (BRODRIBB, FEILD e SACK, 2010) constataram que as maiores resistências associadas ao transporte de água no interior das folhas é a resistência induzida pelas veias (R_v) e a resistência imposta pelo tecido esponjoso (R_m). Portanto, segundo os autores, quanto maior a diferença entre os fluxos de água nas veias e no tecido esponjoso, maior será o fluxo de água no interior da folha. Porém, em processos de secagem convectiva de folhas os tecidos têm sua estrutura modificada pela remoção forçada da água e as resistências à transferência de água no interior destes materiais podem diferir das observadas nas condições de reidratação (SAGRIN; CHONG, 2013). De acordo com PRADO (2017), logo após a colheita as folhas entram em colapso celular e as estruturas dos tecidos apresentados na Figura 1 podem ser alteradas. As estruturas celulares estão diretamente ligadas à afinidade da água com a matriz vegetal, e influenciam o processo de secagem. Segundo CHEN (2008), quando um material biológico é submetido à secagem, o conhecimento de propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas é muito importante, uma vez que a secagem modifica tais propriedades ao longo do processo. Tal comportamento dificulta uma análise dos fenômenos de transporte associados ao processo de secagem em nível microscópico, uma vez que não é possível descrever com razoável confiabilidade como as diversas propriedades destes materiais são influenciadas pelo processo de secagem.

2.2 Propriedades físicas das folhas

A estrutura de um material biológico como as folhas depende das suas propriedades físicas, principalmente quando estes materiais são submetidos à secagem (KEEY, 1992). Dentre as propriedades físicas, as mecânicas e termoquímicas se destacam, uma vez que geralmente

são parâmetros de qualidade em diversas indústrias do setor alimentício que empregam a secagem como uma etapa do processo de produção de determinado produto. Um dos impactos da secagem está na mudança de tais propriedades, que pode ocasionar desde alterações de estrutura até mesmo a criação de novas estruturas no interior destes materiais (CHEN, 2008).

2.2.1 Propriedade mecânicas

As folhas compreendem uma mistura de sólidos, líquidos e gases, formando um tipo de sistema disperso. Quando uma etapa de secagem é realizada, as folhas têm sua umidade e composição de óleo essencial reduzidas, resultando em uma estrutura basicamente sólida com baixas concentrações de gases e líquidos no seu interior. As mudanças estruturais e a formação de novas microestruturas durante a secagem afetam o transporte de umidade (na forma líquida, vapor ou ambas) no interior das folhas, que, associadas à temperatura, provocam a deformação do material ao longo da secagem. Na medida em que o processo é conduzido há a ocorrência de regiões não uniformes de umidade e temperatura no interior do sólido, resultando em uma estrutura não uniforme das folhas ao término do processo e levando ao encolhimento das mesmas. Segundo KEEY (1992), os gradientes de umidade no interior do material levam ao encolhimento incontrollável, levando a produtos secos fortemente deformados e retorcidos como resultado de rupturas celulares e formações de fissuras. De acordo com CHEN (2008), a ruptura das paredes celulares pode ser um fator importante que contribui para a diminuir a resistência à transferência de umidade a partir do interior das folhas até sua superfície, resultando em taxas de secagem mais elevadas em condições específicas.

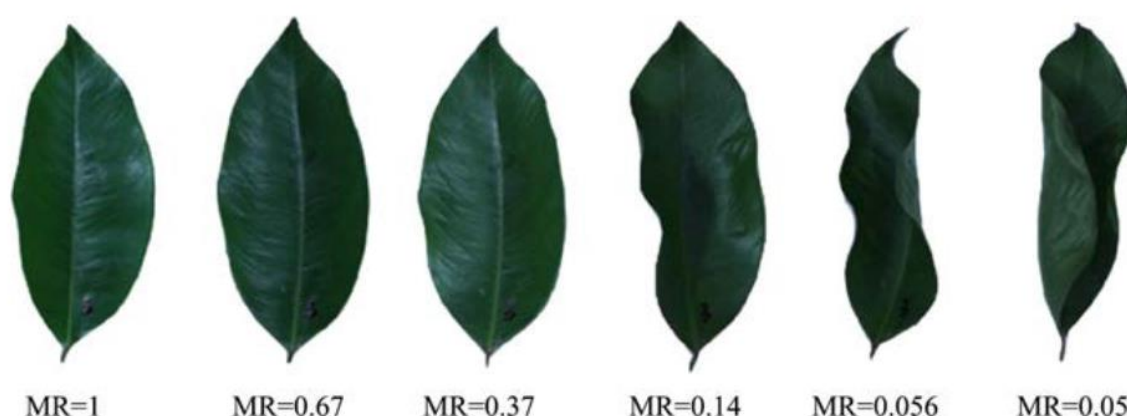
2.2.1.1 Encolhimento

O encolhimento é um fenômeno que ocorre quando materiais biológicos como as folhas são submetidos a secagem, através das deformações ocorridas durante o transporte de umidade (na fase líquida ou vapor, ou ambas) no interior do sólido (KEEY, 1992). Segundo CHEN (2008), o encolhimento é definido com a redução total do volume de todo material submetido à secagem. No caso da secagem de folhas, o encolhimento é responsável por induzir ao fenômeno de enrolamento, causado pelo estresse oriundo da ausência de umidade (O'TOOLE; CRUZ; SINGH, 1979).

No trabalho desenvolvido por LIU; GUO; WANG (2018) os autores investigaram a secagem convectiva e deformação causada pelo enrolamento em folhas de *Aquilaria*

malaccensis via procedimento experimental e modelagem matemática. *Aquilaria malaccensis* é uma planta típica dos países asiáticos muito utilizada na indústria do tabaco para diminuir os efeitos do mesmo no organismo humano. Segundo os autores, no início do processo de secagem, quando a variação da umidade (representada pela umidade adimensional, MR) ainda é pequena, o enrolamento das folhas não é relevante. Contudo, a partir de uma determinada umidade o enrolamento das folhas ocorre de maneira abrupta, conforme apresenta a Figura 4.

Figura 4 - Enrolamento das folhas de *Aquilaria malaccensis* ao longo do processo de secagem convectiva¹



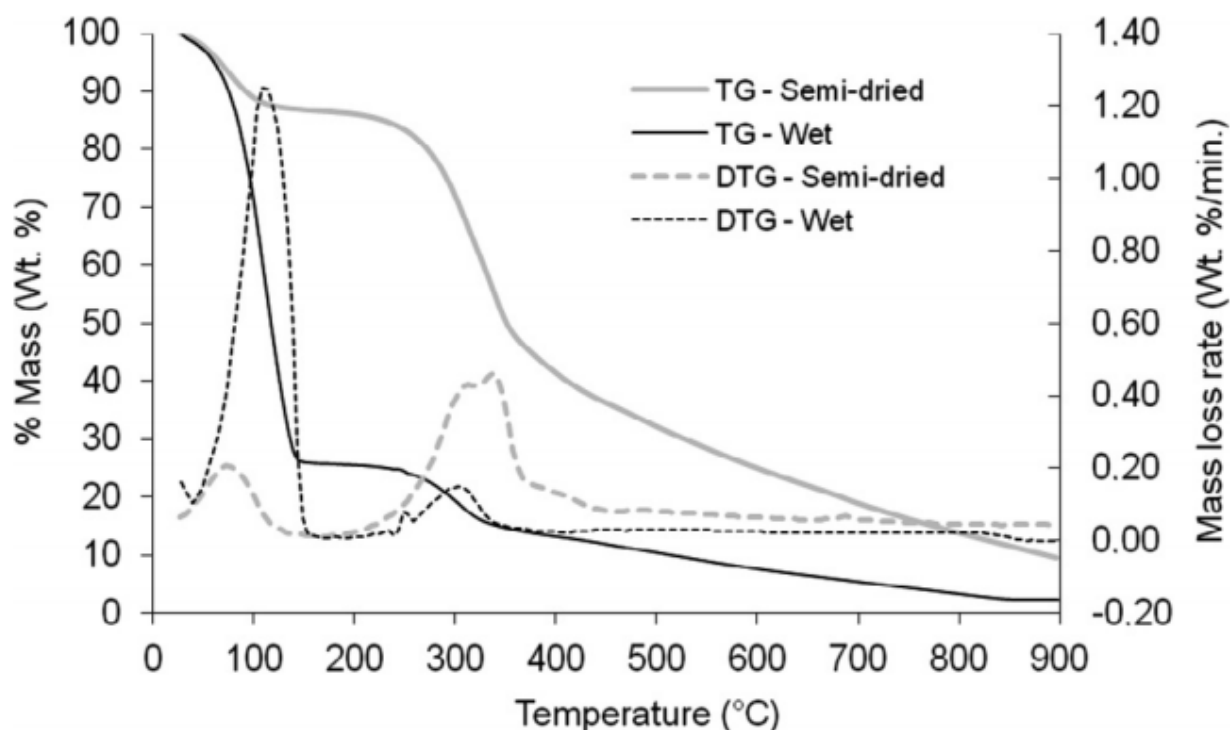
Fonte: Adaptado de LIU; GUO; WANG (2018).

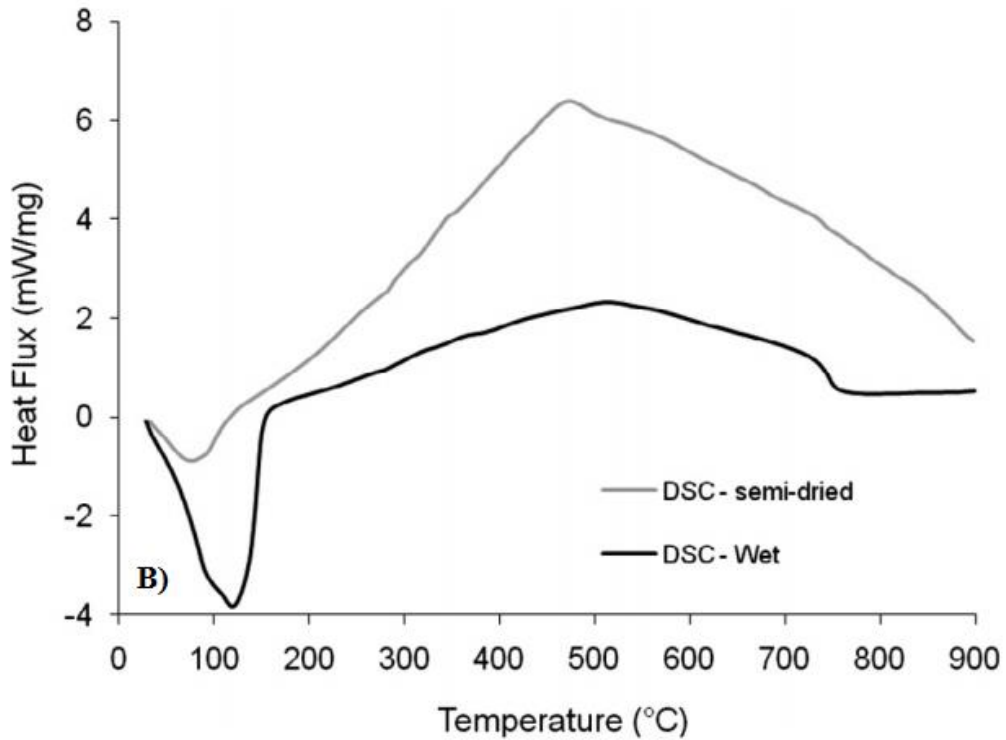
De acordo com os autores, as folhas de *Aquilaria malaccensis* sofrem o processo de enrolamento em duas etapas. A primeira é chamada de enrolamento lento e termina quando as folhas atingem um valor de umidade crítica. Na segunda etapa, chamada de enrolamento rápido, um aumento na taxa de enrolamento inicial foi observado, até que as folhas atinjam conteúdo de umidade constante. Os autores também observaram que, quando se eleva a temperatura do ar de secagem, a secagem ocorre de maneira mais rápida e a estrutura do material permanece inalterada enquanto a umidade continuava sendo removida. Portanto, fica claro que o encolhimento de materiais biológicos submetidos a secagem não é uniforme e depende da taxa de remoção de umidade do interior do material. Em termos gerais, o comportamento do encolhimento está diretamente relacionado à natureza das matrizes sólidas e as condições em que as mesmas são submetidas ao processo de secagem. (GUO et al., 2017; MAYOR; MOREIRA; SERENO, 2011)

2.2.2 Propriedades termoquímicas

A secagem é uma operação unitária que pode ter influência direta nas propriedades termoquímicas de materiais biológicos (FERNANDES et al., 2013; SALDARRIAGA et al., 2015; SELLIN et al., 2016). No trabalho realizados por FERNANDES et al. (2013), os autores avaliaram a influência da umidade no processo de pirólise de folhas de bananeira, através de análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As folhas de bananeira foram analisadas na sua forma *in natura* (74% de umidade em base úmida) e seca (8% de umidade em base úmida). A Figura 5 (A-B) apresenta a análise termogravimétrica e a análise de calorimetria diferencial de varredura para as folhas de bananeira.

Figura 5 – Análise termogravimétrica (A) e análise de calorimetria diferencial de varredura (B) das folhas de bananeira na sua forma *in natura* e seca.





Fonte: Adaptado de FERNANDES et al. (2013).

Como pode ser visto na Figura 5 (A-B), a umidade presente nas folhas de bananeira apresenta influência direta no perfil térmico das folhas. No caso da secagem, o evento que mais importa é o primeiro observado na Figura 5 (A-B), que corresponde ao calor necessário para a remoção da umidade das folhas. Na análise termogravimétrica os autores observaram que as folhas secas são termicamente mais estáveis que as folhas *in natura*, devido ao menor conteúdo de umidade presente nas mesmas e ao período mais curto de aclimação. O perfil térmico encontrado na Figura 5 (B), mostra o mesmo evento obtido pelos autores nas análises termogravimétricas, variando desde a temperatura ambiente (25°C) até 150°C. Nesta faixa de temperatura, as folhas absorvem calor, trocam umidade na forma de vapor d'água e apresentam um caráter fortemente endotérmico. Estes resultados mostram que a secagem é extremamente importante no pré-tratamento de materiais biológicos tais como as folhas, tanto visando a extração quanto visando a utilização destes materiais como biomassa para a geração de energia.

2.3 Secagem de folhas

2.3.1 Aspectos gerais

Após a coleta, o material vegetal pode seguir três caminhos: uso direto do material *in-natura*, extração de substâncias ativas da planta *in-natura* ou secagem do material para armazenamento e posterior utilização. De acordo com Batalha e Ming (2003), no caso das espécies comercializadas na forma *in-natura*, o mercado está vinculado à proximidade de grandes centros urbanos. Por apresentarem elevado conteúdo de umidade (aproximadamente 80%), as plantas se deterioram após um curto período de tempo depois de serem colhidas, devendo ser consumidas ou processadas rapidamente a fim de evitar a decomposição de compostos de interesse ou até mesmo percas de produção.

A demanda por alimentos secos de alta qualidade está aumentando permanentemente em todo o mundo (SELLAMI et al., 2011). Para o grupo de plantas comercializadas na forma seca, que representa a maioria das plantas disponíveis no mercado, não há a necessidade de o produtor estar situado próximo aos grandes centros urbanos ou indústrias processadoras, uma vez que o processo de secagem possibilita a preservação dos materiais, minimizando as perdas no conteúdo e na composição dos princípios ativos e tornando possível seu uso a qualquer tempo, dentro dos prazos normais de conservação (BATALHA; MING, 2003; KAYA; AYDIN, 2009). Alguns autores investigaram a secagem de plantas medicinais, aromáticas e/ou condimentares ao longo dos anos, avaliando a influência do processo de secagem na produção de óleos essenciais, conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 - Trabalhos que investigam a influência do processo de secagem no teor de óleo essencial.

| Folha | Secador | Parâmetros | Conclusões | Referência |
|---------------|----------|---|---|-------------------------------|
| Moringa | E/L/S | <ul style="list-style-type: none"> • T= 60°C, 48 h; • Pressão de Vácuo: 1 -0,023 mm bar • T= -15°C a 20°C, 72 h | <ul style="list-style-type: none"> • Secagem em estufa apresentou maiores concentrações dos compostos | (TETTEH et al., 2019) |
| Manjeriço | LVF | <ul style="list-style-type: none"> • T= 30 a 60°C | <ul style="list-style-type: none"> • Constituintes do óleo essencial foram bem preservados após a secagem | LIMA-CORRÊA et al., (2017) |
| Limoeiro | LFL | <ul style="list-style-type: none"> • v: 0,6; 0,7 e 0,8 m.s⁻¹; • T: 50 °C; • Proporção de areia: 0; 0,04; 0,02 e 0,01; | <ul style="list-style-type: none"> • A presença de material inerte (areia) aumenta a taxa de secagem; | TASIRIN et al. (2014) |
| Erva cidreira | LF | <ul style="list-style-type: none"> • T: 30, 40, 50, 60, 75 °C; • UR: 36, 16, 7,7, 4 e 2,2 %; • v: 0,2 m.s⁻¹; | <ul style="list-style-type: none"> • Secagem a 30 e 45 °C resultaram em perdas de 16% e 23% de óleo essencial; • Secagem à 60 °C resultou em 65% de perdas de óleo essencial; | ARGYROPOU LOS E MÜLLER (2014) |
| Tomilho | LF | <ul style="list-style-type: none"> • T: 40,50,60,70 e 80 °C; • v: 1,2 e 3 m.s⁻¹; • Potência Ultrassom: 0; 6,2; 12,3 e 18,5 kW.m⁻³; | <ul style="list-style-type: none"> • T: 60 °C v: 1 e 2 m.s⁻¹; • Maior velocidade da secagem; • Maior capacidade antioxidante do tomilho; | RODRIGUEZ et al. (2013) |
| Louro | S/E/MO/I | <ul style="list-style-type: none"> • T: 22, 45 e 65 °C; • Potência micro-ondas: 500 W; | <ul style="list-style-type: none"> • Secagem ao sol à 22 °C e por infravermelho à 45 °C aumentou o teor de óleo essencial; | SELAMMI et al. (2011) |
| Betel | E | <ul style="list-style-type: none"> • T:50,60,70 e 80°C; | <ul style="list-style-type: none"> • Acima de 70°C os autores observaram uma queda acentuada na concentração de eugenol; | PIN et al. (2009) |

*E: Estufa; L: Liofilizador; S: Secagem ao Sol; LVF: Leito Vibro-fluidizado; LFL: Leito fluidizado; LF: Leito fixo; MO: Micro-ondas; I: Infravermelho.

O maior problema referente à secagem de plantas ocorre pela alta sensibilidade dos compostos bioativos presentes em seu óleo essencial, que devem ser preservados no produto seco. Além disso, as plantas secas que serão comercializadas precisam preservar ao máximo as características físicas das plantas *in natura*, devendo ser observadas a integridade física e a coloração das mesmas, visto que a cor e a aparência têm um papel importantíssimo na aceitação do produto pelo consumidor. Um processo de secagem mal realizado pode comprometer o material por reduzir seu teor de óleo essencial bem como dos compostos bioativos. Além disso, provocar alterações indesejáveis na aparência, cor e no odor do produto, impedindo sua comercialização (BARITAUX et al., 1992).

2.3.2 Transferência de massa no processo de secagem convectiva de folhas

A secagem de folhas ocorre quando água na forma de vapor é removida a partir da superfície do material para o ar de secagem, resultando em um material parcial ou totalmente desidratado. A evaporação da água ocorre através do fornecimento de calor da fase gasosa para a fase sólida, onde primeiramente o calor é transferido por convecção até a superfície do sólido e, posteriormente, por condução através do sólido. A secagem do material ocorre efetivamente quando vapor d'água é removido da superfície do sólido através de mecanismos de transferência de massa convectivos e difusivos. Segundo CHEN (2008), o equacionamento do fenômeno, não levando em conta os mecanismos envolvidos no processo de secagem, pode ser representado de uma maneira geral através do fluxo de vapor na interface:

$$N_v'' = h_m(\rho_{v,s}(T_s) - \rho_{v,\infty}) \quad (2.1)$$

onde N_v'' é o fluxo de vapor ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$); h_m é o coeficiente de transferência de massa ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$); $\rho_{v,s}$ é a concentração de vapor na superfície do material ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e $\rho_{v,\infty}$ é a concentração de vapor nas vizinhanças ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Baseado na Equação 2.1, para que se obtenha um elevado fluxo de vapor na superfície do material, basta que a concentração de vapor na corrente fluida que escoia em contato com o mesmo seja baixa o suficiente para que resulte em uma grande diferença de concentração entre a fase fluida e a superfície da fase sólida (resultando em altas taxas de secagem). Desta forma, a força motriz para que o processo de secagem ocorra se reduz à concentração de vapor na

superfície do material. Uma vez que tal diferença é positiva, umidade é transferida do interior do material até a sua superfície e, conseqüentemente, da superfície do material até a fase fluida, caracterizando o processo de secagem. De acordo com INCROPERA E DEWITT (2014), o problema do fluxo de vapor na superfície de um material não é de simples concepção como mostra a Equação 2.1, uma vez que a descrição deste fluxo depende das propriedades físicas do fluido, como massa específica, viscosidade, condutividade térmica e calor específico e também da geometria das partículas e das condições de escoamento. Todavia, a grande dificuldade na modelagem do problema surge quando a Equação 2.1 não consegue mais descrever de maneira plausível o fluxo de vapor na superfície do sólido, contribuindo para resultados superestimados dos valores de umidade em função do tempo. Tal fato pode ocorrer ou nas etapas intermediárias e finais do processo de secagem (quando a superfície do material está insaturada de umidade) ou em materiais em que os mecanismos internos de transferência de massa controlam o transporte de umidade. No caso das folhas, pesquisas realizadas no Centro de Secagem do DEQ/UFSCar já demonstraram que os mecanismos internos de transferência de massa são limitantes no processo de secagem (ROSANOVA, 2017; FREITAS, 2015; LIMA, 2013; COSTA, 2013), o que de certa forma corrobora com a função de uma folha na natureza, que é reter água e nutrientes para realizar a fotossíntese. A estrutura interna do material é particularmente relevante na secagem, uma vez que o caminho percorrido pela umidade no seu interior pode ser alterado ao longo do processo (CHEN, 2008). Para as folhas, o encolhimento e enrolamento que são observados durante a remoção de umidade a partir do seu interior podem contribuir com mudanças estruturais durante a secagem, afetando a resistência à transferência de umidade e as taxas de secagem. A transferência de umidade na forma líquida e vapor no interior de materiais biológicos envolve fenômenos complexos devido aos vários mecanismos de transporte simultâneos envolvidos no processo, tais como a difusão líquida, a difusão de vapor e a difusão de Knudsen, na presença de poros muito pequenos ou ainda a combinação de todos os mecanismos citados (CHEN; MUJUMDAR, 2009).

Considerando que a secagem de folhas ocorre principalmente no período de taxa decrescente (LIMA, 2013; ROSANOVA, 2017; FREITAS, 2015; COSTA, 2013), ou seja, os mecanismos internos de transferência de massa são limitantes no processo, o modelo teórico baseado na analogia com a segunda lei de Fick da difusão é amplamente utilizado para descrever a transferência de umidade do interior das folhas para sua superfície. O modelo proposto tem sido amplamente aplicado para processos de secagem em camada fina de diferentes materiais (ERBAY; ICIER, 2010b; PERAZZINI, 2014), partindo do princípio da

conservação de massa sem considerar o termo de geração ou consumo. Portanto, através da aplicação de um balanço de massa em um elemento de volume infinitesimal (meio poroso mais fluido) considerado como um meio pseudo-homogêneo, desprezando o encolhimento do meio poroso chega-se a uma equação diferencial que na forma unidimensional, toma uma forma similar a 2ª Lei de Fick, resultando na equação 2.2

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 M_s}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

onde M_s é o conteúdo de umidade do sólido (kg água/ kg sólido seco), x é a direção do fluxo difusivo interno de água (m), t é o tempo de secagem (s) e D_{eff} é a difusividade efetiva da umidade no leito ($m^2.s^{-1}$).

Como os mecanismos de transferência envolvendo materiais particulados tais como as folhas são muitos e, por ser difícil a análise destes mecanismos de uma maneira isolada (PERAZZINI; FREIRE; FREIRE, 2012), define-se a difusividade efetiva (D_{eff}), um parâmetro efetivo que considera todos os mecanismos presentes no processo.

A solução do modelo baseado na 2ª Lei de Fick foi obtida por CRANK (1975), através do método de separação de variáveis e baseado em uma condição inicial e duas condições de contorno:

$$t = 0, \quad -L \leq x \leq L, \quad M = M_i$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \frac{dM}{dx} = 0$$

$$t > 0, \quad x = L, \quad M = M_e$$

e de acordo com as seguintes hipóteses simplificadoras do problema,

- o meio poroso é homogêneo e isotrópico;
- as propriedades físicas do material são constantes e o encolhimento é negligenciado;
- as variações de pressões são desprezadas;
- a evaporação ocorre somente na superfície;
- inicialmente a distribuição da umidade é uniforme e simétrica; ;
- a distribuição de temperatura é uniforme e igual a temperatura do ar de secagem;

- a transferência de calor ocorre por condução no interior do sólido e por convecção através da superfície do sólido;
- a difusividade efetiva é constante.

A solução analítica da Equação 2.2 é dada por:

$$\frac{\bar{M}_s - M_e}{M_o - M_e} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n + 1)} \cos \left[\frac{(2n + 1)}{2L} \pi x \right] \exp \left[-(2n + 1)^2 \frac{\pi^2 D_{ef} t}{4L^2} \right] \quad (2.3)$$

onde M é o conteúdo de umidade do material em uma dada posição e tempo (kg água/ kg de sólido seco), M_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio (kg água/ kg de sólido seco), M_o é o conteúdo de umidade inicial (kg de água/ kg de sólido seco), L é a metade da espessura do leito (m), D_{ef} é a difusividade mássica efetiva ($m^2 \cdot s^{-1}$), n é um número inteiro positivo e t é o tempo de secagem (s).

Uma integração da Equação (2.3), de $-L < x < L$ pode ser realizada a fim de obter o conteúdo de umidade média do leito (CRANCK, 1975):

$$\frac{\bar{M}_s - M_e}{M_o - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp \left(- \frac{(2n + 1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4L^2} \right) \quad (2.4)$$

onde \bar{M} é o conteúdo de umidade médio (kg de água/ kg sólido seco) em um determinado tempo t .

A determinação da difusividade efetiva (D_{eff}) é necessária para a solução da Equação 2.4 e pode ser realizada através da análise de regressão a partir da obtenção de curvas experimentais de secagem em camada delgada. Por camada delgada entende-se espessuras de material onde os gradientes de temperatura e umidade podem ser considerados desprezíveis. KAYA E ADIN (2009), por exemplo, descreveram o processo de secagem baseado neste modelo. A cinética de secagem de folhas de urtiga (*Urtica dioica*) e hortelã (*Mentha spicata* L.) em camada fina foi investigada pelos autores para velocidades do ar de 0,2 e 0,6 $cm \cdot s^{-1}$, temperaturas de 35,45 e 55°C e umidades relativas de 40,55 e 70%. Nestas condições, valores de D_{eff} entre $1,744 \times 10^{-9}$ e $4,992 \times 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ para as folhas de urtiga e de $1,975 \times 10^{-9}$ e $6,170 \times 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ para as folhas de hortelã foram encontrados.

2.3.3 Tipo de secadores para folhas

Os métodos para secagem são extremamente diversificados de acordo com as necessidades que cada processo demanda e, segundo relata MUJUMDAR (1997), existem mais de duzentos tipos de configurações de secadores. Para todos os tipos de secadores existentes, há a necessidade da determinação das condições do processo, tais como temperatura da câmara de secagem, pressão, velocidade e umidade relativa do ar e o tempo de residência do produto. Essas condições devem ser determinadas de acordo com o sistema de alimentação, características do produto e método de secagem utilizado. Alguns tipos comuns de secadores utilizados para secagem de folhas serão abordados a seguir.

2.3.3.1 Secador de leito fixo

Secadores de leito fixo são compostos de uma coluna, usualmente de formato cilíndrico, com sua base acoplada a um distribuidor de gás, cuja função é garantir a injeção uniforme e homogeneamente distribuída da fase gasosa na base da coluna. Para formar o leito, as partículas úmidas são dispostas de maneira aleatória no interior da coluna, garantindo um empacotamento aleatório que dificulte a formação de caminhos preferenciais de escoamento. O secador de leito fixo pode ser configurado de duas maneiras distintas, em leitos de camada espessa ou em camada fina. As dificuldades na secagem em leitos de camada espessa surgem em razão dos elevados gradientes de umidade e temperatura que se desenvolvem ao longo do equipamento e ao encolhimento e deformação observado para materiais biológicos como folhas e sementes, cujas propriedades podem ser alteradas significativamente ao longo da secagem (ALBINI; FREIRE; FREIRE, 2018; LIMA, 2013). Segundo relata ERBAY E ICIER (2010), a secagem convectiva tem sido o método mais utilizado para a secagem de folhas e os experimentos são conduzidos, geralmente através da utilização de leito fixos e camada delgada de material. A secagem sob essas condições (leito fixo e camada delgada) possibilita a análise da cinética de secagem de materiais submetidos à diferentes condições de secagem, servindo de suporte para o entendimento dos fenômenos de transferência de calor e massa (FUMAGALLI, 2007). Os dados obtidos na secagem em camada delgada permitem expressar a evolução do processo através de uma curva que relaciona a umidade em função do tempo de secagem e podem ser ajustados a modelos de secagem como o utilizado para obter a Equação (2.4) ou as equações semi-empíricas e empíricas para descrever a cinética de secagem. Estas

correlações, embora sejam válidas somente para uma determinada faixa de condições operacionais, são relativamente simples, requerem poucas considerações e baseiam-se geralmente em analogias com a lei de resfriamento de Newton. A Tabela 2 apresenta algumas equações empíricas usadas para descrever o processo de secagem em camada fina utilizados na literatura (MR: adimensional de umidade).

Tabela 2 – Equações empíricas para cinética de secagem em camada fina.

| Equação | Modelo | |
|--|--------------------------------------|--------|
| Lewis (LEWIS, 1921) | $MR = \exp(-kt)$ | (2.5) |
| Page (PAGE, 1949) | $MR = \exp(-kt^n)$ | (2.6) |
| Henderson e Pabis (HENDERSON; PABIS, 1961) | $MR = a \exp(-kt)$ | (2.7) |
| Dois termos (HENDERSON, 1974) | $MR = a \exp(-k_0t) + b \exp(-k_1t)$ | (2.8) |
| Logaritmo (CHANDRA; SINGH, 1995) | $MR = a \exp(-kt) + c$ | (2.9) |
| Midilli et al. (MIDILLI et al., 2002) | $MR = a \exp(-kt^n) + bt$ | (2.10) |

DOYMAZ (2014) realizou o estudo da secagem em camada fina de folhas de louro utilizando um secador do tipo bandeja, utilizando uma velocidade de ar de 2 m.s^{-1} e temperaturas do ar de 50, 60 e 70°C , respectivamente. Os dados experimentais de secagem foram aplicados a quatorze equações de secagem em camada fina. Para relacionar os parâmetros das equações com as condições de secagem propostas foi realizado uma análise de regressão linear. A performance desses modelos foi avaliada pela comparação do R^2 , χ^2 e através dos desvios entre os valores preditos e observados de conteúdo de umidade. Segundo os autores, entre todos modelos de camada fina testados, o de MIDILLI et al. foi o modelo que melhor se ajustou aos dados de secagem das folhas de louro.

SAGRIN E CHONG (2013) estudaram a secagem de folhas de banana utilizando um secador tipo bandeja e avaliaram o efeito da temperatura sobre as mudanças nas propriedades químicas e físicas das folhas. O processo de secagem foi realizado com uma velocidade de ar de 2 m.s^{-1} e a diferentes faixas de temperatura (40°C , 50°C e 60°C). Ambas as folhas, secas e

frescas, foram analisadas a partir de seu conteúdo de umidade, atividade de água, pH, coloração e índice de reidratação. Os resultados revelaram que a temperatura de secagem afeta significativamente as propriedades das folhas de banana e que 50°C é proposto com uma temperatura apropriada para o processo de secagem.

AKPINAR E BICER (2007) propuseram a modelagem da secagem em camada fina de folhas de salsa utilizando um secador de bandeja sujeito a um processo de secagem convectiva forçada e através de secagem por convecção natural utilizando um secador solar. A taxa de escoamento de ar foi fixada em 1 m.s⁻¹ e a temperatura de secagem foi investigada nas faixas de 56°C, 67°C, 85°C e 93°C. Vários modelos matemáticos de secagem em camada fina foram utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos, sendo eles: Newton, Page, Page modificado (I), Page modificado (II), Henderson e Pabis, logarítmico, exponencial de dois termos, modelo de Verma et al. e o modelo de Wang e Singh. A performance desses modelos foi avaliada através da comparação do coeficiente R, χ^2 e desvio padrão entre os valores preditos e observados dos adimensionais de umidade. Segundo relatam os autores, o modelo de Verma et al. foi o que melhor ajustou os dados experimentais obtidos para a secagem utilizando o secador solar e, o modelo de Page apresentou uma ótima concordância com os dados experimentais obtidos através do processo de secagem convectiva forçada.

LIMA (2013) realizou o estudo da secagem convectiva de folhas de manjeriço em leito fixo utilizando uma camada com espessura de 1,0 cm e observou que a diferença de temperatura do ar medida na entrada e saída da célula de secagem se manteve dentro do intervalo de incertezas experimentais ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Desta maneira, o autor comprovou estar realizando um processo de secagem em camada delgada, onde os gradientes de temperaturas foram desprezíveis ao longo da altura do leito. O autor avaliou a cinética de secagem das folhas de manjeriço a diferentes temperaturas (30, 45 e 60°C), concluindo que as curvas de adimensional de umidade em função do tempo para todas as temperaturas investigadas apresentaram elevadas diferenças entre as réplicas, mesmo tendo sido utilizadas condições idênticas em todos os ensaios de secagem. As variações, que chegaram a 150%, foram significativas, indicando que a secagem muda para condições idênticas de temperatura e velocidade do ar de secagem. O autor sugere que isso acontece devido às alterações na estrutura dos pacotes formados pelas folhas. Como as folhas de manjeriço possuem alto conteúdo de umidade inicial, na medida em que ocorre a transferência de umidade do interior das folhas para a superfície das mesmas e, finalmente, para o ar de secagem, ocorre o fenômeno do encolhimento acentuado. De acordo com LIMA (2013), o encolhimento, mesmo quando

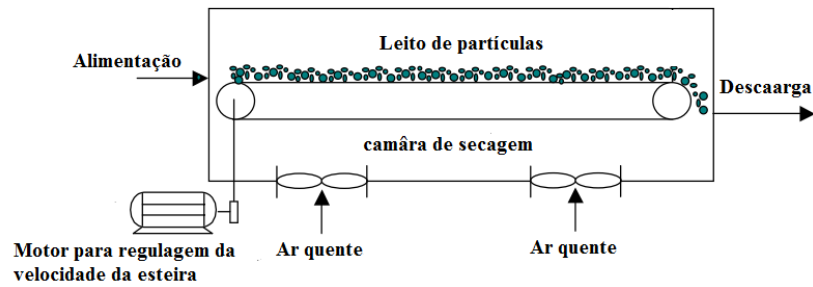
controlado, afeta diretamente o contato do ar de secagem com as folhas e isso faz com que a reprodutibilidade dos ensaios seja de difícil obtenção. As mudanças na estrutura são aumentadas ao longo do processo devido ao encolhimento do leito e, conseqüentemente, a formação de vazios nas quais não se encontra material particulado.

Segundo o autor, a falta de reprodutibilidade detectada nos ensaios de secagem com folhas pode ser atribuída às características destes materiais, que formam pacotes não homogêneos e que não podem ser reproduzidos de forma idêntica em diferentes ensaios. Com a formação de leitos de diferentes estruturas, as interações fluido-partícula determinadas no processo mudam em cada caso, resultando em variações nas curvas de cinética de secagem. Outro aspecto relevante levantado pelo autor, é que os ajustes de modelos matemáticos aos dados experimentais de cinética de secagem de folhas tornam-se pouco confiáveis. O autor conclui que o leito fixo constituído por folhas, que apresentam umidade superior a 80%, tem comportamento diferenciado em sua estrutura, o que leva a uma interação muito complexa entre o fluido de secagem e as folhas. Desconhecer este fato leva a que muitos trabalhos já publicados tenham sua aplicabilidade questionada, pois os resultados obtidos são inconclusivos tanto para fins acadêmicos como para uso prático.

2.3.3.2 Secadores do tipo esteira

Os secadores do tipo esteira são muito utilizados industrialmente, pois possuem simples funcionamento e grande versatilidade. O material a ser seco é transportado através de uma esteira de aço perfurada, onde ar quente é forçado a passar pelo leito de partículas que serão secas. Poucas tecnologias de secagem podem se igualar ao secador de esteira para lidar com uma ampla gama de produtos. Materiais com diferentes composições, tamanho e forma tais como folhas, cereais e sementes podem ser secos em um secador de esteira (ZANOELO, 2008; MUJUNDAR, 2006; FUMAGALLI, 2007). Além disso, o secador de esteira permite a secagem em processo contínuo, onde a umidade de descarga no secador é função da temperatura e velocidade do ar bem como da velocidade da esteira. A Figura 6 apresenta um esquema genérico de um secador do tipo esteira de passada simples.

Figura 6 - Esquema de um secador tipo esteira.



Fonte: Adaptado de Zanoelo et al. (2008).

Alguns trabalhos que avaliaram a secagem de folhas em secadores de esteira encontrados na literatura são apresentados na Tabela 3.

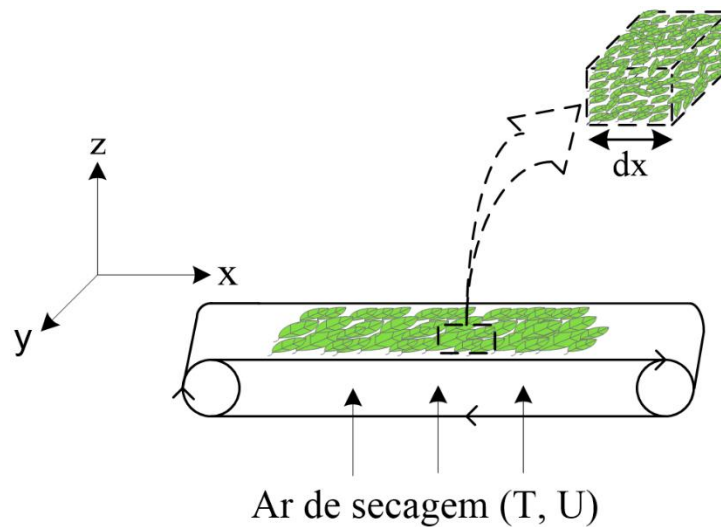
Tabela 3 - Trabalhos sobre secagem de folhas utilizando secador de esteira.

| Folha | Condições | Principais contribuições | Referência |
|----------|---|--|--|
| Chá mate | $U=0,08 \text{ m.s}^{-1}$ $T_{ar}=50^{\circ}\text{C}$ | O modelo obtido mostrou que grandes variações de temperatura, umidade e cor foram obtidos em diferentes posições do leito de folhas. | (SCHMALKO; PERALTA; ALZAMORA, 2007) |
| Chá mate | $U=0,13\pm 0,08 \text{ m.s}^{-1}$ $T=70\text{-}120^{\circ}\text{C}$ | Desenvolvimento de um sensor para controle da umidade de descarga das folhas em função da velocidade da esteira e da temperatura do ar de secagem. | (JENSEN; DA CRUZ MELEIRO; ZANOELO, 2011) |
| Chá mate | $u_c=4,87\times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ $T=40\text{-}60^{\circ}\text{C}$ | O modelo proposto para descrever a transferência simultânea de calor e massa foi validado nas condições investigadas. | (KOOP et al., 2014) |
| Chá mate | $\dot{m}=0,08 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ $u_c=3,7\times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ $T=80\text{-}120^{\circ}\text{C}$ $U=0,6 \text{ m.s}^{-1}$ | Utilizou o mesmo modelo proposto por KOOP et al. (2014), aplicando estratégias para o controle da umidade das folhas na saída do secador. | (TUSSOLINI et al., 2014) |

Conforme pode ser visto na Tabela 3, foram desenvolvidos vários estudos sobre a secagem em secador de esteira de folhas de chá mate, onde podem-se destacar os trabalhos de KOOP et al. (2014) e TUSSOLINI (2014).

No trabalho desenvolvido por KOOP et al. (2014), os autores propuseram um modelo para descrever a secagem de folhas de chá mate em um secador de esteira operando em regime transiente. O modelo proposto pelos autores é o modelo de duas fases (MASSARANI; SILVA TELLES, 1992), obtido a partir da aplicação de balanços de massa e energia em um elemento de volume infinitesimal e estacionário, considerando as fases sólida (Equações 2.13 e 2.14) e gasosa (Equações 2.11 e 2.12). A fase sólida é considerada como uma mistura de água líquida e sólido seco. Como os ensaios de secagem envolvem uma camada delgada de material, os gradientes de umidade do sólido e a temperatura do ar de secagem ao longo do processo foram negligenciados. A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático da esteira e do elemento diferencial de volume utilizado para a aplicação dos balanços.

Figura 7 - Diagrama esquemático da esteira e elemento de volume adotado para aplicação dos balanços de massa e energia.



Fonte: Acervo pessoal.

Os autores consideraram que a variação de umidade nas direções y e z são desprezíveis quando comparadas à direção x . Além disso, os autores destacam que as variáveis do processo são função do tempo de secagem e do comprimento do secador, o que fica claro no equacionamento final do modelo. Para a obtenção do modelo usado na descrição do processo de secagem de folhas de erva mate, os autores realizaram as seguintes considerações:

- (1) o escoamento de ar é unidirecional (direção z) e perpendicular ao leito de folhas;
- (2) a transferência de calor e massa no processo envolvem uma combinação simultânea de resistências finitas internas e externas;

- (3) a fase gasosa se comporta como um gás ideal;
- (4) o secador opera a pressão atmosférica, e
- (5) o efeito do encolhimento das folhas foi negligenciado.

Baseado nas considerações realizadas, os balanços de massa e energia para o soluto na fase fluida e na fase sólida é apresentado abaixo. As equações utilizadas pelos autores para descrever a variação da umidade (equação 2.11) e da temperatura (equação 2.12) do ar ao longo do processo foram as mesmas utilizadas por Calçada et al. (1994) na secagem de partículas de alumina em leito fixo.

$$G_g \frac{\partial M_g}{\partial z} = k_y a (M^* - M_g) \quad (2.11)$$

$$G_g (C_{pa} + M_g C_{pv}) \frac{\partial T_g}{\partial z} = - \left[h_a + \frac{C_{pv}}{2} k_y a (M^* - M_g) \right] (T_g - T_s) \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = -u_c \frac{\partial M_s}{\partial x} - k_m (M_s - M_e) \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = -u_c \frac{\partial T_s}{\partial x} - \frac{k_m (M_s - M_e)}{(C_{ps} + C_{pa} M_s)} [C_{pv} (T_s - T_g) + \lambda - C_{pa} T_s] + \frac{h_m (T_g - T_s)}{(C_{ps} + C_{pa} M_s)} \quad (2.14)$$

onde:

$$k_m = \frac{Ka}{(1 - \epsilon)\rho_s} \quad (2.15)$$

$$h_m = \frac{h_a}{(1 - \epsilon)\rho_s} \quad (2.16)$$

E as condições iniciais e de contorno são:

$$M_g(z, 0) = M_{g0} \quad (2.17)$$

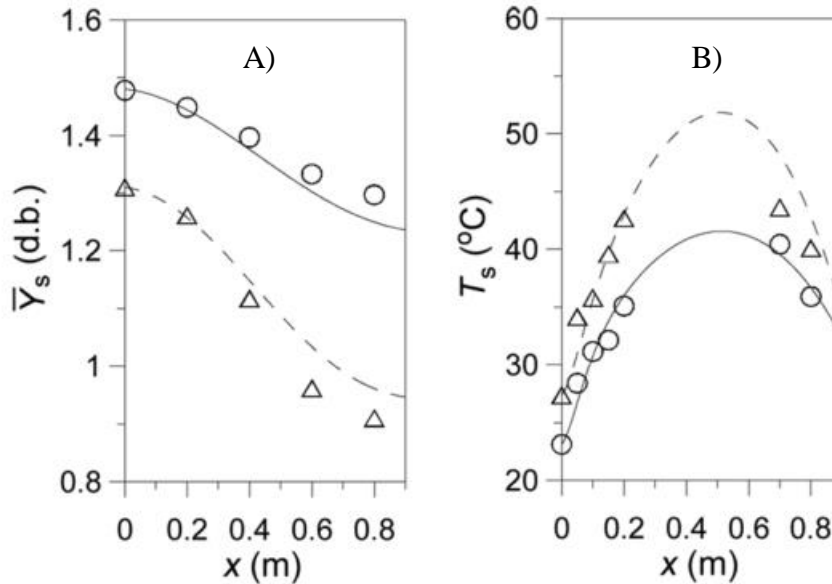
$$T_g(z, 0) = T_{g0} \quad (2.18)$$

$$T_s(x, 0) = T_{s0} \quad (2.19)$$

$$M_s(x, 0) = M_{s0} \quad (2.20)$$

A resolução matemática do modelo foi realizada através da discretização por diferenças finitas nas variáveis espaciais (x e z), resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias na variável temporal. Alguns resultados da modelagem matemática proposta pelos autores são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Curva de umidade (A) e temperatura das folhas (B) em função da posição; Símbolos: dados experimentais; Linhas sólida e pontilhada: modelo.



Fonte: Koop et al. (2014).

De acordo com os resultados obtidos pelos autores, o modelo proposto foi validado para as condições empregadas ($T_g = 40-75^\circ\text{C}$ e $z = 0,05-0,15$ m). Os autores consideraram no modelo que, devido ao fato da esteira não ser longa o suficiente, o ar de secagem sofre perdas de calor para o ambiente através das extremidades da câmara de secagem, o que resulta no perfil parabólico encontrado para a temperatura dos sólidos. O coeficiente efetivo de transferência de calor utilizado pelos autores foi constante e igual a $181 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$. Já para o coeficiente efetivo de transferência de massa, os autores propuseram uma correlação empírica baseada na temperatura e na velocidade do ar de secagem, conforme descrito na equação 2.21.

$$k_m = 10^{-6}(T_g)^{2,08}U^{1,11} + (2,95 \times 10^{-5}T_g - 1,73 \times 10^{-3})\exp[U(0,46T_g - 61,15)] \quad (2.21)$$

onde U é a velocidade do ar ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Como pôde ser observado, os estudos sobre a modelagem matemática do processo de secagem em secador de esteira para folhas de chá mate utilizam os dados experimentais para obter parâmetros efetivos de transferência de calor e massa. Na literatura consultada não foram encontrados estudos sobre a secagem em esteira e modelagem para folhas medicinais e aromáticas, cujas características morfológicas são bem distintas das folhas de mate. Além deste fato, a grande maioria dos autores usam modelos baseados na abordagem em camada fina, realizando ajustes de equações empíricas aos seus dados experimentais (DOYMAZ, 2006, 2014; ERBAY; ICIER, 2010b; GHNIMI; HASSINI; BAGANE, 2016; KAYA; AYDIN, 2009; MEISAMI-ASL et al., 2010). Com exceção dos trabalhos voltados às folhas de chá mate, ainda são poucas as tentativas de aplicação de modelos mais elaborados, como é o caso do modelo de duas fases, para descrever a secagem de folhas.

2.4 Obtenção de compostos bioativos via extração supercrítica

A obtenção de compostos de interesse através de técnicas de extração vem sendo realizada por muitas décadas. O aumento da preocupação do mercado consumidor com questões ambientais motiva a procura por tecnologias verdes, consideradas menos poluentes para a recuperação de compostos bioativos. Dentre os vários métodos de extração existentes, os mais utilizados são a prensagem, *enfleurage* e arraste a vapor (COSTA et al., 2014; ZHAO; ZHANG, 2014). No entanto, a literatura refere que estes métodos podem afetar a qualidade do produto final, devido às perdas de alguns compostos voláteis durante o processo, à baixa eficiência de extração, e à degradação de compostos insaturados devido aos efeitos térmicos ou ao tipo de solvente utilizado para recuperação do extrato (COSTA et al., 2014). Considerando este cenário, a extração com fluidos supercríticos é uma alternativa interessante para a obtenção de compostos bioativos provenientes de materiais biológicos, tais como folhas, flores, raízes, dentre outros. (ROSTAGNO; PRADO, 2013).

A Extração Supercrítica (ESC) é uma operação unitária utilizada para separação de uma mistura de solutos a partir de uma matriz sólida através do contato da mistura com um solvente no estado supercrítico. O processo envolve a transferência de massa sob condições de pressão e temperatura acima do ponto crítico do solvente (MANTELL et al, 2013). No estado supercrítico, as propriedades específicas do gás e/ou do líquido desaparecem, o que significa que o fluido supercrítico não pode ser liquefeito através da alteração das condições de temperatura e pressão (SIHVONEN et al., 1999). Desde o início da década de 70 a ESC vem

sendo aplicada para o processamento de óleos comestíveis e seus compostos. A descafeinação do café e do chá foi uma das primeiras aplicações da tecnologia de extração com fluido supercrítico. Os custos do processo de ESC são competitivos, uma vez que ela geralmente é realizada com dióxido de carbono como solvente. O processo tem sido utilizado industrialmente na obtenção de diferentes produtos. É usado, por exemplo, para a obtenção de extratos de plantas para fins cosméticos pela empresa *Agrisana* na Itália; na extração de óleos essenciais de plantas pela empresa *The Herbarie* nos Estados Unidos; e na produção de tabaco sem nicotina pela empresa *Philip Morris* nos Estados Unidos (SOARES, 2015). O grande interesse no processo de extração supercrítica utilizando dióxido de carbono como solvente (ESC-CO₂) baseia-se nas propriedades apresentadas pelo mesmo nas condições acima da sua temperatura e pressão críticas, as quais são intermediárias entre a dos gases e líquidos. Além disso, o dióxido de carbono é não tóxico e abundante na natureza. A Tabela 4 apresenta uma comparação entre as propriedades físicas dos fluídos supercríticos com as de líquidos e gases.

Tabela 4 - Valores característicos de algumas propriedades físicas dos fluidos supercríticos (FSC), gases e líquidos.

| Estado de agregação | Densidade (g.cm ⁻³) | Difusividade mássica (cm ² .s ⁻¹) | Viscosidade (g.cm ⁻¹ .s ⁻¹) |
|--|---------------------------------|--|--|
| Gás | | | |
| P = 1,01 bar, T = 15-30 °C | (0,6 – 2,0) × 10 ⁻³ | 0,1-0,4 | (0,6 – 2,0) × 10 ⁻⁴ |
| Líquido | | | |
| P = 1,01 bar, T = 15-30 °C | 0,6 – 1,6 | (0,2 – 2,0) × 10 ⁻⁵ | (0,2 – 3,0) × 10 ⁻² |
| FSC T _c , P _c | 0,2 – 0,5 | 0,7 × 10 ⁻³ | (1,0 – 3,0) × 10 ⁻⁴ |

Fonte: Adaptado de Soares (2015).

As propriedades dos fluídos supercríticos são muito sensíveis a alterações na pressão e na temperatura próximas ao ponto crítico, principalmente a densidade, permitindo o ajuste da seletividade do solvente para extração de compostos de interesse. Segundo destacam PHAM E LUCIEN (2012), a densidade é próxima à dos líquidos e está relacionada com o poder de solvatação do solvente. Por outro lado, a viscosidade é próxima à dos gases e a difusividade tem valor intermediário entre as de gases e líquidos.

Em comparação com os solventes líquidos, utilizados no processo de extração convencional, o fluido supercrítico apresenta uma baixa viscosidade, difundindo-se facilmente na matriz sólida, e uma baixa tensão superficial, permitindo uma penetração rápida do solvente no sólido e, conseqüentemente, aumentando a eficiência da extração (POULIOT et al, 2014). Embora a extração convencional seja de baixo custo, de fácil operação e apresente elevados rendimentos de extrato, consome grandes quantidades de solventes tóxicos (n-hexano, etanol, etc.), e demanda uma difícil etapa de separação para a recuperação dos solventes. Além disso, pode haver a degradação térmica dos compostos de interesse devido às elevadas temperaturas do solvente aplicadas durante longos tempos de extração (KIM et al, 1999; GIL-CHÁVEZ et al, 2013).

Nesse sentido, devido à sua elevada seletividade, a ESC é considerada uma alternativa aos processos de refino para obter extratos ricos em compostos de interesse (HERRERO et al, 2010), como é o caso, por exemplo, do óleo de farelo de arroz (IMSANGUAN et al, 2008), do óleo de semente de chia (URIBE et al, 2011), do óleo de gérmen de trigo (EISENMENGER; DUNFORD, 2008) e do óleo de palma (DAVARNEJAD et al, 2008). Alguns trabalhos sobre extração de compostos voláteis a partir de folhas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Trabalhos envolvendo obtenção de extratos de folhas via extração supercrítica.

| Material | Solvente | Condições (°C/bar) | Objetivo | Referência |
|-----------------------------|--|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Folhas de girassol | CO ₂ | T: 35 - 50 P: 100 - 500 | Extração de compostos bioativos | CASAS et al. (2009) |
| Folhas de hortelã | CO ₂ | T: 40 – 80 P: 150 – 250 | Extração de óleos essenciais | ANSARI e GOODARZANIA (2012) |
| Folhas de pitangueira | CO ₂ /H ₂ O/EtOH | T: 60 P: 400 | Rendimento e Compostos fenólicos | MARTINEZ-CORREA et al. (2011) |
| Folhas de pitangueira | CO ₂ /H ₂ O/EtOH | T: 40 - 80 P: 100 - 400 | Extração de compostos fenólicos | GARMUS et al. (2014) |
| Folhas de cerejeira do mato | CO ₂ | T:40 – 60 P: 150 - 200 | Extração de α -tocoferol | (BARZOTTO et al., 2019) |

2.4.1 Transferência de massa no processo de extração supercrítica

Os mecanismos de transferência de massa que ocorrem durante o processo de extração supercrítica a partir de matrizes sólidas naturais, como é o caso das folhas, ainda carecem de investigação para que seja possível o entendimento de como ocorre a migração dos compostos do extrato para o fluido supercrítico. As dificuldades encontradas na descrição e na modelagem do processo decorrem do fato de que a ESC envolve sistemas com um número significativo de componentes, os quais podem apresentar diferentes características químicas. Sendo assim, a maior dificuldade está em determinar como ocorrem as interações entre os componentes presentes no processo, que no caso são a matriz vegetal sólida, os extratos e o fluido supercrítico.

2.4.2 Parâmetros de processo na ESC-CO₂ de sólidos

Os principais parâmetros que influenciam a ESC-CO₂ de sólidos são listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais parâmetros que influenciam a ESC-CO₂ de sólidos.

| | |
|------------------------------|---|
| Matéria-prima | <ul style="list-style-type: none">• Morfologia e tamanho da partícula• Umidade• Reações químicas• Destruição das células• Peletização |
| Condições de extração | <ul style="list-style-type: none">• Pressão• Temperatura• Tempo• Vazão de solvente• Razão solvente/sólido |

Fonte: (BRUNNER, 1994; MARTÍNEZ; VANCE, 2007; ROCHOVÁ, 2008)

A Tabela 6 divide os parâmetros que influenciam a ESC-CO₂ em dois grupos: os parâmetros relacionados com as características do material sólido e os parâmetros relacionados com as condições de extração. A seguir serão destacados os parâmetros mais relevantes, começando pelos parâmetros que envolvem o material sólido (MARTÍNEZ; VANCE, 2007; MUKHOPADHYAY, 2000):

- **Morfologia e tamanho das partículas:** as dimensões das partículas usadas na extração afetam diretamente o processo de transferência de massa na ESC, uma vez que quanto maior a área superficial do material, maior será a taxa de extração. Desta forma, partículas pequenas geralmente favorecem a ESC, atingindo altas taxas de transferência de massa e diminuindo o tempo de extração. A aplicação de pré-tratamentos para diminuir o tamanho das partículas, como é o caso da moagem, permite que o solvente enfrente uma menor resistência para acessar os solutos na matriz sólida. Entretanto, partículas muito pequenas favorecem a formação de caminhos preferenciais no leito fixo, um fator que afeta negativamente as taxas de extração. Portanto, é necessária uma avaliação criteriosa do tamanho da partícula para cada caso, baseado no tipo de material que será processado. No caso de processamento de ervas ou folhas aromáticas e medicinais, a literatura indica tamanhos de partícula entre 595 e 250 μm .

- **Umidade:** de maneira similar ao tamanho de partícula, a umidade deve ser avaliada para cada caso específico. Altos conteúdos de umidade geralmente não são desejáveis para a ESC-CO₂, uma vez que a água pode atuar como uma barreira para a transferência de massa, dificultando o processo. Entretanto, a umidade presente no material pode ajudar na expansão da estrutura celular, facilitando a transferência de massa entre o solvente e a matriz sólida. Não foi encontrada na literatura uma recomendação clara de umidade adequada para a ESC-CO₂ que garanta melhores rendimentos, mas a secagem é considerada uma etapa importante do pré-processamento. A configuração de secagem mais utilizada em trabalhos envolvendo ESC-CO₂ é a secagem convectiva.

Em relação às condições de extração os seguintes parâmetros possuem influência significativa no processo:

- **Temperatura e pressão:** Na ESC-CO₂ os baixos valores da temperatura e pressão crítica do CO₂ facilitam a utilização deste solvente na extração de compostos bioativos, uma vez que geralmente são realizadas extrações entre 40-80°C, a fim de evitar a degradação de compostos de interesse. Um aumento na temperatura de extração (a pressão constante) leva a diminuição da densidade do fluido supercrítico e o mesmo perde em poder de solvatação. Contudo, a pressão de vapor do composto a ser extraído aumenta, o que pode ser positivo, dependendo dos objetivos da ESC-CO₂. A pressão é o parâmetro mais relevante do processo, uma vez que é usada para modificar a seletividade do solvente para determinados compostos. Quanto maior é a pressão, maior é o poder de solvatação e menor é a seletividade do solvente;

- **Vazão de CO₂:** este é um parâmetro muito relevante na ESC-CO₂ quando o processo é controlado pelas resistências externas à transferência de massa, ou seja, quando a

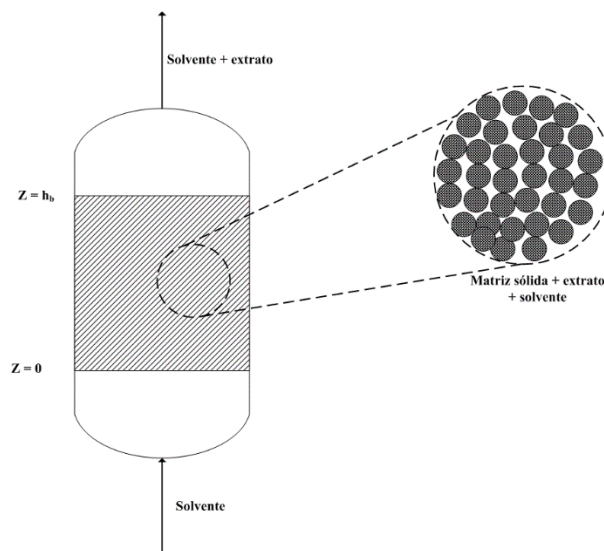
resistência à transferência de massa encontra-se na fase fluida. A quantidade de solvente supercrítico alimentado no vaso de extração irá determinar a taxa de extração da ESC-CO₂. Além disso, a direção do escoamento do solvente (ascendente ou descendente) tem função decisiva quando o processo de convecção natural é observado no extrator;

- Tempo de extração: este parâmetro é função da vazão de solvente e do tamanho de partícula e deve ser selecionado a fim de maximizar os rendimentos do processo de ESC-CO₂.

2.4.3 Equações de balanço de massa em extrator de leito fixo

Na maioria dos estudos encontrados na literatura, o processo de extração supercrítica é realizado em extratores de leito fixo com formato cilíndrico, onde o material a ser extraído passou por etapas de pré-processamento como a moagem e a secagem, visando a redução do tamanho da partícula e da sua umidade, respectivamente. As partículas sólidas são empacotadas na célula de extração, formando um leito fixo no qual o fluido supercrítico escoava continuamente, conforme pode ser observado no esquema apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Extrator de leito fixo utilizado no processo de extração supercrítica.



Fonte: Acervo pessoal.

Para modelar o processo de ESC, faz-se necessário assumir algumas simplificações para reduzir o problema à uma forma matemática tratável. Para simplificar a descrição do processo, o sistema é usualmente analisado como sendo composto por uma mistura pseudo-

ternária (estrutura celulósica + extrato + fluido supercrítico) e uma mistura bifásica (solvente + extrato). A fase fluida (solvente + extrato) e a fase sólida (estrutura celulósica + extrato) são ambas consideradas como sistemas pseudo-binários. Na aplicação do balanço de massa assume-se que a célula de extração é um leito cilíndrico no qual as partículas sólidas estão homogeneamente distribuídas. O solvente escoar na direção axial (z) e a geometria do extrator é tal que a altura do leito pode ser considerada infinitamente maior do que o seu diâmetro. Além disso, a fase fluida e a fase sólida são consideradas sistemas não reativos. Levando em consideração as hipóteses descritas acima e assumindo ainda que as concentrações variam apenas na direção z, o balanço de massa extrator é descrito pelas Equações 2.22 e 2.23 (FERREIRA; MEIRELES, 2002; SOVOVA, 1994).

- Fase fluida:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u_i \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{aY} \frac{\partial Y}{\partial z} \right) + \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (2.22)$$

onde o primeiro termo à esquerda da igualdade representa o termo de acúmulo de extrato no extrator ao longo do tempo, o segundo termo representa a convecção mássica do extrato na direção z, o primeiro termo à direita da igualdade representa a dispersão mássica na fase fluida e o segundo termo o fluxo mássico na interface entre as fases sólida e fluida

- Fase sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{aX} \frac{\partial X}{\partial z} \right) + \frac{J(X, Y)}{(1 - \varepsilon)} \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_s} \quad (2.23)$$

onde o primeiro termo à esquerda da igualdade representa o termo de acúmulo de extrato na fase sólida ao longo do tempo, o primeiro termo à direita da igualdade representa o fluxo mássico transferido no interior do sólido por mecanismos difusivos e o segundo termo o fluxo mássico na interface entre as fases sólida e fluida. As variáveis X e Y são as razões mássicas do soluto nas fases sólida e fluida, respectivamente (kg/kg); t é o tempo do processo de extração (s); u_i é a velocidade intersticial do solvente ($m \cdot s^{-1}$); ρ_{CO_2} e ρ_s são a massa específica do solvente

e da matriz sólida, respectivamente ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$); ε é a porosidade do leito; z é a direção axial (m); e $J(X,Y)$ é o termo de transferência de interface.

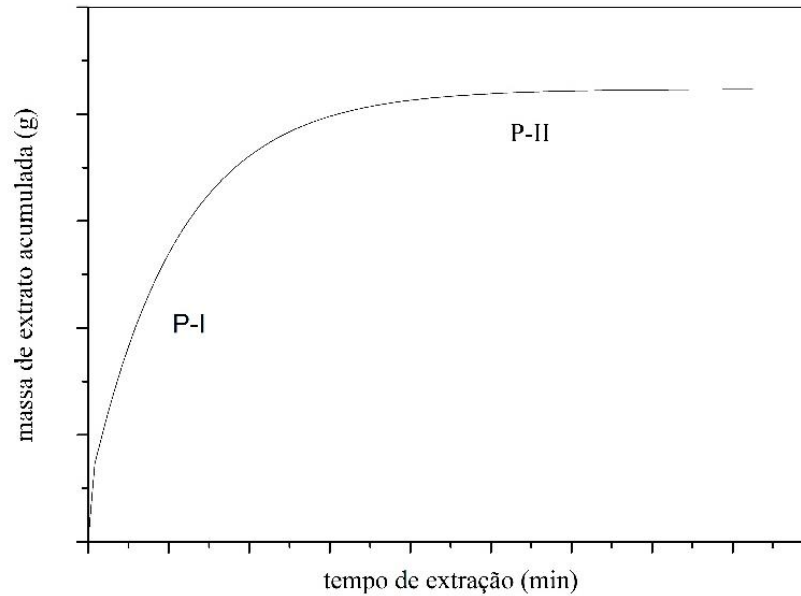
A aplicação de balanços de massa para as fases sólida e fluida é uma abordagem que tem sido adotada por muitos autores que propuseram modelos matemáticos baseados nos mecanismos de transferência de massa identificados no interior de um extrator. A grande diferença entre os modelos matemáticos aplicados é de que maneira cada autor descreve o termo de transferência interfacial de massa. Para estimar estes termos, os autores baseiam-se em simplificações e considerações que variam em cada caso. Alguns modelos disponíveis na literatura, bem como as considerações adotadas são apresentados no tópico a seguir.

2.4.4 Curvas globais de extração (OECs)

O processo de ESC pode ser avaliado através do monitoramento de variáveis tais como quantidade total de extrato (massa acumulada de extrato), taxa de extração, quantidade de extrato remanescente na matriz sólida e concentração do extrato no solvente supercrítico a jusante ao extrator. Todas as variáveis citadas podem ser plotadas em função do tempo de extração, bem como em função do consumo de solvente. As curvas obtidas fornecem informações importantes a respeito do processo, as quais podem ser utilizadas para comparar séries de diferentes experimentos utilizando a mesma matriz sólida, mas em condições distintas de extração (temperatura e pressão).

A Figura 10 apresenta uma curva de extração global típica de um processo de ESC, descrevendo a massa de extrato acumulado em função do tempo de extração. Segundo BRUNNER (1994), a primeira parte da curva é uma linha reta, correspondendo ao período de taxa constante no processo de extração. A segunda parte da curva é uma função não linear que se aproxima de um valor limite, que representa a quantidade máxima de substâncias extraíveis presentes na matriz vegetal.

Figura 10 - Curva de extração global típica.



Fonte: Acervo pessoal.

É possível associar o comportamento da curva global de extração às resistências impostas para a transferência de massa entre as fases sólida e fluida na extração supercrítica. Na seção inicial da curva (P-I), conhecida como período de extração à taxa constante (CER, *constant extraction rate*), admite-se que a concentração dos compostos de interesse na superfície do sólido é alta, solubilizados em um filme líquido de espessura δ que recobre totalmente o material sólido. Uma vez que o processo de extração supercrítica é realizado a uma vazão de solvente constante, a taxa de extração depende apenas da diferença entre a concentração de soluto na superfície da fase sólida e no seio da fase fluida. Neste caso, é dito que os mecanismos externos de transferência de massa limitam o processo de extração supercrítica, ou seja, a resistência à transferência de massa encontra-se na fase fluida. A medida em que o tempo de processo avança, a concentração de soluto na superfície sólida diminui, formando regiões insaturadas de soluto na superfície do sólido. Esta etapa é conhecida como etapa de transição (FER, *falling extraction rate*) e ocorre entre a seção P-I e a seção P-II. Na etapa de transição admite-se que ambas as resistências internas e externas à transferência de massa possuem influência significativa no processo. Por fim, a medida em que o tempo de extração segue avançando, a superfície da fase sólida torna-se praticamente insaturada de soluto, resultando na necessidade da transferência do soluto do interior da matriz sólida para a sua superfície. Neste caso, admite-se que a resistência interna à transferência de massa limita o processo de extração supercrítica nesta seção (DC, *diffusion controlled*). O processo de extração

supercrítica encerra-se quando não são mais visualizadas alterações na curva global de extração, ou seja, quando a curva atinge um platô.

As curvas globais de extração são importantes para uma análise econômica do processo, principalmente quando envolvem decisões futuras para um possível aumento de escala. O conhecimento dos parâmetros envolvidos nas curvas globais de extração são úteis para uma avaliação criteriosa a respeito dos custos e dos fenômenos envolvidos no processo. Desta forma, a descrição das curvas de extração através de equações matemáticas é uma ferramenta útil na análise dos processos de extração supercrítica.

2.4.5 Modelagem matemática da cinética de ESC

Muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos com intuito de descrever o comportamento cinético em processos de ESC. Segundo MARTINEZ et al. (2007) o principal propósito da utilização de modelos matemáticos é a obtenção dos parâmetros que serão aplicados para determinar dados de projetos tais como tempo de extração, razão entre massa de solvente e a matriz vegetal (S/F), consumo de solvente e dimensões do equipamento. A descrição das curvas globais de extração usando equações matemáticas também é uma ferramenta útil para a identificação dos mecanismos presentes nos processos de ESC, bem como para o aumento de escala e estimativa de custos de operação. De acordo com REVERCHON (1997), os modelos matemáticos usados para descrever o processo podem ser divididos em três categorias principais de acordo com as abordagens que podem ser: empírica (1), analogia com modelos de transferência de massa por difusão (2) e aplicação de balanços de massa diferenciais (3).

Os modelos empíricos são simples ajustes aos dados experimentais, baseados no formato hiperbólico apresentado pelas curvas globais de extração. Um exemplo de modelo empírico utilizado na literatura é o proposto por ESQUÍVEL et al. (1999) para descrever o processo de extração de óleo a partir cascas de oliva, conforme a equação:

$$m_{EXT} = m_{lim} \left(\frac{t}{b + t} \right) \quad (2.24)$$

onde m_{EXT} é a massa de extrato recuperada em um instante de tempo t , m_{lim} é o valor da massa recuperada para um tempo de extração tendendo a infinito e b é um parâmetro de ajuste no modelo, sem significado físico.

Outro exemplo muito utilizado é o modelo Spline, proposto por MEIRELES (2008). Este modelo é baseado na hipótese de que as curvas globais de extração podem ser descritas por uma família de N segmentos de retas, que podem ser calculadas através da equação:

$$m_{EXT} = \left(b_0 - \sum_{i=1}^{i=N-1} t_i a_{i+1} \right) + \sum_{i=1}^{i=N} a_i t \quad (2.25)$$

onde m_{EXT} é a massa de extrato, t é o tempo de extração, N é o número de linhas retas, b_0 é o coeficiente linear da linha 1, $\sum a_i$ (para $i=1$ até $i=N$) são as inclinações das linhas 1 até N e t_i (para $i=1$ até $i=N$) é o tempo no qual a linha “ i ” e a linha “ $i+1$ ” se interceptam. Quando a Equação 2.26 é escrita considerando dois ou três segmentos de reta, uma para cada período de extração, as equações resultantes são dadas por:

Para $t \leq t_1$:

$$m_{EXT}(t) = b_0 + b_1 * t \quad (2.26)$$

Para $t_1 < t \leq t_2$:

$$m_{EXT}(t) = b_0 - b_2 * t_1 + (b_1 + b_2) * t \quad (2.27)$$

Para $t > t_2$:

$$m_{EXT}(t) = b_0 - b_2 * t_1 - b_3 * t_2 + (b_1 + b_2 + b_3) * t \quad (2.28)$$

A segunda categoria de modelos é obtida a partir de uma analogia entre o processo de extração supercrítica e a transferência de massa por difusão. Nesta abordagem, todos os mecanismos de transferência de massa são incorporados em um coeficiente de difusividade efetiva, de modo análogo ao realizado no processo de secagem. Como a abordagem é similar à descrita no tópico 2.3.3.1, ela não será descrita novamente aqui.

A última categoria compreende a maioria dos modelos matemáticos disponíveis na literatura. Um exemplo de modelo amplamente utilizado por pesquisadores é apresentado por SOVOVA (1994). A fundamental característica deste modelo é que os solutos estão presentes em duas frações, uma no interior das células vegetais que foram rompidas pela ação da moagem e outra no interior das células que permaneceram intactas. Como pode ser visto, esse modelo foi desenvolvido para quando o material passa pelo processo de moagem antes do processo de

extração. Desta maneira, SOVOVA (1994) divide a curva global de extração em três regiões distintas, como segue:

- extração à taxa constante (CER) - neste período, as superfícies externas dos sólidos moídos são assumidas estarem completamente cobertas com o soluto facilmente acessível. Neste caso, os solutos são essencialmente removidos pelo mecanismo de convecção. Sendo assim, a resistência à transferência de massa localiza-se na fase fluida,
- extração à taxa decrescente (FER) - a concentração de solutos na camada superficial do soluto começa a diminuir e assim os solutos mais dificilmente acessíveis começam a ser extraído. Como resultado, o soluto é extraído por ambos os mecanismos de convecção e de difusão, respectivamente. Este é um período de transição que é causado pelo esgotamento contínuo da camada de solutos na superfície externa, e
- extração controlada pela difusão (DC) - neste período, a concentração de solutos na superfície do sólido é baixa e apenas os solutos presentes nas células intactas estão disponíveis para a extração. Sendo assim, primeiramente os solutos devem migrar até a superfície do sólido, onde posteriormente serão removidos pela fase fluida. A resistência à transferência de massa neste período localiza-se no interior da fase sólida devido à baixa difusividade do soluto na matriz sólida vegetal.

O modelo desenvolvido por SOVOVA (1994) leva em conta a solubilidade do soluto na fase fluida e os coeficientes de transferência de massa em ambas as fases, fluida e sólida (k_{ya} e k_{xa}). Para a resolução deste modelo, o autor realizou algumas considerações, tais como:

- os termos de dispersão, acúmulo e difusão na fase sólida foram negligenciados;
- o acúmulo na fase fluida foi desconsiderado uma vez que o tempo de residência do solvente é considerado baixo o suficiente para suportar esta hipótese;
- o termo de acúmulo foi considerado apenas na fase sólida;
- o modelo assume estado pseudo-estacionário e escoamento empistonado;
- os parâmetros temperatura, pressão e vazão de solvente foram considerados constantes em todo o processo de extração, e

- o leito de partículas é considerado homogêneo com respeito ao tamanho das partículas e a distribuição inicial de soluto.

Os balanços de massa propostos por SOVOVA (1994) são apresentados nas Equações (2.29) e (2.30), para a fase sólida e para a fase fluida, respectivamente.

$$u_i \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{J(X, Y)}{(1 - \varepsilon)} \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_s} \quad (2.30)$$

onde X e Y são as razões mássicas do soluto nas fases sólida e fluida, respectivamente; t é o tempo do processo de extração; u_i é a velocidade intersticial do solvente; ρ_{CO_2} e ρ_s são a massa específica do solvente e da matriz sólida, respectivamente; ε é a porosidade do leito; z é a direção axial; e $J(X, Y)$ é o termo de transferência de massa entre fases, conforme descrito pelas Equações (2.31) e (2.32), que devem ser aplicados quando $X > X_k$ e $X \leq X_k$.

$$J(X, Y) = k_{ya}(Y_s - Y) \quad (2.31)$$

$$J(X, Y) = k_{xa} \left(1 - \frac{Y}{Y_s}\right) \quad (2.32)$$

Para a resolução das equações de balanço apresentadas acima, o autor considerou as seguintes condições inicial e de contorno:

$$X(z, t=0) = X_0 \quad (2.33)$$

$$Y(z=0, t) = 0 \quad (2.34)$$

Através da aplicação das condições inicial e de contorno dadas acima, Sovová (1994) obteve uma solução analítica, representada pelas Equações 2.35 a 2.37, respectivamente. As equações devem ser aplicadas, respectivamente, para o período de taxa constante, para o período de taxa decrescente e para o período controlado pela difusão.

Para $t \leq t_{CER}$:

$$m(t) = m_f \cdot Y_s \cdot t \cdot [1 - \exp(-Z)] \quad (2.35)$$

Para $t_{CER} < t \leq t_{FER}$:

$$m(t) = m_f Y_s \left\{ t - t_{CER} \cdot \exp \left[\frac{Z \cdot Y_s}{W \cdot X_0} \cdot \ln \left(\frac{1}{1-r} \cdot \left(\exp \left(\frac{W \cdot \dot{m}_f}{m_s} \cdot (t_{CER} - t) \right) - r \right) \right) - Z \right] \right\} \quad (2.36)$$

Para $t > t_{FER}$:

$$m(t) = m_s \cdot \left\{ X_0 - \frac{Y_s}{W} \cdot \ln \left[1 + \exp \left(\frac{W \cdot X_0}{Y_s} \right) - 1 \right] \cdot \exp \left(\frac{W \cdot \dot{m}_f}{m_s} \right) \cdot (t_{CER} - t) \cdot r \right\} \quad (2.37)$$

considerando que:

$$Z = \frac{k_{ya} \cdot m_s \cdot \rho_{CO_2}}{\dot{m}_f \cdot (1 - \varepsilon) \rho_s} \quad (2.38)$$

$$W = \frac{k_{sa} \cdot m_s}{\dot{m}_f \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2.39)$$

O ajuste dos parâmetros do modelo descrito por Sovová pode ser realizado com a resolução das curvas não lineares dos mínimos quadrados através minimização da função objetivo F:

$$F = \sum_{j=1}^N (m_{ext}^{calc} - m_{ext}^{exp})^2 \quad (2.40)$$

onde m_{ext}^{calc} é a massa de extrato das folhas de calculadas pelo modelo e m_{ext}^{exp} é a massa de extrato obtido experimentalmente.

A aplicação do modelo descrito por SOVOVA (1994) geralmente resulta em bons ajustes aos dados experimentais para diferentes matérias primas. Uma vantagem deste modelo é que o mesmo prevê uma boa descrição física dos fenômenos de transferência de massa envolvidos na ESC.

Capítulo 3– SECAGEM

Neste trabalho, a secagem de duas folhas (pitangueira e oliveira) com características morfológicas totalmente distintas foi investigada através da secagem convectiva em estufa e em um secador de esteira em escala piloto. Neste capítulo serão apresentados os procedimentos empregados e os resultados obtidos na avaliação dos processos de secagem de folhas de pitangueira e oliveira. Inicialmente, as propriedades físico-químicas e térmicas de ambas as folhas foram determinadas, uma vez que o conhecimento de tais características pode auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos e na modelagem do processo de secagem. A influência da temperatura e das diferenças morfológicas das folhas foi investigada através da secagem em estufa de convecção forçada. Tendo em vista os objetivos propostos, os ensaios de secagem no secador de esteira foram realizados em duas etapas. A primeira etapa consistiu na avaliação das condições mais adequadas para a realização do processo de secagem visando a extração supercrítica. A segunda etapa consistiu na secagem das folhas como uma etapa de pré-processamento para a preparação das matrizes a vegetais a serem utilizadas visando a obtenção dos extratos supercríticos. Além disso, uma modelagem matemática da secagem em secador de esteira foi realizada com base nos modelos disponíveis na literatura, visando a estimativa da umidade de descarga e da temperatura das folhas ao longo do comprimento do secador.

3.1 Metodologia Experimental

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para a obtenção de propriedades físicas e térmicas das folhas, bem como os procedimentos utilizados na secagem.

3.1.1 Caracterização

A amostragem do material foi realizada de maneira aleatória em todos os ensaios. Tendo em vista que as folhas são organismos vivos que dependem de vários fatores para seu desenvolvimento, tais como incidência solar, condições climáticas, condições do solo e irrigação, a sua caracterização foi realizada com base na média de um conjunto de 30 folhas selecionadas aleatoriamente. Este procedimento foi realizado somente para a caracterização de folhas inteiras. Para os ensaios onde foram utilizadas folhas secas e moídas, o método de quarteamento foi utilizado. Tal método consistiu em dividir a amostra em quatro partes iguais, onde apenas as duas amostras localizadas sob a diagonal do retângulo foram consideradas. Posteriormente, as duas amostras eram misturadas, realizando novamente o processo até que uma quantidade de amostra suficiente para a realização do ensaio fosse obtida.

3.1.1.1 Dimensões características e forma

As dimensões características de 30 folhas tais como diâmetros de Feret (d_F) máximo e mínimo, diâmetro médio (d_m), perímetro (P) e área projetada (a_p) foram obtidas por meio da técnica de análise de imagens utilizando o software ImageJ. A espessura das folhas foi mensurada utilizando-se um paquímetro digital Calipier com precisão de 0,01 mm. Para as folhas de pitangueira cinco pontos foram medidos, enquanto para as folhas de oliveira 4 pontos foram aferidos. Os valores médios de cada dimensão foram determinados. A Figura 11 apresenta os pontos aferidos para as folhas de pitangueira (A) e de oliveira (B).

Figura 11 - Esquema dos pontos onde foram aferidos a espessura das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B).



Fonte: Acervo Pessoal.

- *Circularidade:*

A circularidade (ϑ) é um fator de forma utilizado para a obtenção indireta da esfericidade. Esta propriedade relaciona a área da folha com o seu perímetro, conforme mostra a equação:

$$\vartheta = \frac{4 \cdot \pi \cdot a_p}{P} \quad (3.1)$$

onde a_p é a área projetada e P é o perímetro da partícula, respectivamente.

- *Esfericidade:*

A esfericidade de uma partícula é obtida através da razão entre o diâmetro equivalente, d_p , de uma esfera e a área projetada da partícula, a_p . Na literatura, duas formas de obter-se a esfericidade são relatadas: por permeamtria e análise de imagens. Neste trabalho

optou-se pela segunda técnica. Uma vez obtida a circularidade pela Equação 3.1, a esfericidade é dada a partir da relação apresentada na Equação (3.2):

$$\phi = \frac{1}{\vartheta} \quad (3.2)$$

Através da mesma técnica (análise de imagens), segundo destaca MOHSENIN (1986), a esfericidade pode ser obtida pela média geométrica dos três eixos perpendiculares ao corpo em relação ao maior eixo do material, conforme mostra a Equação (3.3):

$$\phi = \frac{(lw\delta)^{1/3}}{l} \quad (3.3)$$

onde l , w e δ são, respectivamente o comprimento, a largura e a espessura do material e $(lw\delta)^{1/3}$ é o diâmetro médio geométrico da partícula.

3.1.1.2 Massa específica

Duas definições são geralmente utilizadas para a massa específica, sendo elas a massa específica real e a massa específica aparente, definidas a seguir.

-Massa Específica Real (ρ_s):

De acordo com MCCABE et al.(1982), a massa específica real é uma propriedade do sólido, obtida através da razão entre a massa do material e o seu volume real (Equação 3.4), ou seja, o volume do sólido descontando-se o volume dos poros abertos e fechados do mesmo.

$$\rho_s = \frac{m_p}{V_s} \quad (3.4)$$

onde ρ_s é a massa específica real da partícula, m_p é a massa da partícula e V_s é o volume real da partícula. A massa específica real das folhas de pitangueira e oliveira foram obtidas através

da técnica de picnometria gasosa utilizando gás hélio. Inicialmente, as amostras foram acondicionadas em estufa de secagem (Nova Ética) a $(105\pm 3^\circ\text{C})$ por 24 h antes da realização da análise. O picnômetro gasoso (Quantachrome Instruments, ULTRAPYC 1200e) utilizado foi alimentado com hélio 6.0 e programado para estimar a média e desvio padrão das três últimas leituras efetuadas em um total de dez leituras.

3.1.1.3 Densidade *bulk* aerada (ρ_{bulk})

A densidade *bulk* aerada é dada pela relação entre a massa da partícula e o volume ocupado pelo leito de partículas, que leva em conta não só o volume dos poros da partícula como também os espaços vazios deixados entre as mesmas no empacotamento do leito.

$$\rho_b = \frac{m_p}{V_b} \quad (3.5)$$

A determinação da densidade *bulk* aerada foi realizada pelo seguinte procedimento experimental: uma massa de 60,0 g de ambas as folhas foi inserida manualmente em uma proveta de 2000 mL (8,0 cm de diâmetro e 46,5 cm de altura). O volume ocupado pelo leito de folhas (V_b) foi medido e a densidade *bulk* aerada obtida através da Equação 3.5.

3.1.1.4 Umidade inicial

As umidades iniciais das folhas de pitangueira e oliveira *in natura* foram determinadas a partir do método de estufa a $(105\pm 3^\circ\text{C})$ por 24 h (AOAC, 1990). Amostras de 5,0 g de ambas as folhas foram acondicionadas em placas de Petri em uma estufa de secagem e esterilização (Fanem, 315-SE). A umidade em base úmida foi obtida através da Equação (3.6):

$$M(\text{b. u}) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_i} \cdot 100 \quad (3.6)$$

onde $M(\text{b.u})$ é a umidade das folhas em base úmida, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa de água contida nas folhas e m_i é a massa inicial da amostra.

3.1.1.5 Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a microestrutura superficial e topografia das folhas inteiras. A análise foi realizada com folhas *in-natura* e secas com o intuito de investigar o efeito da secagem na microestrutura superficial das folhas. O procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos, utilizando o microscópio FEI Inspect S 50. Este equipamento também realiza a aplicação da técnica de Sistema de Energia Dispersa (EDS), que permite a identificação da composição superficial do material investigado.

3.1.1.6 Isotermas de equilíbrio

Neste trabalho, as isotermas de sorção foram obtidas através do método estático, que será descrito a seguir. Os ensaios foram realizados no Centro de Secagem, localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. Para todas as temperaturas, os ensaios foram realizados em triplicata. O aparato experimental foi constituído de recipientes de vidro onde foi adicionado a cada recipiente 40 mL de uma solução de ácido sulfúrico em onze diferentes concentrações (Tabela 7), obtendo-se uma variação na atividade de água no seu interior de 0,05 a 0,88.

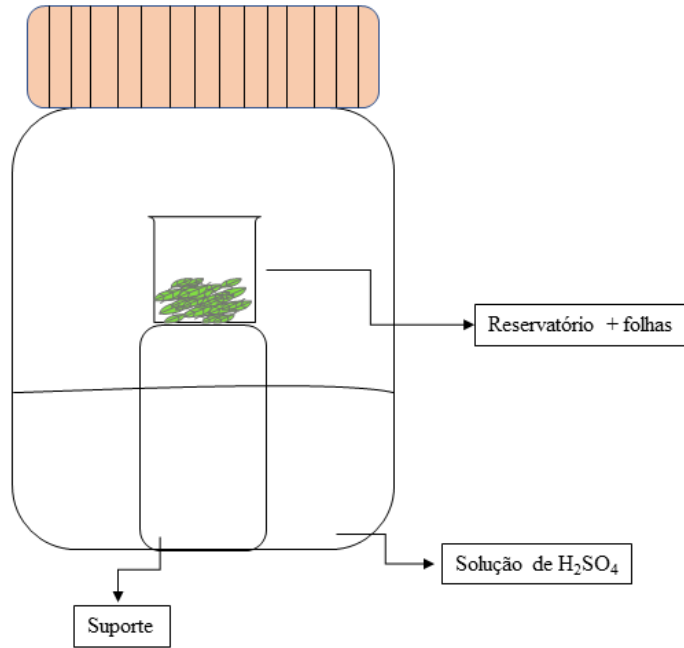
Tabela 7 - Valores de umidade relativa do ar relacionados à concentração de ácido sulfúrico em soluções aquosas nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

| Solução de H ₂ SO ₄ (%m/m) | Umidade Relativa do Ar (%) | | |
|---|----------------------------|-------|--------|
| | 50°C | 60°C | 70°C |
| 20 | 0,882 | 0,877 | 0,881 |
| 25 | 0,821 | 0,819 | 0,823 |
| 30 | 0,760 | 0,762 | 0,766 |
| 35 | 0,673 | 0,679 | 0,684 |
| 40 | 0,586 | 0,596 | 0,602 |
| 45 | 0,483 | 0,494 | 0,503 |
| 50 | 0,380 | 0,392 | 0,403 |
| 55 | 0,284 | 0,295 | 0,306 |
| 60 | 0,187 | 0,198 | 0,2086 |
| 65 | 0,122 | 0,130 | 0,139 |
| 70 | 0,057 | 0,063 | 0,069 |

Fonte: Adaptado de Cagliari (2017).

Em cada recipiente foram adicionados aproximadamente 0,6g de folhas *in natura* em um cadinho de plástico, que posteriormente foi acondicionado em um suporte no interior do recipiente. A Figura 12 apresenta um esquema do aparato experimental. Após acondicionadas as amostras, os recipientes foram hermeticamente fechados e levados para uma câmara climática Tecnal (Modelo TE - 4001), onde a temperatura foi ajustada. A verificação da perda de massa foi realizada no sétimo, décimo e décimo quarto dia, uma vez que este período foi suficiente para se verificar que a massa permanecia constante, indicando que o equilíbrio termodinâmico foi alcançado para as amostras em todas as temperaturas. A umidade final de cada amostra foi determinada pelo método da estufa a (105±3°C) por 24 h.

Figura 12 - Esquema do aparato experimental utilizado para a obtenção das isotermas de sorção.



Fonte: Acervo Pessoal.

Para descrever os dados experimentais de isotermas de equilíbrio de sorção, dois modelos matemáticos foram utilizados, sendo eles os modelos de GAB (Equação 3.7) e Oswin modificado (Equação 3.8). O primeiro é um modelo que apresenta parâmetros físicos associados ao processo de sorção, por outro lado, o modelo de Oswin é totalmente empírico.

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_B \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 - a_w + C_B \cdot a_w)} \quad (3.7)$$

$$X_e = (a - bT) \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b \quad (3.8)$$

A fim de constatar a capacidade de predição aos dados experimentais de cada modelo, foram avaliados o erro médio relativo (E) (Equação 3.9) e o coeficiente de correlação (R²). Os modelos que apresentaram erro médio relativo menor que 10% e R² próximo à unidade foram os modelos que se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais.

$$E = \frac{100}{n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{|X_{e,exp} - X_{e,te}|}{X_{e,exp}} \right) \quad (3.9)$$

3.1.1.7 Análises térmicas

Análises termogravimétricas (TG/DTG/DTA) e de calorimetria exploratória diferencial de temperatura modulada (MTDSC) foram efetuadas para as folhas inteiras, tanto na sua forma *in natura* quanto seca. Para cada ensaio, uma pequena amostra de cada folha foi obtida e, posteriormente, foram realizadas as análises térmicas. As análises termogravimétricas das folhas foram realizadas em um equipamento Shimadzu (TGA-50/50H, Japão). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂ (50 ml min⁻¹). A massa de amostra foi de aproximadamente 10,0 mg para cada ensaio onde foram analisadas as folhas secas e moídas. Já para as folhas *in natura*, foram obtidas alíquotas em forma de disco, com intuito de manter a estrutura da folha na sua forma *in natura*. A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um calorímetro DSC Q2000 (TA Instruments, USA), equipado com acessório de refrigeração RCS e N₂ como gás de purga (50 ml min⁻¹) e localizado no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C min⁻¹. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio (99,99%). As massas das panelas e tampas da referência e das amostras eram de cerca de 51 mg. As amostras foram fechadas em panelas de alumínio com tampas herméticas e submetidas a um ciclo de aquecimento (25 a 400 °C). As massas das amostras foram pesadas em uma balança Sartorius (M500P) com uma precisão de (± 0,001 mg). Os dados foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA). Uma propriedade térmica importante que também pode ser determinada a partir desta técnica é o calor específico, definido por:

$$c_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P=\text{cte}} \quad (3.10)$$

3.1.2 Secagem

3.1.2.1 Secagem em estufa de convecção forçada

Os experimentos de secagem foram realizados em triplicata em uma estufa de convecção forçada (Tecnal, modelo TE-394-1), onde as temperaturas de 50, 60 e 70 °C foram avaliadas. Amostras de 10,0 g de folhas foram colocadas em bandeja perfuradas de alumínio,

com 10 cm de largura e 15 cm de comprimento. A perda de peso das amostras foi monitorada em intervalos de 5 minutos através de uma balança eletrônica digital (Model BP 3100S, Satorius, Germany). Os experimentos foram finalizados até quando não se observou variação de massa depois de três pesagens consecutivas. Com os dados obtidos foram calculados a razão de umidade (MR) e a taxa de secagem (N), através das Equações (3.11) e (3.12):

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (3.11)$$

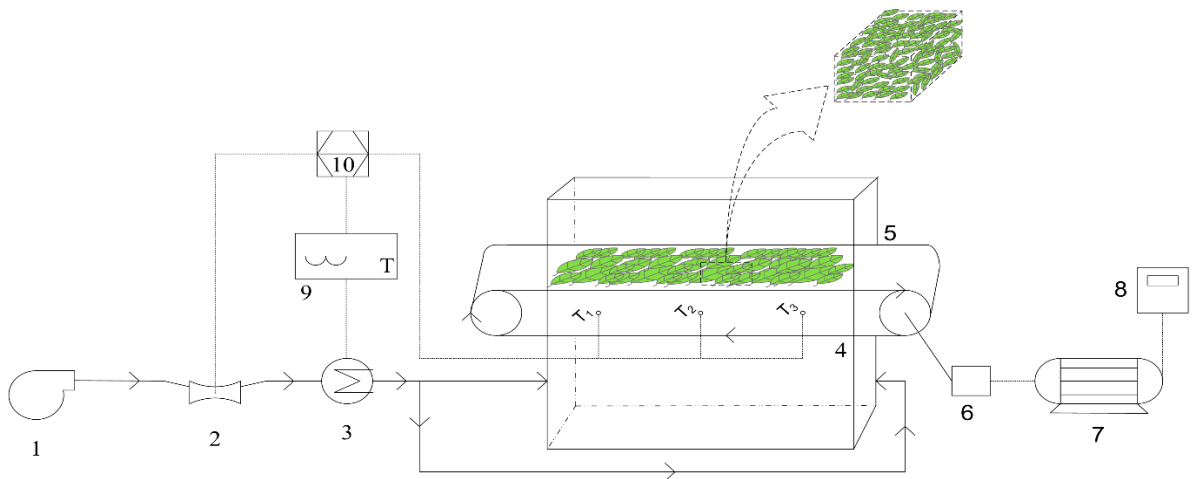
$$N = \frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \quad (3.12)$$

onde X é a umidade do material em um tempo t qualquer, X_e é a umidade de equilíbrio e X_0 é a umidade inicial do material.

3.1.2.2 Secador de esteira

O equipamento utilizado para a secagem de folhas de pitangueira e oliveira foi o mesmo utilizado para a secagem de sementes de gramíneas da espécie *Brachiaria brizantha* (ARNOSTI JÚNIOR, 1997; FUMAGALLI, 2007; MIRANDA, VIEIRA, FREIRE, 2011) e sementes de linhaça (VIEIRA, 2012) em trabalhos anteriores do grupo, nos quais são fornecidos detalhes dos componentes mecânicos utilizados. A Figura 13 apresenta um esquema e fotos do secador de esteira.

Figura 13 - Secador de esteira utilizado na secagem de folhas de pitangueira e oliveira.



Fonte: Acervo Pessoal.

O ar era proveniente de um soprador radial (1) que alimentava uma linha na qual foram instaladas duas válvulas gaveta à jusante do soprador para realizar o ajuste da vazão de ar que era aferida por uma placa de orifício (2). A linha de ar foi confeccionada com tubulações de aço carbono de 2 polegadas de diâmetro nominal. Um aquecedor elétrico ligado (3) a um controlador de temperatura (9) (Flyever, modelo FE50RP) eram responsáveis pelo aquecimento do ar e pelo controle da temperatura do ar de secagem. O secador propriamente dito consistia de uma câmara de pleno de 0,8 m de altura (4); da esteira transportadora construída em tela de aço inoxidável e apoiada sobre rolamentos para permitir seu deslocamento e pela secção de secagem, com 0,10 m de largura e 0,60 m de comprimento (5).

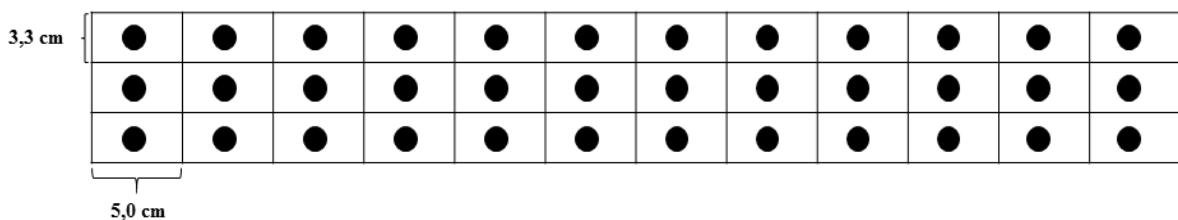
Um motor de corrente contínua com 0,5 CV de potência e com uma redução de 1:20 (6) movimentava a tela de aço através da câmara de secagem (7). A velocidade do motor era controlada através de um potenciômetro (8). A alimentação do material foi realizada manualmente e em batelada para cada ensaio.

- Avaliações preliminares

a) Verificação da uniformidade do escoamento do ar:

Para verificar a uniformidade do escoamento do ar de secagem ao longo do comprimento da esteira, foram aferidos perfis de velocidade na câmara de secagem, a uma distância de aproximadamente 5,0 cm acima do sistema de distribuição de ar utilizando um anemômetro de fio quente (TSI – modelo 8345) com precisão de $\pm 0,001 \text{ m.s}^{-1}$, para uma velocidade média do ar de secagem de $1,0 \text{ m.s}^{-1}$. As medidas de velocidade foram realizadas de acordo com o esquema apresentado na Figura 14, onde a região que compreende a secção de secagem foi dividida em trinta e seis partes e a medida de velocidade foi feita na posição central de cada região. As medidas foram realizadas em triplicata e uma superfície de contorno foi construída para representar a velocidade do ar de secagem em função da largura e do comprimento da secção de secagem.

Figura 14 - Esquema da divisão da câmara de secagem para a realização de medidas de velocidade do ar de secagem.



Fonte: Acervo Pessoal.

b) Calibração dos termopares:

Os termopares utilizados nos ensaios de secagem em secador de esteira foram previamente calibrados. No total, 10 termopares do tipo T foram ligados a um sistema de aquisição de dados, implementado através de uma rotina no software Labview 8.5. A calibração foi realizada utilizando-se um calibrador de termopares Techne (modelo DB-35L), com precisão de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Os termopares foram submetidos a temperaturas de 10; 20; 30;40;

50; 60 e 70 °C. O procedimento experimental consiste no ajuste da temperatura no calibrador de termopares, seguido da inserção do termopar no calibrador e, por fim, a averiguação da variação da temperatura no sistema de aquisição de dados até que não fosse mais verificado variações nas medidas. Os valores de temperatura obtidos para cada termopar foram utilizados para a construção de gráficos de temperatura lida pelo termopar em função da temperatura ajustada no calibrador. Para os 10 termopares, foi realizado a regressão linear dos dados para verificar a precisão dos mesmos.

c) Análise da velocidade da esteira:

A fim de estimar o tempo de residência das folhas na esteira, foram realizadas medidas de velocidade da esteira para diferentes posições do potenciômetro. Um gráfico relacionando a velocidade da esteira com a posição indicada no potenciômetro foi obtido. Para isto, realizou-se a variação do potenciômetro de 5 a 100% em intervalos de 5% e aferiu-se o tempo necessário para o deslocamento da esteira entre a entrada e saída da secção de secagem com o auxílio de um cronometro digital. Após isto, foi realizada a regressão linear dos dados experimentais para se obter uma função relacionando a velocidade da esteira e a posição do potenciômetro.

d) Análise da influência das variáveis de processo na secagem de folhas:

Com intuito de investigar quais variáveis teriam influência significativa no processo de secagem das folhas no secador de esteira, um planejamento experimental do tipo Plackett & Burman foi utilizado. Nesta etapa foram utilizadas as folhas de pitangueira para a realização dos ensaios, uma vez que havia maior facilidade da obtenção das amostras ao longo do ano, pois inúmeras pitangueiras podem ser encontradas no Campus da UFSCar. As variáveis avaliadas foram a temperatura do ar de secagem, a velocidade do ar de secagem e o tempo de residência das folhas no secador. A variável de resposta foi a umidade de descarga. A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento experimental.

Tabela 8 - Matriz de fatores do delineamento Plackett & Burman.

| Ensaio | T (°C) | u _{ar} (m.s ⁻¹) | τ (s) |
|--------|---------|--------------------------------------|-----------|
| 1 | 70(+1) | 0,6(-1) | 3600 (-1) |
| 2 | 70(+1) | 1,0(+1) | 3600 (-1) |
| 3 | 70(+1) | 0,6(+1) | 360 (+1) |
| 4 | 50 (-1) | 1,0 (+1) | 360 (+1) |
| 5 | 70(+1) | 0,6 (-1) | 360 (+1) |
| 6 | 50 (-1) | 1,0 (+1) | 3600 (-1) |
| 7 | 50 (-1) | 0,6 (-1) | 360 (+1) |
| 8 | 50 (-1) | 0,6 (-1) | 3600 (-1) |
| 9 | 60 (0) | 0,8 (0) | 600 (0) |
| 10 | 60 (0) | 0,8(0) | 600 (0) |
| 11 | 60 (0) | 0,8(0) | 600 (0) |

Fonte: Acervo pessoal.

A análise do planejamento de experimentos apresentado na Tabela 8 foi realizada através do Software STATISTICA 7.0, onde foram determinados os parâmetros significativos para o processo de secagem em secador de esteira com 95% de confiança ($p < 0,05$). Após análise da significância dos parâmetros investigados, foram escolhidos os valores dos parâmetros operacionais para a realização dos ensaios de secagem de folhas, para os quais foram avaliados a cinética de secagem do processo e a qualidade dos extratos em termos de composição e atividade antioxidante. Além disso, a temperatura da superfície das folhas ao longo do comprimento da secção de secagem foi medida usando um termômetro de infravermelho com precisão de ± 2 °C operando em uma faixa de -18 a 300 °C. Por uma questão de padronização das medidas, a distância de 5 cm em relação as folhas foram respeitadas em todas as medidas de temperatura aferidas no processo de secagem de folhas de pitangueira.

- Secagem de folhas em secador de esteira

A análise da secagem de folhas de pitangueira e oliveira foi realizada em 2 etapas. Em condições similares de velocidade e temperatura do ar, a umidade das folhas é dependente da posição na esteira, que conseqüentemente está relacionada com o tempo de residência do

material na câmara de secagem. Desta maneira, em um primeiro momento, resultados experimentais da variação da umidade das folhas em função do tempo foram obtidos com a esteira operando com velocidade igual a zero. Uma vez que as folhas possuem dimensões relativamente grandes e elevada área superficial, a retirada de amostras para a pesagem ao longo da secagem acarretaria na descaracterização da camada de folhas distribuídas sobre a esteira. Por isto, uma bandeja perfurada com aberturas de 1 cm e com as mesmas dimensões da esteira original foi sobreposta na câmara de secagem para a obtenção da cinética de secagem com a esteira parada. As folhas, com umidade inicial conhecida, foram arranjadas de modo a formar um leito fino de altura $\leq 0,03\text{m}$. Para tal, em média 60 g de folhas foram utilizadas. As pesagens para determinação da perda de umidade das folhas foram realizadas em intervalos de 5 minutos usando uma balança analítica digital (GEHAKA, BG440) e os ensaios foram cessados quando não foram mais observadas variações significativas na massa das folhas (a partir da terceira casa decimal).

Na segunda etapa, a temperatura das folhas foi medida em função da sua posição ao longo da secção de secagem. Neste caso, após o ajuste da velocidade da esteira ($1,6 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$), as folhas foram alimentadas em uma das extremidades da câmara de secagem e medidas de temperatura foram aferidas em intervalos de 5 minutos com o auxílio de um termômetro de infravermelho. Para a realização das medidas foi delimitada uma região contendo uma amostra de folhas e esta região foi monitorada durante todo o processo de secagem. As medidas de temperatura das folhas foram realizadas em triplicata e respeitando uma distância média de 10 cm entre as folhas e o termômetro. Em todos os ensaios realizados nesta etapa, folhas *in natura* a temperatura ambiente (T_0) foram alimentadas no secador de esteira.

As temperaturas do ar de secagem utilizado no secador de esteira foram as mesmas utilizados na secagem em estufa com circulação e renovação de ar, ou seja, 50, 60 e 70 °C. As medidas da temperatura do ar de secagem na entrada da secção de secagem foram realizadas por três termopares tipo T, localizados na câmara de pleno. Na saída da secção de secagem, sete termopares tipo T foram dispostos ao longo do comprimento da secção, separados por uma distância de 10 cm um do outro. As medidas de temperatura do ar de secagem foram realizadas através de um sistema de aquisição de dados, com o auxílio de uma rotina desenvolvida no *Software Labview 15*®. Foi observado que o ar apresentou um perfil de temperatura parabólico ao longo do comprimento da esteira. Uma equação parabólica foi ajustada para descrever a variação da temperatura de secagem ao longo do comprimento da

esteira para cada condição testada e a Equação 3.13 foi utilizada para a estimativa de uma temperatura média do ar na secção de secagem.

$$T_{gm} = \frac{1}{(LS - LI)} \int_0^L T_g \cdot dx \quad (3.13)$$

onde T_m é a temperatura média da câmara de secagem, L é o comprimento da câmara de secagem, 0 é a entrada da câmara de secagem e T_g expressa a variação de temperatura ao longo do comprimento da câmara de secagem.

Na Tabela 9 são apresentadas as condições de operação (ensaios 1 a 3) empregadas nos experimentos cinéticos (ensaios 1 a 3) e as condições de operação empregadas nos experimentos de secagem (ensaios 4 a 6).

Tabela 9 - Condições de operação para a secagem de folhas de pitangueira e oliveira ($u_c=1,6 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹).

| Ensaio | u_c (m.s ⁻¹) | T_0 (°C) | T_g (°C) | T_{gm} (°C) |
|--------|-------------------------------|------------|----------------------------|------------------|
| 1 | 0 | 25,2 | $44,9 + 47,9x - 78,5x^2$ | 42,1 |
| 2 | 0 | 25,1 | $47,6 + 95,6x - 150,4x^2$ | 50,4 |
| 3 | 0 | 26,7 | $48,6 + 154,7x - 240,6x^2$ | 60,7 |
| 4 | $1,6 \times 10^{-4}$ | 23,8 | $44,9 + 47,9x - 78,5x^2$ | 42,1 |
| 5 | $1,6 \times 10^{-4}$ | 25,4 | $47,6 + 95,6x - 150,4x^2$ | 50,4 |
| 6 | $1,6 \times 10^{-4}$ | 24,1 | $48,6 + 154,7x - 240,6x^2$ | 60,7 |

Fonte: Acervo pessoal.

- Modelagem matemática

A modelagem matemática adotada neste trabalho baseia-se no modelo proposto por KOOP et al. (2014), proposto pelos autores para descrever a secagem de folhas de chá mate em um secador de esteira. O modelo proposto é baseado no modelo de duas fases, conforme apresentado nas equações 2.21 a 2.24. Para a resolução deste modelo, as seguintes hipóteses foram assumidas:

- o elemento de volume para aplicação dos balanços de massa e energia é um meio poroso constituído por uma fase fluida e uma fase sólida, que são

respectivamente o fluido de secagem e uma mistura de água (na forma líquida, vapor ou ambos) líquida e matéria seca, respectivamente;

- as transferências de calor e massa são uma combinação de resistências internas e externas finitas;
- a fase gás se comporta como um gás ideal;
- gradientes de umidade e mudanças nas propriedades do ar que percola o leito foram negligenciadas como usualmente é feito na secagem em camada fina;
- a porosidade do pacote de folhas é considerada constante, e
- os efeitos de encolhimento foram negligenciados.

As propriedades termofísicas das folhas de pitangueira e oliveira, tais como calor específico e umidade de equilíbrio foram obtidas através de análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential scanning calorimetry*) e através do método gravimétrico utilizando ácido sulfúrico em diversas concentrações, respectivamente, conforme apresentado no tópico de metodologia. As propriedades termodinâmicas da água foram obtidas através de tabelas termodinâmicas (BORGNAKKE E SONTAG, 2013). As propriedades do ar de secagem foram determinadas através das correlações descritas nas Equações (3.14) e (3.15) (INCROPERA E DEWITT, 2014):

$$C_{pg} = e_1 + e_2 T_g + e_3 T_g^2 \quad (3.14)$$

$$\rho_g = f_1 + f_2 T_g + f_3 T_g^2 \quad (3.15)$$

onde $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, f_1, f_2, f_3$ e f_4 são os coeficientes utilizados para o cálculo das propriedades do ar, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Coeficientes para determinação das propriedades do ar (HOLMAN, 1983).

| e_1 | e_2 | e_3 | Temperatura (°C) |
|--------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 1005,6 | $7,31 \times 10^{-3}$ | $4,32 \times 10^{-4}$ | 0 a 300 |
| f_1 | f_2 | f_3 | Temperatura (°C) |
| 1,298 | $-4,58 \times 10^{-3}$ | $9,60 \times 10^{-6}$ | -20 a 180 |

O modelo descrito pelas Equações 2.15 e 2.16 foi resolvido em plataforma Matlab através do método das linhas. A dimensão do espaço que representa o comprimento da esteira foi discretizada, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias cujas

propriedades em diferentes posições da esteira dependem somente do tempo. O método de diferenças finitas à ré foi utilizado na discretização.

- Determinação dos coeficientes efetivos de transferência de calor e massa

Para a estimativa do coeficiente efetivo de transferência de massa (k_m) requerido no modelo foram realizados ajustes a partir dos dados experimentais utilizando a Equação (2.13). Valores de k_m para cada temperatura de secagem foram obtidos a partir dos dados de perda de umidade em função do tempo obtidos com a esteira parada, o que configurava uma condição de em leito fixo de camada delgada. A avaliação sobre a qualidade do ajuste foi realizada através dos valores do coeficiente de determinação (R^2) e da minimização dos mínimos quadrados.

Para a estimativa do coeficiente efetivo de transferência de calor requerido no modelo optou-se inicialmente por usar a correlação proposta por ZANOELO (2007) ajustada para a secagem de folhas de mate em secador de leito fluidizado em uma faixa de temperatura de 50 a 100°C e velocidade do ar na faixa de 0,6 m.s⁻¹ a 1,0 m.s⁻¹, dada pela Equação 3.16.

$$h_m = 4,72T_g - 9,14 \quad (3.16)$$

3.2 Resultados experimentais

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos referentes às propriedades físico-químicas das folhas de pitangueira e oliveira bem como os resultados referentes à secagem de ambas as folhas em estufa de convecção forçada e secador de esteira.

3.2.1 Caracterização das folhas

Na Tabela 11 são apresentados os valores das dimensões características e as propriedades físicas de ambas as folhas. As propriedades medidas foram diâmetro de Feret (d_F) máximo e mínimo, diâmetro médio (d_m), perímetro (P) e área projetada (a_{proj}), área superficial (a_p), volume (V_p), razão A_p/V_p , esfericidade (ϕ), circularidade (θ), espessura (δ), massa específica real (ρ_s) e umidade inicial (M_i).

Tabela 11 - Dimensões características e propriedades físicas das folhas de pitangueira e oliveira *in natura*.

| Propriedades | Pitangueira | Oliveira |
|--|-------------|-------------|
| d_F máximo (cm) | 6,6±0,5 | 6±1 |
| d_F mínimo (cm) | 2,93±0,09 | 1,1±0,2 |
| d_m (cm) | 4,7±0,3 | 3,4±0,4 |
| P (cm) | 18±1 | 14±2 |
| a_{proj} (cm²) | 12±1 | 3,8±0,7 |
| δ (cm) | 0,031±0,005 | 0,040±0,004 |
| a_p (cm²) | 24±2 | 8±1 |
| V_p (cm³) | 0,176 | 0,302 |
| A_p/V_p (cm⁻¹) | 135 | 21 |
| g (-) | 8,1 | 7,8 |
| φ (-) | 0,123 | 0,126 |
| ρ_s (g.cm⁻³) | 1,514±0,001 | 1,391±0,006 |
| M_i (b.u.) | 55±2 | 53±1 |

Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser visto na Tabela 11, as folhas de pitangueira e oliveira possuem diâmetro de Feret máximo com valores semelhantes, entretanto, os valores de diâmetro de Feret mínimo divergem entre as duas folhas, sendo o d_F mínimo das folhas de pitangueira cerca de três vezes maior do que o d_F mínimo das folhas de oliveira. Tendo em vista esta diferença, é possível observar que todas as outras dimensões características seguem a mesma tendência, conforme pode ser visto nos valores de área projetada, que é de 12±1 cm² para as folhas de pitangueira e 3,8±0,7 cm² para as folhas de oliveira. Outra diferença significativa é observada no perímetro das folhas, com um valor de 18±1 cm para as folhas de pitangueira e de 14±2 cm para as folhas de oliveira.

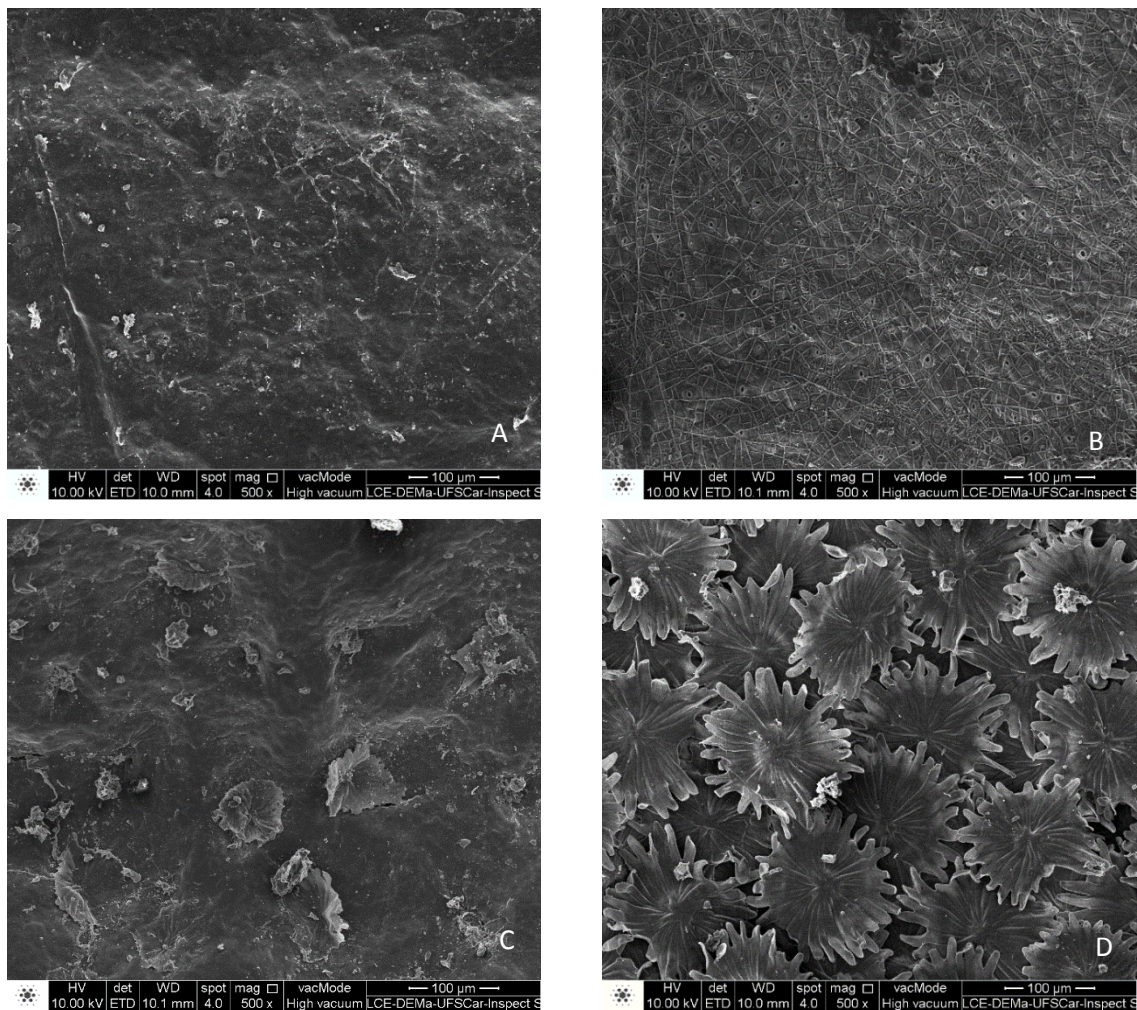
Em relação à forma, ambas as folhas apresentam baixa esfericidade (menor que 0,2), com áreas superficiais de 24±2 cm² e 8±1 cm² e volumes de 0,176 cm³ e 0,302 cm³ para as folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente. Em relação ao volume das folhas, observa-se que as folhas de pitangueira possuem volume aproximadamente duas vezes maior que o volume das folhas de oliveira, o que proporciona uma razão A_p/V_p significativamente maior para as folhas de pitangueira.

A massa específica real das folhas de pitangueira e oliveira foi de 1,514±0,001 g.cm⁻³ e 1,391±0,006 g.cm⁻³, respectivamente. MARTINEZ-CORRÊA et al. (2011) obtiveram um valor de 1,48±0,04 g.cm⁻³ para as folhas de pitangueira, enquanto que para as folhas de oliveira

não foram encontrados resultados de massa específica real na literatura. Entretanto, é possível notar que os valores de massa específica para ambas as folhas são próximos e, uma vez que as folhas são basicamente compostas por celulose, hemicelulose, lignina e pectina, a diferença deve estar associada às características específicas de cada espécie como, por exemplo, a estrutura interna.

A morfologia das folhas de pitangueira e oliveira pode ser avaliada com base nas micrografias obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, conforme mostra a Figura 15.

Figura 15 Microscopias eletrônicas de varredura das folhas de pitangueira e oliveira. A) superfície adaxial das folhas de pitangueira, 500x. B) Superfície abaxial das folhas de pitangueira, 500x. C) Superfície adaxial das folhas de oliveira, 500x. D) Superfície abaxial das folhas de oliveira.

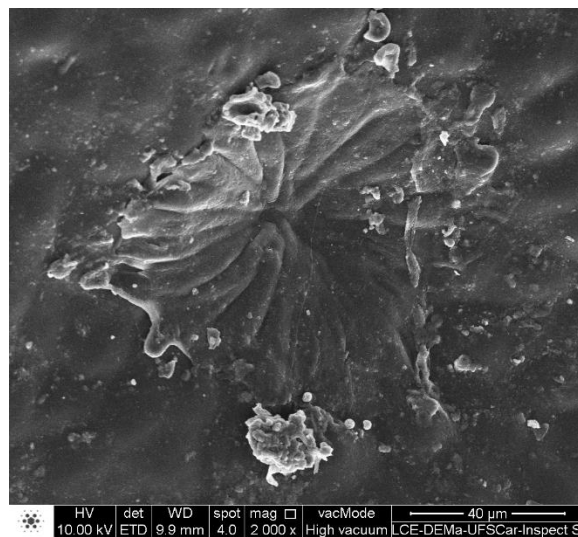


Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser visto na Figura 15, as folhas de pitangueira e oliveira possuem aspectos morfológicos distintos, principalmente na região abaxial (superfície inferior). Enquanto a superfície abaxial (Figura 15 B) das folhas de pitangueira possuem estômatos ao nível da epiderme e algumas ramificações na forma de tricomas estriados, nas folhas de oliveira (Figura 15 D) não é possível a visualização dos mesmos. No caso das folhas de oliveira, os estômatos encontram-se protegidos pelos tricomas peltados, que são elementos em forma de escudos com função de proteger as folhas de ações mecânicas como o ataque de predadores, controlar a temperatura e a perda de água no interior da folha quando a mesma passa por um estresse hídrico, por exemplo. Além disso, os tricomas peltados são responsáveis por sintetizar, acumular e muitas vezes excretar uma grande variedade de metabólitos secundários, tais como terpenos, ácidos graxos derivativos, alcaloides ou proteínas.

As folhas de oliveira são cobertas por tricomas peltados não glandulares, que consistem de uma pequena haste imersa na epiderme foliar e um topo em formato de escudo, conforme apresenta a Figura 16.

Figura 16 -Tricoma peltado observado na superfície adaxial de uma folha de oliveira, 2000x.

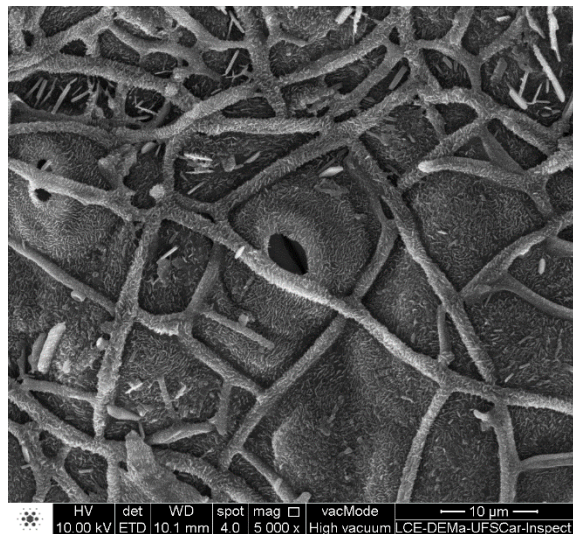


Fonte: Acervo Pessoal.

As folhas de oliveira jovens possuem tricomas peltados em ambas superfícies, adaxial e abaxial. Na medida que as folhas se desenvolvem e expandem, a densidade de tricomas na superfície adaxial é gradualmente reduzida. Portanto, as folhas de oliveira que já atingiram a maturidade terão uma camada densa de tricomas peltados apenas na sua superfície abaxial. As folhas de pitangueira, por sua vez, possuem tricomas não-glandulares agudos,

unicelulares e estriados. Diferentemente das folhas de oliveira, a ausência de célula pedal e uma base muito estreita tornam frágil a inserção do tricoma na epiderme, contribuindo para a glabrescência foliar. Desta forma, em determinado momento, a folha pode perder seus tricomas, sendo chamadas de folhas glabras (“calvas”). A perda dos tricomas pode ser consequência de estresse hídrico, biótico, abiótico ou resultado do aumento da temperatura, como no caso do processo de secagem. Devido ao estresse proveniente do aumento da temperatura do ar, os estômatos são forçados a abrir e, como a folha pode perder seus tricomas ao longo do processo, o transporte de vapor d’água do interior da estrutura foliar para o ambiente é facilitado (FELLER, 2006; URBAN et al., 2017). A Figura 17 apresenta os estômatos e os tricomas estriados encontrados na superfície abaxial das folhas de pitangueira.

Figura 17 - Estômatos e tricomas estriados observados na superfície abaxial das folha de pitangueira, 5000x.



Fonte: Acervo pessoal.

FAHN (1986) realizou uma análise das propriedades funcionais e estruturais de 12 folhas de distintas espécies. Uma parte do trabalho concentrou-se na avaliação da capacidade de transporte de água através dos tricomas, onde o autor conclui que os tricomas possuem células endodérmicas que impedem o escoamento apoplástico da água no interior do tricoma, ficando clara a contribuição do mesmo no aumento da resistência ao transporte de massa no interior da folha. Além da análise morfológica realizada através da microscopia eletrônica de varredura, a técnica de sistema de energia dispersa (EDS) foi utilizada para a determinação da composição superficial das folhas de pitangueira e oliveira. A Tabela 12 apresenta a composição química superficial de ambas as folhas.

Tabela 12 - Composição química superficial das folhas de pitangueira e oliveira através da técnica de EDS.

| Elemento | ADP* | ADO* | ABP* | ABO* |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C | 75,2 | 70,4 | 72,9 | 74,1 |
| O | 22,9 | 17,4 | 24,9 | 24,7 |
| Mg | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,1 |
| Al | 0 | 3,5 | 0 | 0 |
| Si | 0,6 | 3,3 | 0,2 | 0 |
| Ca | 0,3 | 0,2 | 0,6 | 0,6 |
| K | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 0,6 |

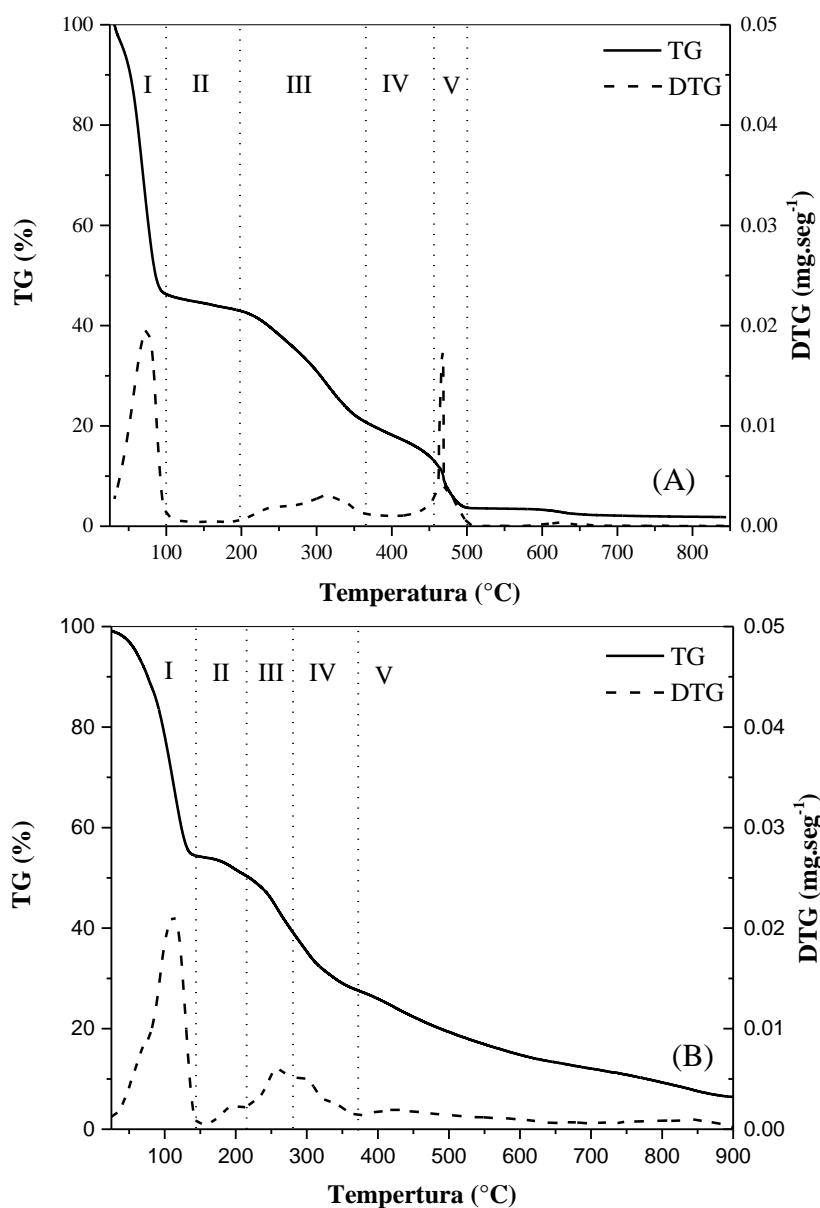
*ADP: Superfície adaxial das folhas de pitangueira; ADO: Superfície adaxial das folhas de oliveira; ABP: Superfície abaxial das folhas de pitangueira; ABO: Superfície abaxial das folhas de oliveira. Fonte: Acervo pessoal.

Na Tabela 12 fica evidente que as superfícies tanto das folhas de pitangueira como das folhas de oliveira são compostas basicamente por átomos de carbono, oxigênio e alguns traços de magnésio, silício, cálcio, potássio e alumínio. De acordo com a literatura, as folhas são compostos basicamente de lignina, celulose, hemicelulose e pectina (LIMA et al., 2013). Esses quatro compostos são os responsáveis pela composição das paredes celulares vegetais que proporcionam à planta a pressão de turgor, que por sua vez é responsável por estabelecer a característica rígida das folhas. Com intuito de aprofundar essa análise, um estudo sobre o comportamento térmico das folhas de pitangueira e oliveira foi realizado.

As análises do comportamento térmico de ambas as folhas foram realizadas através das técnicas termogravimétrica e por calorimetria exploratória diferencial. A primeira técnica permite a determinação das temperaturas de degradação dos constituintes do material, uma vez que o material é gradativamente aquecido e a degradação dos seus constituintes é indicada através dos picos de liberação de calor registrados pelo analisador. A análise termogravimétrica é muito usada para simular o comportamento do material quando submetido a um processo de queima, como a pirólise, por exemplo (FERNANDES et al., 2013; SELLIN et al., 2016). Essa análise pode ser útil para avaliar o comportamento do material em processos envolvendo geração de energia, lembrando que o processamento das folhas produz resíduos em inúmeras indústrias que podem eventualmente ser utilizados como biomassa para geração de energia. Na Figura 18 são apresentadas as curvas termogravimétricas obtidas para ambas as folhas *in natura* com intuito de identificar os picos

característicos que complementam o que foi apresentado nas análises de composição química superficial através da técnica de EDS e o que é relatado na literatura. As análises termogravimétricas realizadas para as folhas secas nas temperaturas estudadas neste trabalho serão apresentadas na seção 3.2.3.

Figura 18 Análise termogravimétrica das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) sobre atmosfera inerte.



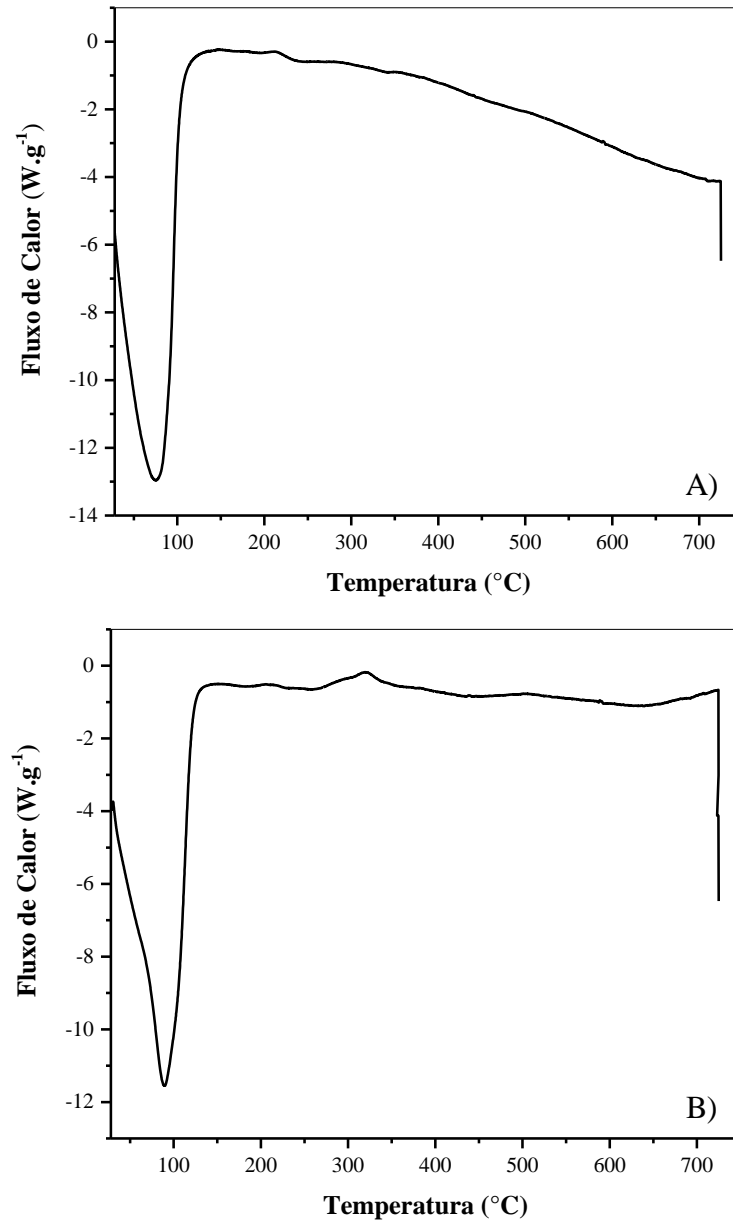
Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser observado na Figura 18 (A), as folhas de pitangueira possuem seis principais estágios de degradação térmica de frações lignocelulósicas. Partindo da

temperatura ambiente até aproximadamente 100°C existe um evento de perda de massa que está relacionado à perda de água fisicamente ligada ao material. No intervalo de 100°C até aproximadamente 200°C encontra-se o evento relacionado à perda de água quimicamente ligada às macromoléculas presentes na matriz vegetal, a qual não pode ser removida no processo de secagem. A degradação da hemicelulose ocorre na faixa de temperatura de 200°C até aproximadamente 300°C. De 300°C até aproximadamente 500°C existe uma grande perda de massa relacionada à degradação da celulose e parte da lignina presente nas folhas e, por fim, acima de 500°C é observado o evento indicativo da degradação térmica da lignina remanescente. Outro aspecto interessante fica a critério do evento relacionado à água adsorvida (fisicamente ligada) nas folhas. Na Figura 18 (A) pode-se notar que a variação de massa no primeiro evento é aproximadamente 55%, exatamente a umidade inicial em base úmida das folhas de pitangueira obtida através do método gravimétrico a $(105\pm 3^\circ\text{C})$ por 24 h. Desta forma, fica evidente que tanto no processo de secagem quanto no método gravimétrico não é possível a remoção da água quimiossorvida nas folhas, uma vez que é necessário um alto fornecimento de energia ao material para que seja removida esta umidade residual. Além disso, logo após o evento referente à água fisicamente adsorvida é possível notar uma pequena inclinação na curva de perda de massa, a qual está associada à água quimicamente ligada ao material vegetal, que para as folhas de pitangueira é aproximadamente 4% em base úmida. Para as folhas de oliveira, eventos similares aos das folhas de pitangueira foram encontrados, como pode ser observado na Figura 18 (B). Contudo, o último evento relacionado a lignina residual não é observado para as folhas de oliveira na mesma intensidade do que para as folhas de pitangueira. Além disso, um conteúdo de umidade quimicamente ligada ligeiramente maior é observado para a folha de oliveira em relação à folha de pitangueira.

Os resultados da técnica de calorimetria exploratória diferencial sobre atmosfera inerte, com dados de fluxo de calor em função da temperatura são apresentados na Figura 19 (A-B), para as folhas de pitangueira (Figura 19 A) e para as folhas de oliveira (Figura 19 B). Os resultados apresentados a seguir são para ambas as folhas *in natura*.

Figura 19 - Comportamento térmico das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) in natura através da técnica de calorimetria exploratória diferencial.

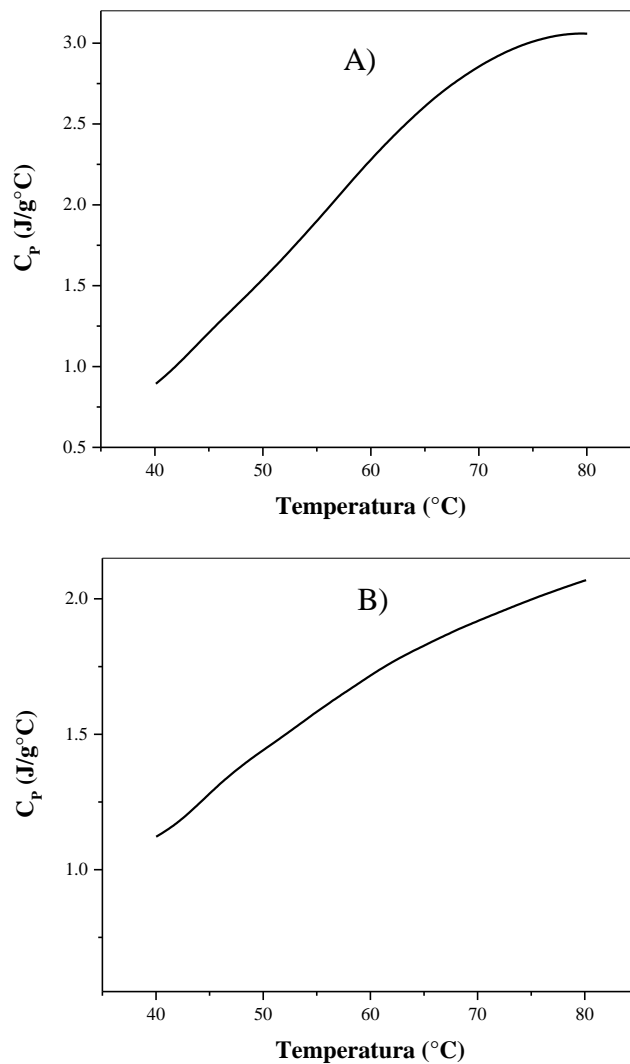


Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 19 (A-B), é possível observar que para ambas as folhas um único evento se destaca, em uma faixa de temperatura que vai de 25°C a 100°C para as folhas de pitangueira e 25 a 150°C para as folhas de oliveira. Assim como apresentado na análise termogravimétrica, este evento se refere à remoção da umidade contida no interior das folhas. Um aspecto interessante fica a critério das inclinações dos eventos para as duas folhas e também para a diferença na faixa de temperatura onde o evento ocorre. Estas duas observações podem ser associadas ao estado da água no interior das folhas ou até mesmo à composição

química de óleos essenciais e extratos presentes. No caso das folhas de pitangueira, o evento ocorre até 100°C e não são observadas mudanças na inclinação da reta. Já para as folhas de oliveira, observa-se a mudança de inclinação ocorrendo próxima aos 100°C. Esta mudança de inclinação indica a mudança no estado da água no interior do material e, conseqüentemente, espera-se que a secagem das folhas de oliveira imponha uma maior resistência interna a transferência de massa do que as folhas de pitangueira (FERNANDES et al., 2013; SELLIN et al., 2016). Além da análise realizada acima, a técnica de calorimetria também é utilizada para a determinação do calor específico. As Figuras 20 (A) e (B) apresentam a variação do calor específico das folhas secas e moídas de pitangueira e oliveira, respectivamente.

Figura 20 Calor específico das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) secas em função da temperatura.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme apresentado na Figura 20 (A-B), o calor específico para ambas as folhas está diretamente associado com a temperatura a qual o material é exposto. No caso das folhas de pitangueira, o calor específico variou de aproximadamente $1,0 \text{ J.g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ a $3,0 \text{ J.g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de 40 a 80°C . Para as folhas de oliveira, na mesma faixa de temperatura, o calor específico apresentou uma variação de aproximadamente $1,0 \text{ J.g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ a $2,0 \text{ J.g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Os resultados de calor específico concordam com os dados já publicados na literatura. ZANOELO, BENINCÁ E RIBEIRO (2011) realizaram ensaios experimentais para determinar o calor específico de folhas secas de chá mate (7% b.s.) através do método das misturas utilizando um calorímetro quase adiabático. O fluido calorimétrico utilizado foi a água a 300 K e os autores encontraram um valor de C_p igual a $1,78 \pm 0,45 \text{ J.g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. No trabalho de LIMA (2013), a autora realizou ensaios experimentais para a determinação do calor específico de folhas secas de manjeriço através do método de calorimetria exploratória diferencial, obtendo valores de C_p na variando de 1,38 a $2,080 \text{ J.g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Por fim, foi realizado um estudo sobre as isotermas de dessorção das folhas e os resultados são apresentados na Tabela 13. Os dados experimentais das folhas de pitangueira foram obtidos pelo autor, já para as folhas de oliveira os dados foram obtidos por CAGLIARI et al (2016) usando a mesma metodologia experimental utilizada no presente trabalho.

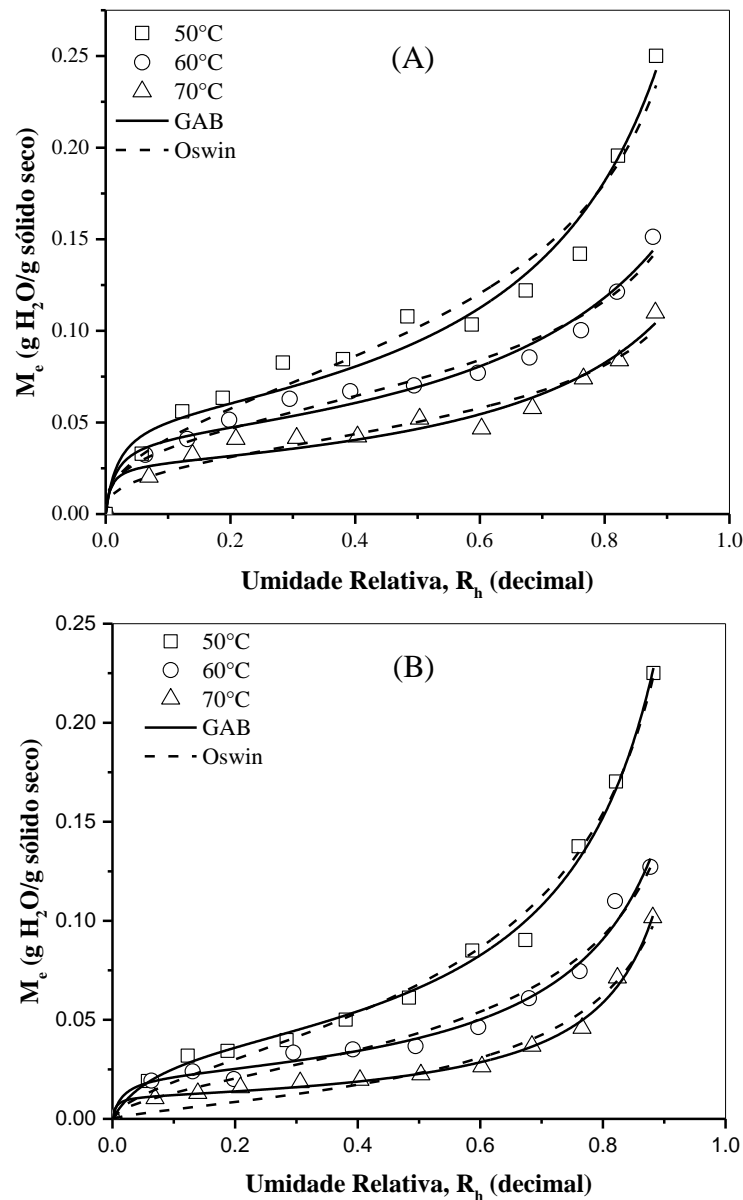
Tabela 13 -Valores de umidade de equilíbrio das folhas de pitangueira e oliveira durante a dessorção de umidade em função de T e UR.

| 50°C | | | 60°C | | | 70°C | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| UR | MeP | MeO | UR | MeP | MeO | UR | MeP | MeO |
| 0,882 | 0,252 | 0,225 | 0,877 | 0,118 | 0,127 | 0,882 | 0,098 | 0,101 |
| 0,821 | 0,196 | 0,170 | 0,819 | 0,093 | 0,109 | 0,821 | 0,083 | 0,071 |
| 0,760 | 0,142 | 0,137 | 0,762 | 0,084 | 0,074 | 0,760 | 0,073 | 0,045 |
| 0,586 | 0,101 | 0,085 | 0,596 | 0,067 | 0,046 | 0,586 | 0,057 | 0,026 |
| 0,483 | 0,107 | 0,061 | 0,494 | 0,056 | 0,036 | 0,483 | 0,046 | 0,022 |
| 0,380 | 0,085 | 0,050 | 0,392 | 0,062 | 0,035 | 0,380 | 0,052 | 0,019 |
| 0,284 | 0,082 | 0,039 | 0,295 | 0,052 | 0,033 | 0,284 | 0,042 | 0,018 |
| 0,187 | 0,063 | 0,034 | 0,198 | 0,051 | 0,020 | 0,187 | 0,041 | 0,015 |
| 0,122 | 0,056 | 0,032 | 0,130 | 0,035 | 0,023 | 0,122 | 0,032 | 0,013 |
| 0,057 | 0,033 | 0,019 | 0,063 | 0,032 | 0,019 | 0,057 | 0,010 | 0,010 |

Fonte: (MeP): Acervo pessoal; (MeO): CAGLIARI et al (2016).

Os valores apresentados na Tabela 13 foram ajustados aos modelos de Oswin e GAB. O primeiro foi utilizado em virtude de sua ampla utilização na estimativa da umidade de equilíbrio de produtos agrícolas, já o segundo foi escolhido por utilizar parâmetros com significados físicos que estão diretamente ligados ao fenômeno de dessecção e que pode ser útil na discussão do processo de secagem. A Figura 21 apresenta os ajustes realizados aos modelos propostos para as folhas de pitangueira (A) e oliveira (B).

Figura 21 Isotermas de dessecção para as folhas de pitangueira (A) e oliveira (B).



Fonte: (A) Acervo Pessoal; (B) CAGLIARI et al. (2016).

De acordo com a Figura 21 (A-B), em uma umidade relativa mantida constante, a umidade de equilíbrio das folhas de pitangueira e oliveira decrescem na medida em que a temperatura aumenta. Por outro lado, mantendo-se constante a temperatura, a umidade de

equilíbrio decresce com a redução da umidade relativa do ambiente. Ao se aumentar a temperatura, a energia de ligação entre as folhas e as moléculas de água é reduzida e, então, a umidade de equilíbrio atingida (QUIRIJNS et al., 2005). Como já apresentado no tópico 2.2, na maioria das vezes os materiais alimentícios e biológicos encolhem durante a remoção da água. Esse encolhimento pode contribuir para a deformação da estrutura física destes materiais, e neste processo alguns sítios ativos de sorção originalmente disponíveis podem ser destruídos ou pode até mesmo ocorrer a formação de sítios ativos de sorção secundários (LEWICKI, 2009; LEWICKI; PAWLAK, 2007). De um modo geral, o formato sigmoide das isotermas, classificado como isotermas do tipo II pela IUPAC, é característica de materiais biológicos. O comportamento qualitativo das curvas apresentadas na Figura 21 (A-B) concorda com as curvas observadas para outras plantas, como é o caso de folhas de manjerição, hortelã e chá, referentes aos trabalhos desenvolvidos por LIMA-CORRÊA et al. (2017), ROSANOVA et al. (2017) e HEREDIA, CASTELLO e ANDRE (2014), respectivamente. As equações de Oswin e GAB apresentaram boa concordância com os dados experimentais, com coeficientes de determinação (R^2) de 0,98 para ambas. Os valores dos parâmetros das equações de Oswin e Gab são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores dos coeficientes da equação de Oswin modificado e GAB obtidos a partir dos dados experimentais.

| Pitangueira | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| Modelo | Parâmetros | 50°C | 60°C | 70°C |
| Oswin | a | 0,050 | 0,073 | 0,101 |
| | b | 0,346 | 0,329 | 0,412 |
| | R ² | 0,950 | 0,975 | 0,965 |
| GAB | X _m | 0,053 | 0,040 | 0,027 |
| | C _g | 56,182 | 83,813 | 151,510 |
| | K | 0,883 | 0,837 | 0,839 |
| | R ² | 0,97 | 0,97 | 0,98 |
| | | | | |
| Oliveira | | | | |
| Modelo | Parâmetros | 50°C | 60°C | 70°C |
| Oswin | a | 0,068 | 0,043 | 0,023 |
| | b | 0,589 | 0,545 | 0,717 |
| | R ² | 0,99 | 0,96 | 0,96 |
| GAB | X _m | 0,037 | 0,021 | 0,011 |
| | C _g | 15,074 | 64,594 | 185,213 |
| | K | 0,949 | 0,951 | 1,00 |
| | R ² | 0,99 | 0,98 | 0,99 |
| | | | | |

Fonte: Acervo pessoal.

O parâmetro X_m representa o conteúdo de umidade na monocamada e está associado com a energia de ligação da água e com as mudanças nos sítios de sorção. De acordo com QUIRIJNS et al. (2005), os valores de X_m devem decrescer na medida em que aumenta-se a temperatura, conforme pode ser visto na Tabela 14 para as folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente. Os valores ajustados de X_m sugerem que o conteúdo de umidade na monocama é pequeno e, desta forma, o processo de dessorção remove água da multicamada. No caso do parâmetro C_g, este significa a força de ligação da água aos sítios primários de sorção. Os valores de C_g maiores do que a unidade sugerem que a monocamada é formada por água fortemente ligada aos sítios primários de sorção. Os valores de K ajustados neste estudo para as folhas de pitangueira decresceram levemente de 0,88 a 50°C para 0,83 a 60°C e 70°C, respectivamente. Já para as folhas de oliveira, os valores de K aumentaram na medida em que

elevou-se a temperatura de 50°C para 70°C. O parâmetro K caracteriza as propriedades termodinâmicas energéticas da multicamada de água em comparação à água livre. Valores de K próximos a unidade significaria que a água adsorvida na multicamada possui propriedades similares a da água líquida livre. Entretanto, normalmente espera-se que os valores de K aumentem com a elevação da temperatura. No caso apresentado na Tabela 14 para as folhas de pitangueira, observa-se que há uma diminuição nos valores de K com o aumento da temperatura. Esse comportamento sugere que alguns sítios primários de sorção possam estar sendo destruídos e, simultaneamente, sítios secundários de sorção estejam sendo formados ao longo do material. A partir disto, pode-se inferir que há alterações na estrutura física das folhas de pitangueira ao longo do processo de dessorção.

Em relação as duas folhas, é possível observar que o comportamento das curvas para as três temperaturas investigadas possuem a mesma tendência. Contudo, as folhas de pitangueira possuem valores de umidade de equilíbrio levemente maiores do que as folhas de oliveira, o que corrobora com os valores obtidos para o parâmetro K da equação de GAB. De acordo com os valores de K, a água contida na multicamada das folhas de oliveira possuem um comportamento similar à água livre, enquanto para as folhas de pitangueira a interação entre os sítios de sorção e a água contida nas folhas de pitangueira é mais forte, fazendo com que maiores umidade de equilíbrio sejam obtidas para essa folha.

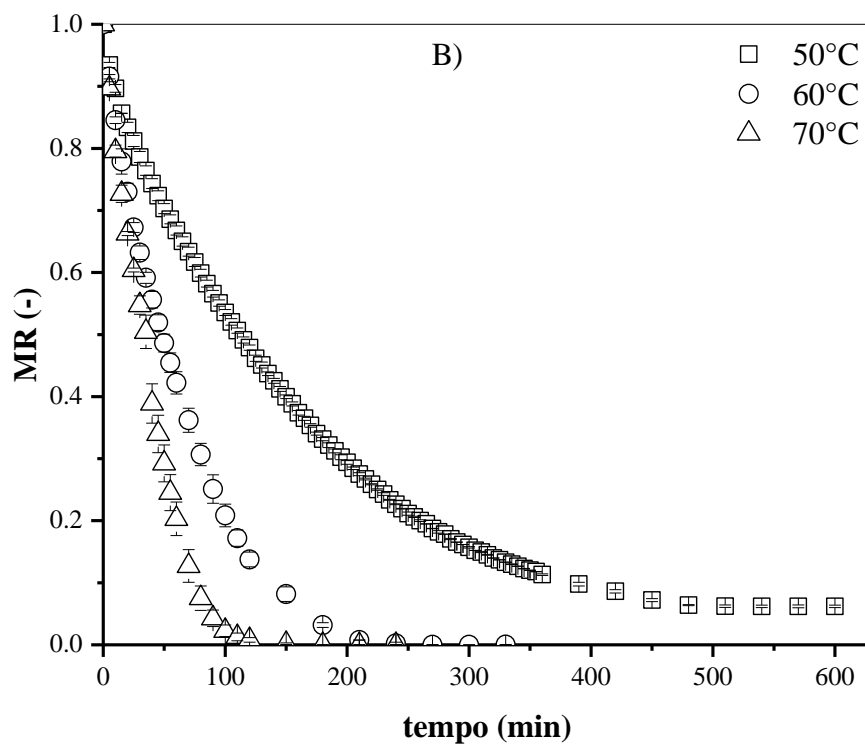
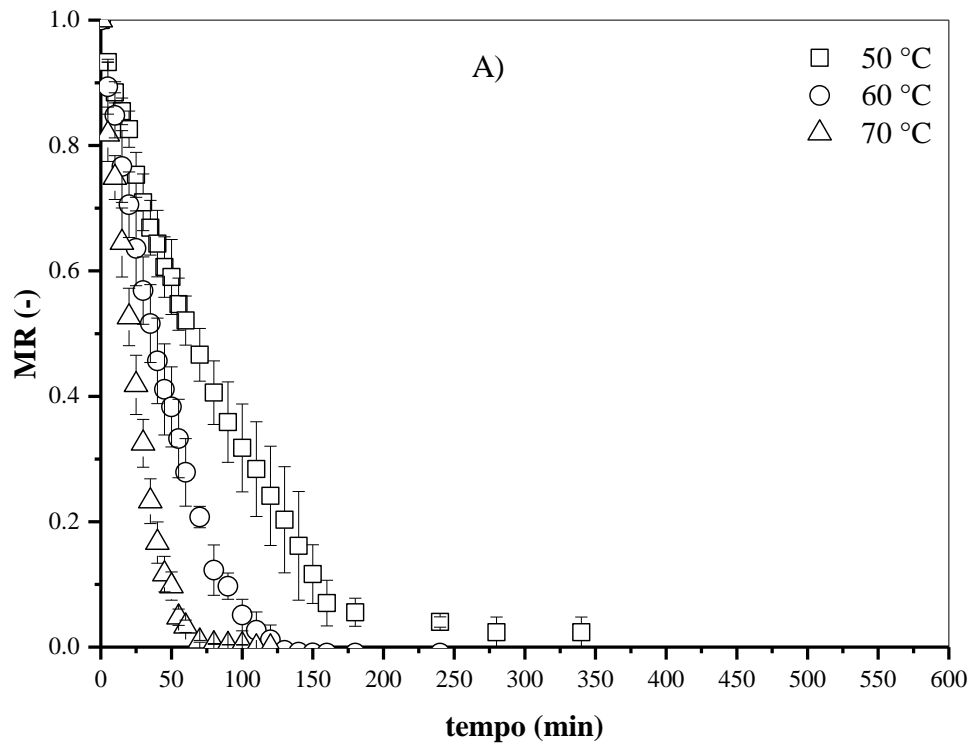
3.2.2 Secagem convectiva de folhas

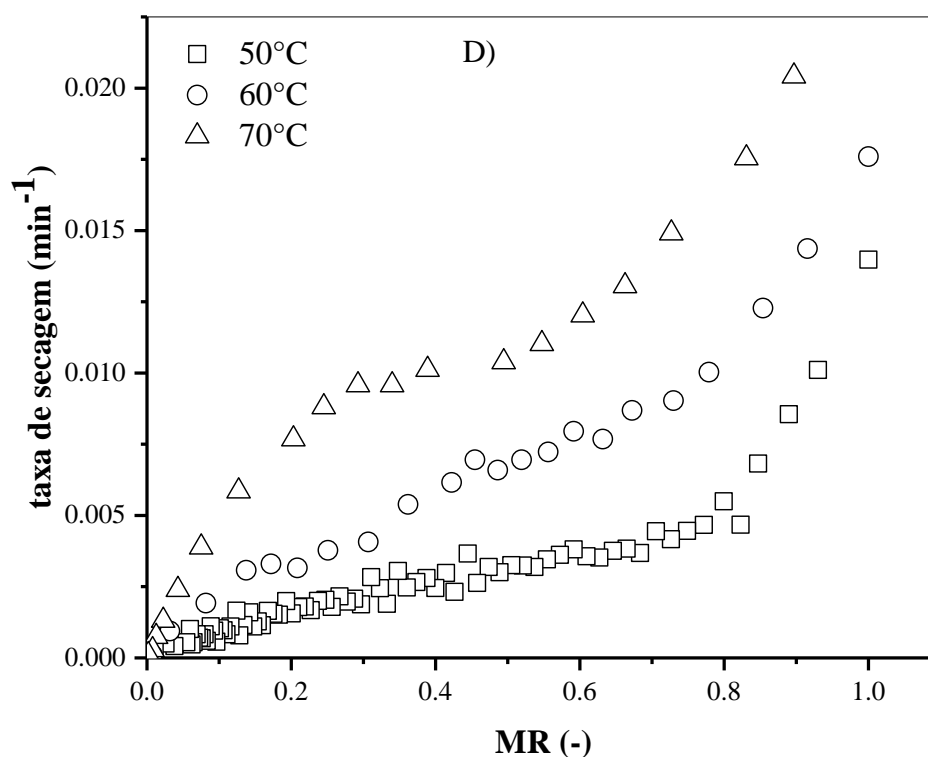
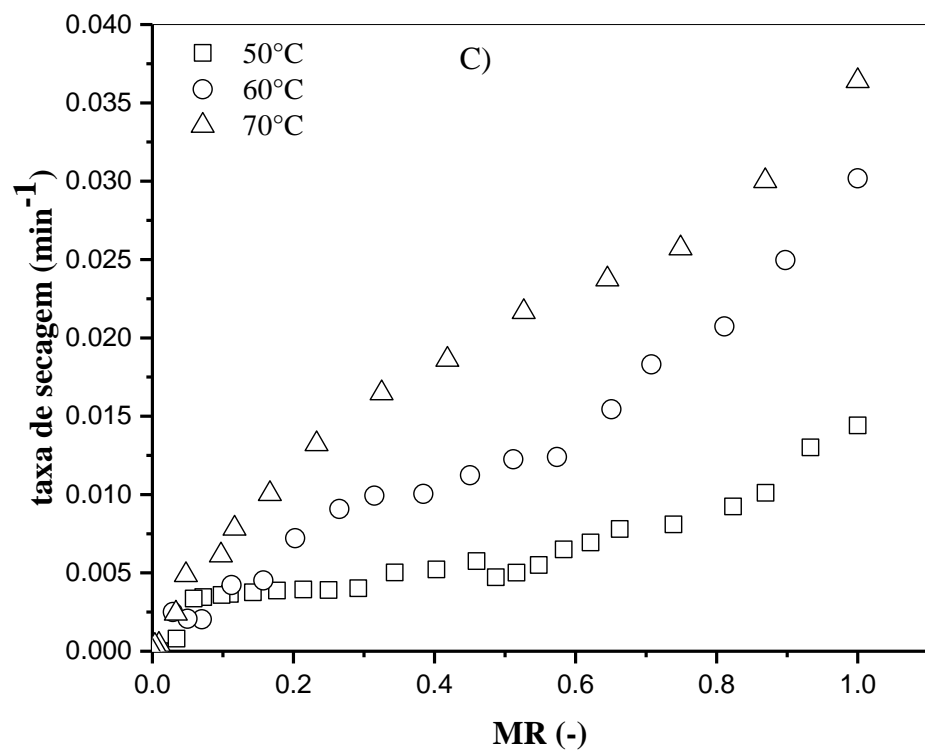
Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a secagem convectiva das folhas de pitangueira e oliveira. A secagem foi conduzida em uma estufa de convecção forçada e em um secador de esteira.

3.2.2.1 Secagem em estufa de convecção forçada

Com intuito de investigar a influência da temperatura na secagem de folhas de pitangueira e oliveira em camada fina, curvas típicas de cinética de secagem foram obtidas em estufa de convecção forçada nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, respectivamente. Na Figura 22 são apresentadas as cinéticas de secagem de ambas as folhas para as diferentes temperaturas empregadas.

Figura 22 - Cinéticas de secagem (A-B) e taxas de secagem (C-D) para as folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente, realizadas em estufa de convecção forçada.





Fonte: Acervo Pessoal.

A cinética de secagem para ambas as folhas (Figura 22 A-B) apresentou comportamento semelhante ao previsto em inúmeros trabalhos da literatura para secagem de folhas, como, por exemplo, os trabalhos realizados por LIMA (2013) e ROSANOVA (2017), que analisaram a secagem de folhas de manjericão e hortelã, respectivamente. A temperatura

do ar de secagem exerceu importante influência na cinética de secagem em estufa de convecção forçada para ambas as folhas, uma vez que é notável a mudança de comportamento das curvas apresentadas na Figura 22 (A-B). Nos ensaios onde foram empregadas as maiores temperaturas para o ar de secagem (70 °C), houve uma redução da umidade das folhas em um intervalo menor de tempo quando comparadas às curvas obtidas para temperaturas menores (50 °C e 60°C). Este rápido decaimento observado nas curvas de cinética pode ser explicado porque o aumento da temperatura implica no aumento da energia fornecida ao leito de folhas, resultando em uma maior agitação das moléculas de água presentes no interior das folhas. Além disso, as diferenças morfológicas entre as duas folhas investigadas neste trabalho também contribuem para a redução do tempo de secagem. Como foi apresentado na Tabela 11, as folhas de pitangueira e oliveira possuem características morfológicas bastante distintas, como é o caso da área superficial (A_p), e a razão A_p/V_p . No caso da área superficial, é possível notar que as folhas de pitangueira possuem uma área superficial três vezes maior que as folhas de oliveira. Isto implica em uma maior região de contato entre o material sólido e o ar de secagem e, conseqüentemente, favorece um aumento nas taxas de transferência de calor e massa no processo. Por outro lado, o valor da razão A_p/V_p é aproximadamente 7 vezes maior para as folhas de pitangueira em relação as folhas de oliveira, o que leva a um valor do comprimento característico para difusão menor para as folhas de pitangueira. Como pode ser visto na Figura 22 (C-D), a secagem ocorre no segundo período de taxa decrescente e, para as folhas de pitangueira maiores taxas de secagem foram observadas em comparação com as taxas para a folha de oliveira. Para a temperatura de 70 °C, a taxa de secagem máxima foi de aproximadamente $0,0040 \text{ min}^{-1}$ para as folhas de pitangueira enquanto que para as folhas de oliveira um valor de aproximadamente $0,0020 \text{ min}^{-1}$ foi observado. A partir destes resultados, pode-se inferir que os mecanismos internos de transferência de massa exercem influência significativa na secagem de folhas de pitangueira e oliveira. Assumindo que as condições de secagem na estufa são constantes (velocidade, temperatura e umidade do ar de secagem), pode-se inferir que a resistência interna à transferência de massa, em todas as condições investigadas na Figura 22, é menor para as folhas de pitangueira em relação as folhas de oliveira.

Em todas as temperaturas investigadas, é possível observar que um comportamento semelhante da taxa de secagem é obtido. Na literatura existem trabalhos que corroboram com os resultados encontrados, como no caso do trabalho realizado por PIN et al. (2009), onde os autores analisaram os efeitos da temperatura de secagem na cinética do processo e na

composição dos principais constituintes encontrados nas folhas de *Piper betle* L. Em todas as temperaturas investigadas (40, 50, 60 e 70 °C), segundo os autores, o processo de secagem ocorreu no período de taxa decrescente, sugerindo que o processo de secagem foi controlado pelos mecanismos internos de transferência de massa.

Além disso, durante os ensaios de secagem, foi constatado que as folhas sofrem com um fenômeno chamado de enrolamento (do inglês, “*rolling*”), consequência da perda de umidade ao longo da secagem (LIU; GUO; WANG, 2018; O’TOOLE; CRUZ; SINGH, 1979). Visualmente foi possível constatar que as folhas de oliveira têm sua forma inicial mais alterada quando comparadas com as folhas de pitangueira, como observado na Figura 23 para ambas as folhas secas a 50°C.

Figura 23 - Enrolamento das folhas de pitangueira e oliveira ao término do processo de secagem em estufa de convecção forçada.

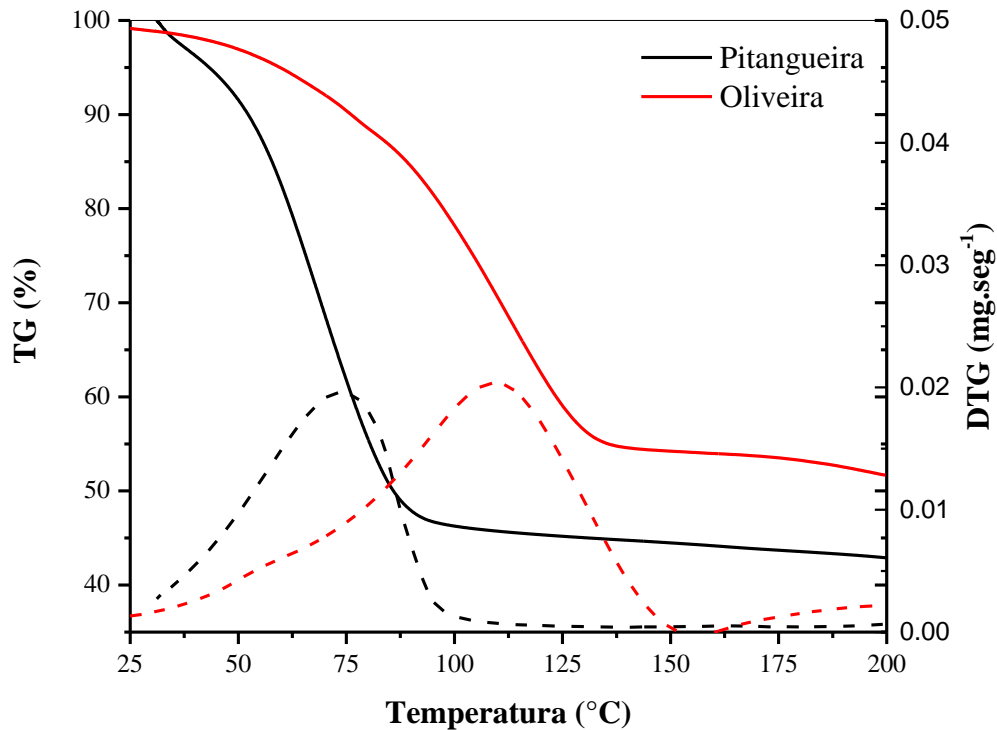


Fonte: Acervo pessoal.

O fenômeno de enrolamento, que praticamente não ocorre nas folhas de pitangueira, contribui ainda mais para a diminuição da área de contato entre o ar de secagem e o sólido e, conseqüentemente, pode dificultar a transferência de calor e massa no processo de secagem. Por fim, outro aspecto importante em relação ao comportamento das folhas de pitangueira e

oliveira foi obtido através das análises termogravimétricas, para as folhas *in natura*, na faixa de temperatura entre 25 a 200 °C como pode ser visto na Figura 24.

Figura 24 - Detalhe da análise termogravimétrica na faixa de temperatura referente a remoção de umidade.



Fonte: Acervo Pessoal.

Conforme já comentado na seção 3.2.1, o evento encontrado entre a faixa de temperatura apresentada na Figura 24 refere-se à remoção de umidade presente na amostra. Desta forma, pode-se observar a grande diferença entre o comportamento das curvas apresentadas para ambas as folhas *in natura*. Observando as curvas de DTG, é possível notar que a folha de pitangueira apresenta o evento de remoção de umidade entre 30 e 100 °C, enquanto a folha de oliveira apresenta o mesmo evento entre 25°C e 150°C. Além disso, através da inclinação da curva de TG (%) observa-se que as folhas de pitangueira possuem uma taxa de remoção de umidade maior que as folhas de oliveira, ratificando a discussão a respeito das cinéticas e taxas de secagem realizadas na Figura 22 (A-D). Além disso, a estrutura física e a composição química (óleo essencial) de ambas as folhas também podem contribuir para o aumento da resistência interna a transferência de massa, contudo, não foram feitas análises específicas para comprovar tal influência no presente neste trabalho.

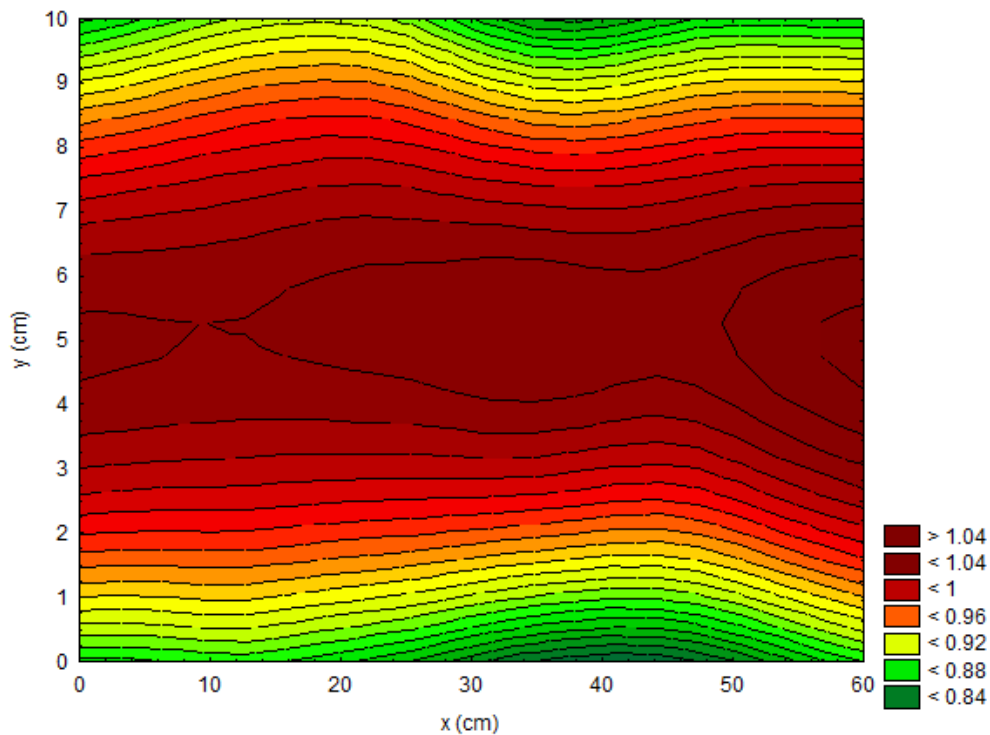
3.2.2.2 Secagem em secador de esteira

-Testes preliminares

a) Verificação da uniformidade do escoamento do ar:

Para verificar a uniformidade do escoamento do ar através da esteira na secção de secagem, a velocidade do fluido foi medida em trinta e seis pontos de amostragem distribuídos ao longo da área retangular da esteira, com 60 cm de comprimento e 10 cm de largura, conforme mostrado na Figura 14. Os resultados foram utilizados para a obtenção da superfície de contorno que representa a distribuição do ar de secagem na célula retangular do secador de esteira, como pode ser visto na Figura 25.

Figura 25 - Superfície de resposta representando a velocidade do ar no secador de esteira em função das posições x e y.



Fonte: Acervo pessoal.

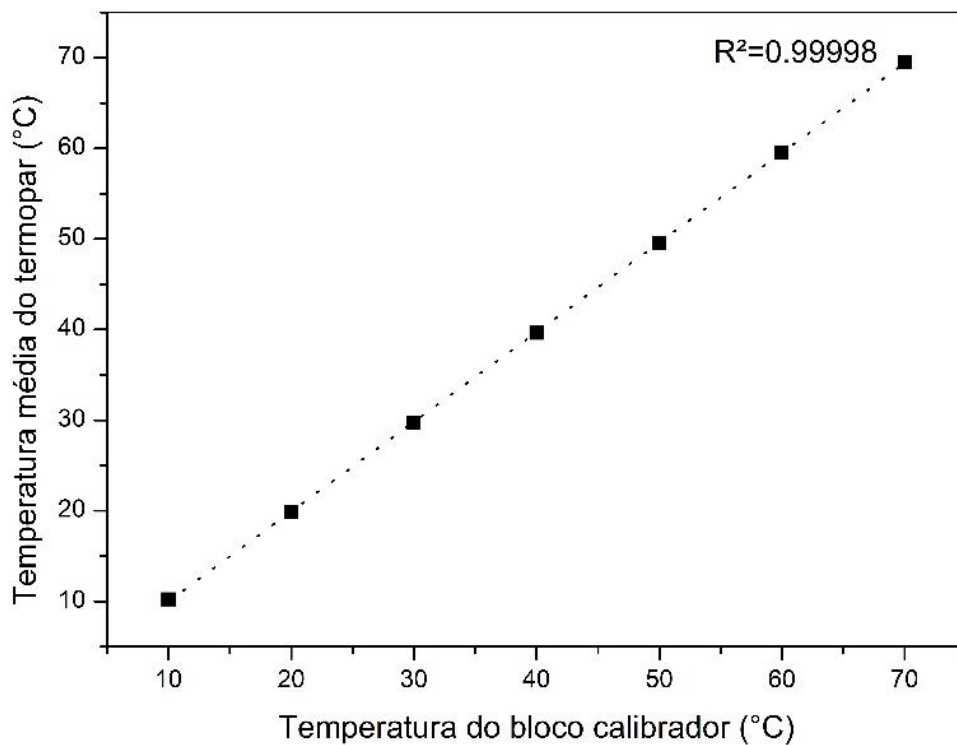
Conforme pode ser visto, a velocidade do ar de secagem atinge valores máximos na região central da câmara de secagem e diminui próximo às paredes. Entretanto, o escoamento

do ar mostrou-se uniforme em aproximadamente 80% da área retangular, assegurando, desta maneira, que o ar de secagem atinge o leito com uma distribuição de velocidades homogênea.

b) Calibração dos termopares:

Anteriormente à realização dos experimentos de secagem, a calibração dos 3 termopares utilizados para a obtenção da temperatura de entrada do ar na base da célula de secagem e dos 7 termopares utilizados para a obtenção do perfil de temperatura na secção de secagem foram realizadas. A Figura 26 apresenta o gráfico das temperaturas aferidas no termopar de número 1 em função das temperaturas ajustadas no calibrador de termopares. Conforme pode ser visto, para este termopar o ajuste linear dos pontos experimentais resultou em um coeficiente de determinação igual a 0,99993. As demais curvas ajustadas, por apresentarem comportamento sinônimo ao apresentado na Figura 26, não serão apresentadas. Entretanto, como critério para a utilização dos termopares, foi realizada a análise do coeficiente de determinação de cada curva, resultando em valores $\geq 0,99992$.

Figura 26 - Calibração dos termopares do secador de esteira.

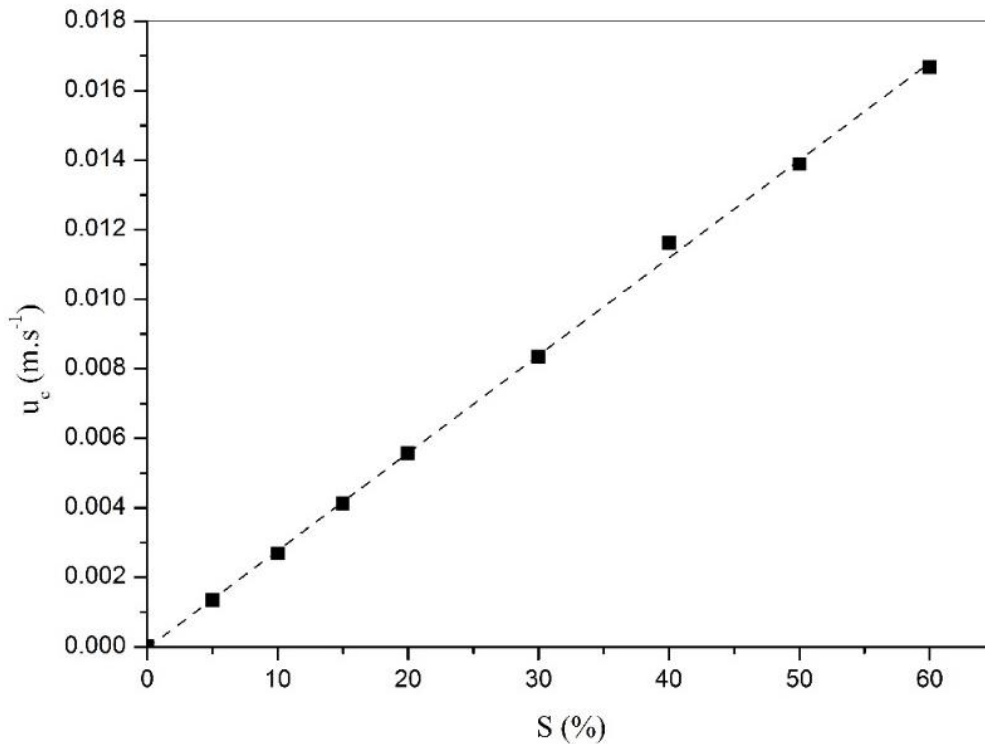


Fonte: Acervo pessoal.

c) Análise da velocidade da esteira:

A fim de avaliar o tempo de residência das folhas no secador foram realizadas medidas de velocidade da esteira para diferentes posições do potenciômetro. A Figura 27 apresenta as velocidades da esteira em função da porcentagem da potência do motor.

Figura 27 - Calibração da velocidade da esteira em relação a posição do potenciômetro.



Fonte: Acervo pessoal.

d) Análise da influência das variáveis de processo na secagem de folhas de pitangueira:

Com o intuito efetuar uma investigação exploratória sobre as variáveis com influência mais significativa no processo de secagem das folhas no secador de esteira um planejamento experimental do tipo Plackett & Burman foi utilizado, utilizando folhas de pitangueira nos ensaios. As variáveis avaliadas no processo de secagem foram a temperatura do ar de secagem, a velocidade do ar de secagem e o tempo de residência das folhas no secador. A variável de resposta foi a umidade de descarga. A Tabela 15 apresenta a matriz do planejamento experimental seguida dos valores de umidade de descarga no secador de esteira. Os valores para a temperatura do ar de secagem foram escolhidos com base em trabalhos da literatura. Os valores para a velocidade do ar e para o tempo de residência das folhas na câmara de secagem foram estipulados com base nas limitações físicas impostas pelo material a ser

seco (para evitar o deslocamento ou mesmo a fluidização/arraste das folhas durante a secagem, verificou-se que o limite superior para operação era de 1 m/s) e a dificuldade no ajuste fino da velocidade de esteira, respectivamente.

Tabela 15 - Matriz de fatores do delineamento Plackett & Burman (PB8) e valores da umidade de descarga no secador de esteira.

| Ensaio | T (°C) | u_{ar} (m.s ⁻¹) | τ (s) | M _s (% b.u) |
|--------|---------|-------------------------------|------------|------------------------|
| 1 | 70(+1) | 0,6 (-1) | 3600 (-1) | 3,82 |
| 2 | 70(+1) | 1,0 (+1) | 3600 (-1) | 4,77 |
| 3 | 70(+1) | 1,0 (+1) | 360 (+1) | 46,01 |
| 4 | 50 (-1) | 1,0 (+1) | 360 (+1) | 53,98 |
| 5 | 70(+1) | 0,6 (-1) | 360 (+1) | 34,67 |
| 6 | 50 (-1) | 1,0 (+1) | 3600 (-1) | 41,37 |
| 7 | 50 (-1) | 0,6 (-1) | 360 (+1) | 52,65 |
| 8 | 50 (-1) | 0,6 (-1) | 3600 (-1) | 41,97 |
| 9 | 60 (0) | 0,8 (0) | 600 (0) | 50,2 |
| 10 | 60 (0) | 0,8 (0) | 600 (0) | 49,61 |
| 11 | 60 (0) | 0,8 (0) | 600 (0) | 47,56 |

Fonte: Acervo pessoal.

Conforme apresentado na Tabela 15, a umidade de descarga das folhas no secador de esteira variou de 3,82 a 53,98%, com a umidade de descarga mínima encontrada no ensaio 1. A variabilidade dos resultados encontrados em relação aos ensaios realizados implica na significância de algumas variáveis independentes no processo de secagem. Portanto, uma análise estatística utilizando o software STATISTICA 7.0 foi realizada a fim de ratificar a significância das variáveis independentes investigadas. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

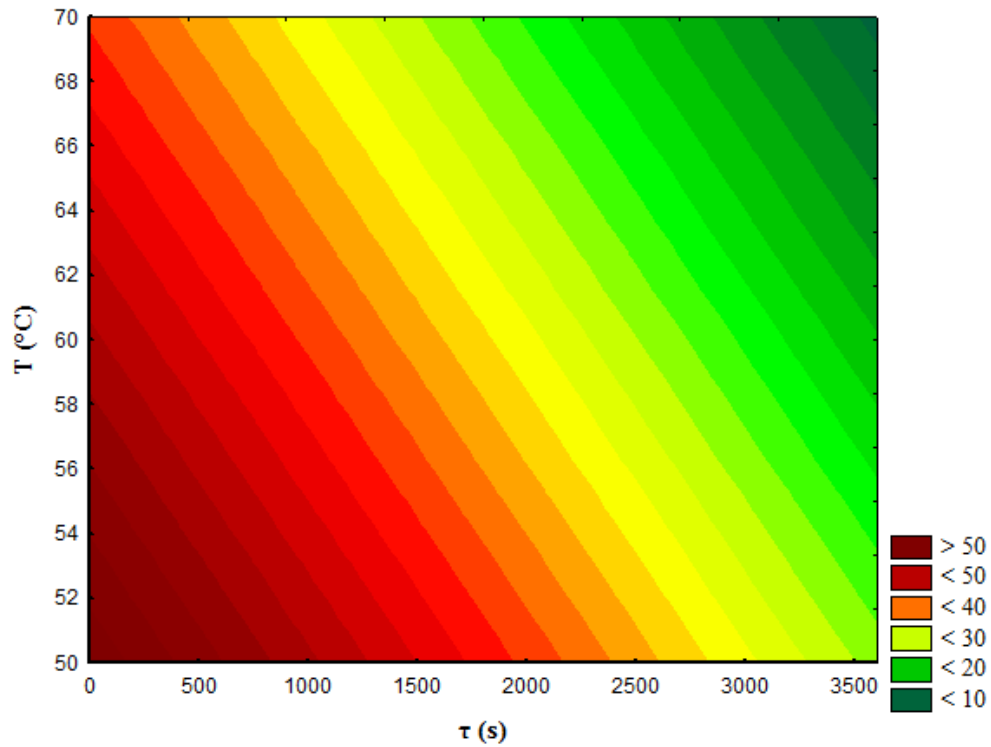
Tabela 16 - Efeitos das variáveis independentes do planejamento de experimentos na umidade de descarga das folhas de pitangueira ($R^2=0,88292$).

| Variáveis | Efeito | Erro Padrão | t (7) | p |
|--------------------------------------|----------|-------------|----------|----------|
| Média | 35,8298 | 2,277799 | 15,73002 | 0,000001 |
| T (°C) * | -25,1750 | 5,183749 | -4,85652 | 0,001842 |
| u _{ar} (m.s ⁻¹) | 3,2550 | 5,183749 | 0,62792 | 0,549982 |
| τ (s) * | -25,4206 | 4,736230 | -5,36727 | 0,001045 |

* variáveis significativas. Fonte: Acervo Pessoal.

De acordo com a análise estatística, com 95% de confiança, a temperatura e o tempo de residência são as variáveis independentes que influenciam significativamente na umidade de descarga das folhas de pitangueira no secador de esteira. Embora alguns trabalhos da literatura reportem uma influência significativa da velocidade do ar na secagem de folhas (TUSSOLINI et al., 2014; PANCHARRYA et al., 2002; TEMPLE, VAN BOXTEL, 1999), para a faixa investigada nestes ensaios não houve efeito significativo da velocidade do ar na umidade de descarga das folhas. Em relação a temperatura do ar de secagem, é possível observar que estatisticamente a variável apresenta efeito negativo, ou seja, uma redução na temperatura do ar de secagem irá acarretar em uma maior umidade de descarga das folhas de pitangueira ao término do processo. Ao se reduzir a temperatura do ar de secagem, fixando-se o tempo do processo, menos energia será fornecida às folhas e, conseqüentemente, menor será a remoção de umidade. A mesma análise se aplica quando avalia-se o tempo de residência das folhas no secador de esteira, onde o efeito da variável independente é negativo em relação a umidade de descarga do secador. Sendo assim, um aumento no tempo de residência das folhas irá resultar na diminuição da umidade de descarga das mesmas. Todavia, conforme pode ser visto na Figura 27, o ajuste da velocidade da esteira não pôde ser realizado de maneira refinada, ou seja, a variação da potência do motor que é realizada pelo potenciômetro faz com que acima de 5% de potência sejam obtidas velocidades consideradas muito altas para o processo (e tempos de residência baixos), fazendo com que a umidade de descarga esteja acima do valor recomendado na literatura para o armazenamento de folhas medicinais e aromáticas (8 a 14% em base úmida) e também acima do valor considerado ideal para o processo de extração supercrítica (7 a 18% em base úmida) (NAGY; SIMÁNDI, 2008). A Figura 28 apresenta uma superfície de contorno que ilustra o comportamento discutido acima.

Figura 28 - Superfície de contorno da umidade de descarga em função da temperatura de secagem e do tempo de residência no secador de esteira.



Fonte: Acervo Pessoal.

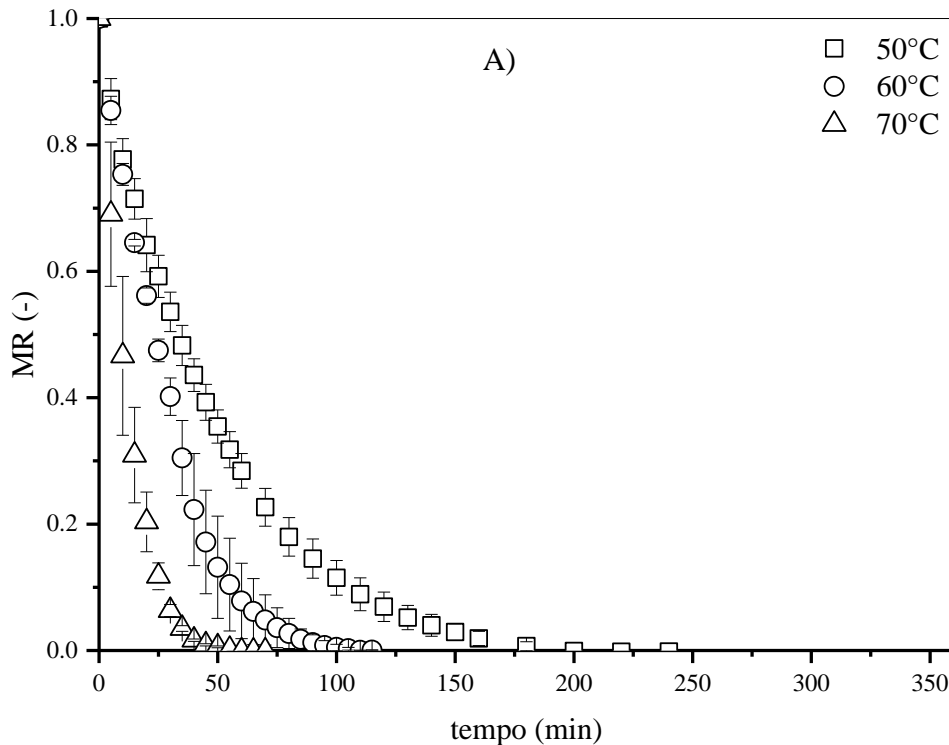
Com base nos ensaios exploratórios foi possível constatar que a temperatura do ar e o tempo de residência na esteira influenciam de forma significativa o processo de secagem de folhas em secador de esteira. Uma vez que o intuito é reduzir o conteúdo de umidade ao longo do secador operando se possível no modo de passada simples, o tempo de residência deve ser alto o suficiente para garantir que a umidade das folhas seja reduzida a um conteúdo de umidade na faixa de 7 a 23% em base úmida que, segundo NAGY E SIMÁNDI (2008), é a recomendada para a extração supercrítica de plantas medicinais e aromáticas. Desta maneira, a velocidade da esteira foi fixada no menor valor possível ($1,6 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Nesta velocidade, o tempo de residência das folhas de pitangueira na câmara de secagem ficou em torno de 55 a 60 minutos. No caso da velocidade do ar de secagem, como esta variável não apresentou influência significativa no processo de secagem na faixa de velocidades investigada e, como a utilização de velocidades elevadas era inviabilizada pela fluidização das folhas, a velocidade do ar de secagem foi mantida constante em 1,0 m/s para os demais ensaios realizados. Sendo assim, ensaios adicionais foram realizados com intuito de analisar o efeito da temperatura do ar de secagem na umidade de descarga e na qualidade dos extratos

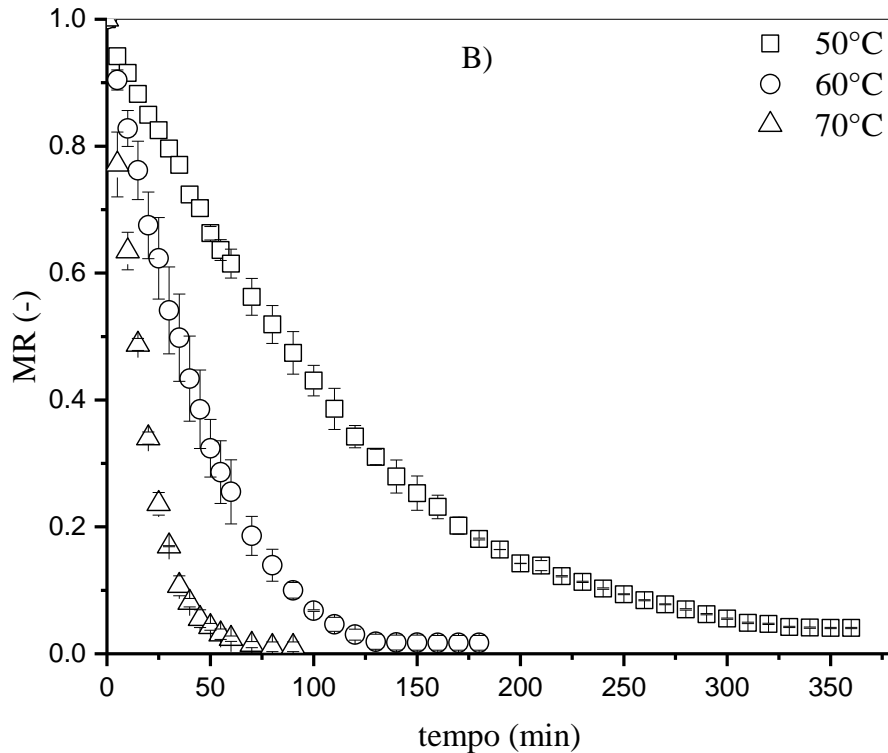
(composição, atividade antioxidante e concentração de compostos fenólicos) das folhas de pitangueira e de oliveira obtidos através do processo de extração supercrítica. As condições de operação adotadas na secagem das folhas de pitangueira com base nos ensaios exploratórios foram adotadas também para a secagem das folhas de oliveira, para possibilitar uma análise comparativa entre os dois materiais.

- Análise da secagem

A fim de investigar a influência da temperatura na secagem de folhas de pitangueira e oliveira em secador de esteira, curvas típicas de cinética de secagem foram obtidas em secador de esteira operando no modo estático (velocidade da esteira igual a zero) , nas temperaturas de 50, 60 °C e 70°C. Na Figura 29 são apresentadas as cinéticas de secagem para as diferentes temperaturas empregadas, para ambas as folhas.

Figura 29 - Adimensional de umidade em função do tempo para secagem de folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) ($U=1,0 \text{ m.s}^{-1}$).





Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser observado na Figura 29, é possível observar que as curvas de adimensional de umidade em função do tempo para as duas temperaturas investigadas apresentam diferenças entre as réplicas, embora nos ensaios tenham sido utilizados a mesma massa de material e o mesmo procedimento experimental. A partir de um certo ponto, principalmente para as maiores temperaturas empregadas (60°C e 70°C), desvios mais pronunciados foram obtidos. A dificuldade de reprodutibilidade pode estar associada com a ocorrência de alterações na estrutura do pacote formado pelas folhas. Como as folhas, de um modo geral, secam a partir de suas extremidades, elas tendem a encolher e enrolar-se ao longo da secagem e, conseqüentemente, desconfigura o arranjo inicial do pacote formado por elas mesmas. As imagens das folhas antes, durante e ao fim do processo de secagem são apresentadas na Figura 30 (A-F) para o processo realizado a 60°C e permitem a visualização das alterações. É possível observar a formação de espaços vazios provocados pelo encolhimento das folhas. Comportamento similar foi constatado no trabalho desenvolvido por LIMA (2013) na secagem de folhas de manjericão em leito fixo.

O método adotado para aferir a perda de massa ao longo do tempo também pode contribuir para os desvios observados, principalmente nas maiores temperaturas, uma vez que a diferença entre a temperatura das folhas e do ambiente é maior nesses casos, aumentando os

erros experimentais associados à remoção da bandeja para pesagem. Nota-se que para a temperatura de 50°C os desvios observados foram menores para ambas as folhas.

Figura 30 - Imagens da célula de secagem obtidas durante a secagem em secador de esteira para as folhas de pitangueira (A-C) e oliveira (D-F). $T_g=60^\circ\text{C}$; $U=1,0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.



A-D) Início da secagem; B-E) 60 minutos; C-F) 120 minutos. Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser visto nas Figuras 29 (A) e (B), os desvios obtidos não são significativos ao ponto de invalidar a constatação da influência da temperatura na cinética de secagem e, portanto, nas análises foram utilizados os valores médios das réplicas efetuadas.

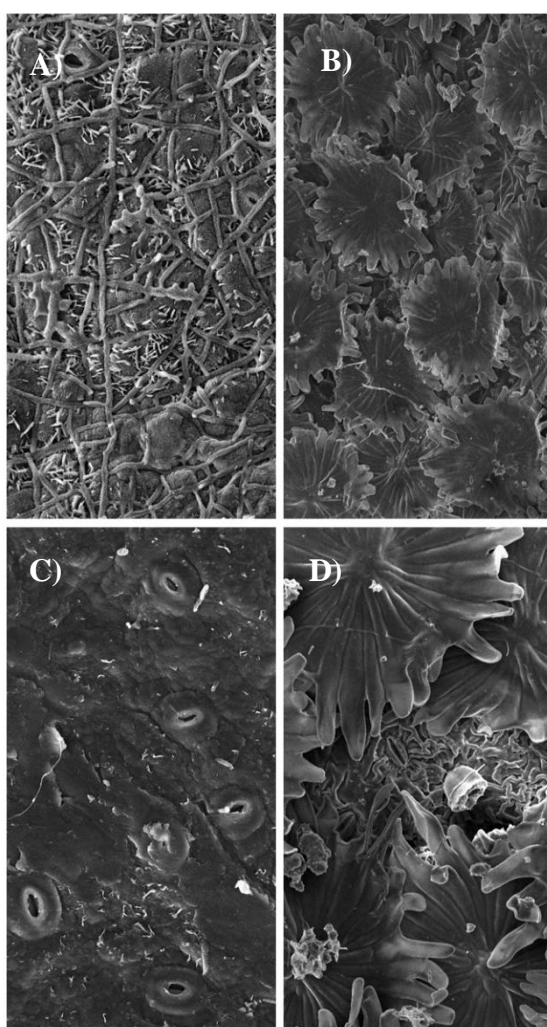
Para ambas as folhas é observado um efeito significativo da temperatura na cinética de secagem, uma vez que o aumento na temperatura de secagem ocasiona uma diminuição no tempo de processo.

Em todas as condições investigadas é possível observar que, em condições similares, os tempos de secagem para as folhas de oliveira são superiores às folhas de pitangueira. Na condição de 50°C, por exemplo, o tempo para que as folhas de oliveira atinjam umidade próxima de zero fica em torno de 350 min, enquanto que para as folhas de pitangueira são necessários em torno de 180 min para atingir conteúdo de umidade similar. Nas condições de 60°C e 70°C, os tempos de secagem para as folhas de oliveira são em média de 125 e 70 min, enquanto que para as folhas de pitangueira os tempos são cerca de 100 e 60 min, respectivamente. Este comportamento reproduz o que já foi observado ao comparar-se as curvas de secagem em estufa de convecção forçada (Figura 22 (A-B)). As taxas de secagem no secador de esteira são mais elevadas que as obtidas na estufa, uma vez que as configurações de escoamento do ar de secagem e o arranjo dos materiais são diferentes. O escoamento ascendente através da camada de folhas no secador de esteira favorece o contato íntimo entre o ar de secagem e as folhas e, conseqüentemente, colabora para a obtenção de maiores taxas de transferência de calor e massa. No mais, o comportamento das curvas de secagem em todas as condições investigadas no secador de esteira, para ambas as folhas, apresentou características semelhantes às obtidas em estufa de convecção forçada, o que conduz à inferência de que os mecanismos internos de transferência de massa controlam o processo de secagem das folhas de pitangueira e oliveira.

Como já discutido no tópico 3.2.2.1, um aspecto que influencia o comportamento das curvas cinéticas das folhas são as suas diferentes características morfológicas e de composição, que resultam em propriedades termofísicas e de transporte distintas para cada material. Observa-se também que enquanto as folhas de pitangueira possuem tricomas estriados, estômatos visíveis e expostos à atmosfera de secagem (Figura 31 A), as folhas de oliveira possuem seus estômatos protegidos pelos tricomas peltados (Figura 31 B). Estes são responsáveis pela produção dos metabólitos secundários e, além disso, pelo aumento da resistência da folha relacionada à perda de umidade (KOUDOUNAS et al., 2015). Isso pode contribuir para as menores taxas de secagem observadas na secagem das folhas de oliveira. Entretanto, para a temperatura de 70°C, os tricomas estriados antes presentes nas folhas de pitangueira não são mais observados em decorrência do estresse sofrido devido à alta

temperatura. Para as folhas de oliveira, a camada formada pelos tricomas peltados é parcialmente rompida na temperatura de 70°C, sendo possível a visualização dos estômatos, o que possivelmente contribui para diminuir a resistência ao escoamento apoplástico da água nos mesmos e pode justificar o aumento considerável da taxa de secagem a 70°C. As Figuras 31 (A) e (B) apresentam as imagens da superfície abaxial das folhas de pitangueira e oliveira após serem submetidas ao ar de secagem nas temperaturas de 50 e 70°C.

Figura 31 - Imagem da superfície abaxial das folhas de pitangueira (A-C) e oliveira (B-D) após processo de secagem na temperatura de 50°C (A-B) e 70°C (C-D), 2000x.



Fonte: Acervo pessoal.

Na comparação entre as imagens apresentadas, é possível identificar que entre 50°C e 70°C há alterações nas estruturas superficiais de ambas as folhas. Não foram obtidas imagens com as folhas *in natura* pelo fato de a técnica de microscopia eletrônica de varredura

necessitar da aplicação de vácuo para a obtenção das imagens. Portanto, a alta umidade inicial presente nas folhas impede a obtenção de tais imagens. Além da temperatura, o tempo de residência do material no secador também influencia na qualidade e umidade final do produto ao término da secagem.

Os tempos de residência das folhas no secador de esteira foram selecionados com base nas curvas de cinéticas de secagem discutidas anteriormente, considerando que a velocidade de deslocamento fixada para a esteira ($u_c=1,6 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$), uma passagem do material no secador é feita em aproximadamente 60 min e esse tempo pode ser estendido para 120 min (2 passagens no secador), 180 min (3 passagens), e assim sucessivamente. Como o intuito é preparar as folhas para um processo de extração supercrítica e, conseqüentemente a preservar ao máximo os compostos bioativos, fixou-se, para cada temperatura, o menor tempo de residência possível que assegurasse a umidade de descarga na faixa pretendida, entre 7 e 18%, segundo NAGY E SIMÁNDI (2008). Na Tabela 17 são apresentados os resultados experimentais referentes à avaliação da umidade de descarga das folhas no secador de esteira em função da temperatura e do tempo de residência das mesmas no secador.

Tabela 17 - Umidade de descarga das folhas de pitangueira e oliveira secas a diferentes temperaturas e tempos de residência. ($U=1,0 \text{ m.s}^{-1}$).

| Pitangueira | | | Oliveira | | |
|---------------|-----------------|----------------------|---------------|-----------------|----------------------|
| T_g (°C) | τ (min) | $M_{saída}$ (b.u) | T_g (°C) | τ (min) | $M_{saída}$ (b.u) |
| 50 | 120 | 18 ±1 | 50 | 180 | 17±1 |
| 60 | 60 | 10±1 | 60 | 120 | 11±1 |
| 70 | 60 | 6±1 | 70 | 60 | 6±1 |

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se na Tabela 17, que para ambas as folhas, as diferentes condições de secagem conduziram a diferentes umidades de descarga na saída do secador. Para as folhas de pitangueira, por exemplo, foram utilizados dois tempos de residência distintos, uma vez que o critério de escolha foi o menor tempo de residência para garantir a umidade na faixa desejada. Em todas as condições de secagem (50°C, 60°C e 70°C), a umidade de descarga das folhas de pitangueira está dentro da faixa recomendada para a realização do processo de

extração supercrítica. Análise similar se aplica para as folhas de oliveira. Se o intuito fosse o armazenamento das folhas para posterior processamento, a ANVISA recomenda umidade igual ou inferior a 14 % em base úmida (as folhas secas a 50°C estão acima desse valor).

Comparando-se as duas folhas, observa-se que na Tabela 17 que, a menos da temperatura de 70°C, para atingir um conteúdo de umidade de descarga similar, o tempo de residência das folhas de pitangueira é maior, em consequência das diferentes taxas de secagem discutidas anteriormente. Isso implica no aumento da energia térmica (E) consumida, conforme pode ser visto na Tabela 18. A energia térmica consumida na secagem foi obtida através a partir da seguinte equação: $E = \dot{m}c_p(T_g - T_{ref}) \times \tau$. Tomando como temperatura de referência a temperatura ambiente média de todos os dias em que foram realizados os experimentos ($\approx 25^\circ\text{C}$).

Tabela 18 - Energia térmica fornecida na secagem das folhas em função da temperatura de secagem e do tempo de residência no secador.

| Pitangueira | | |
|--------------------|-----------------------------------|------------------|
| T (°C) | τ (min) | E (MJ) |
| 50 | 120 | 12 |
| 60 | 60 | 8 |
| 70 | 60 | 10 |
| Oliveira | | |
| T (°C) | τ (min) | E (MJ) |
| 50 | 180 | 18 |
| 60 | 120 | 16 |
| 70 | 60 | 10 |

Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com a Tabela 18, a energia térmica fornecida na secagem das folhas de pitangueira e oliveira é função da temperatura de secagem e do tempo do processo. Para as folhas de pitangueira, a energia térmica fornecida para o sistema quando a secagem é realizada à 50°C é 50% maior do que na a secagem realizada à 60°C, resultando em uma redução de

entalpia de 12 a 8 MJ. No caso das folhas de oliveira, para as folhas secas à 50°C observa-se que a energia térmica fornecida ao sistema é 80% maior quando comparada à fornecida na secagem a 70°C, resultando em uma redução de entalpia de 18 a 10 MJ. Nas condições testadas, do ponto de vista de consumo energético, é mais interessante secar o material a uma temperatura mais elevada e por menor tempo. Contudo, é necessário avaliar como a temperatura e o tempo de secagem afetam a degradação dos compostos bioativos.

Na literatura existem trabalhos que corroboram a hipótese de que elevados tempos de exposição ao ar de secagem e altas temperaturas do ar provocam degradação desses compostos, como é o caso dos trabalhos realizados por PIN et al. (2009) e GOULA et al. (2016), que estudaram a secagem de folhas de *bettel* e a secagem de bagaço de azeitonas, respectivamente. Segundo PIN et al. (2009), para temperaturas superiores a 60°C foram observadas grandes perdas na composição dos extratos das folhas de *bettel*, enquanto que no trabalho de GOULA et al. (2016) os autores verificaram que o aumento nos tempos de secagem teve um efeito negativo nas concentrações de compostos fenólicos presentes nos extratos dos resíduos de azeitonas. Sendo assim, para as folhas de pitangueira a condição de 60°C e 60 min de secagem será empregada para o estudo sobre as condições de temperatura e pressão no processo de extração supercrítica, que serão apresentados no capítulo 4. A escolha baseou-se no fato de que esta condição envolve o uso do menor tempo de residência possível no processo de secagem em esteira e também o menor gasto energético. No caso das folhas de oliveira, a condição considerada ideal para obter os extratos supercríticos será aquela obtida para as folhas de pitangueira. Após a determinação das condições de extração, uma análise da influência da secagem na composição, rendimento, atividade antioxidante e concentração de compostos fenólicos será realizada para todas as condições de secagem apresentadas na Tabela 17. Esta análise será também apresentada no capítulo 4.

- Modelagem matemática

Os resultados da modelagem matemática utilizando o modelo de duas fases descritos no item 3.1.2.3 para as folhas de pitangueira e oliveira são apresentados a seguir. Primeiramente, serão apresentados os resultados referentes à transferência de massa e, posteriormente serão apresentados os resultados referentes à transferência de calor para ambas as folhas. O modelo proposto permite estimar a umidade e a temperatura das folhas em função

da sua posição no secador de esteira. Para a resolução do modelo faz-se necessário o conhecimento dos coeficientes efetivos de transferência de calor e massa, h_m e k_m . O coeficiente efetivo de transferência de massa (k_m) foi obtido através do ajuste do modelo de Lewis aos dados experimentais de cinética de secagem obtidos com a esteira parada e o coeficiente efetivo de transferência de calor foi obtido através da correlação apresentada por ZANOELO (2007) para a secagem de folhas de chá mate em um secador e leito fluidizado. A determinação dos parâmetros de ajuste dos modelos aos pontos experimentais foi efetuada utilizando a técnica dos mínimos quadrados e o ajuste do modelo foi verificado a partir do coeficiente de determinação (R^2), assim como a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e o erro quadrático médio (EQM). A Tabela 19 apresenta os valores do coeficiente efetivo de transferência de massa obtidos nas condições de secagem empregadas para ambas as folhas, bem como os valores dos coeficientes utilizados para avaliar a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 19 - Valores do coeficiente efetivo de transferência de massa utilizado na resolução do modelo de duas fases e parâmetros estatísticos para avaliação do ajuste.

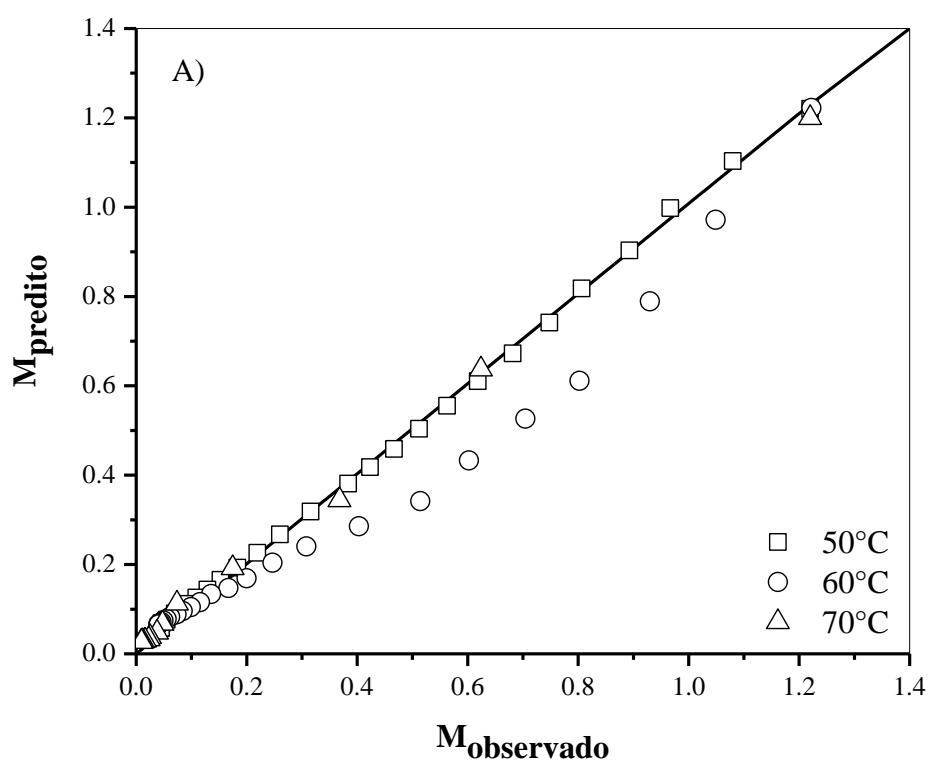
| Pitangueira | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|
| | 50 | 60 | 70 |
| k_m (min^{-1}) | 0,022 | 0,046 | 0,132 |
| R^2 | 0,99 | 0,92 | 0,99 |
| SQR | 0,005 | 0,178 | 0,005 |
| EQM | 0,003 | 0,018 | 0,005 |
| Oliveira | | | |
| | 50 | 60 | 70 |
| k_m (min^{-1}) | 0,009 | 0,019 | 0,055 |
| R^2 | 0,98 | 0,95 | 0,98 |
| SQR | 0,013 | 0,026 | 0,004 |
| EQM | 0,005 | 0,008 | 0,004 |

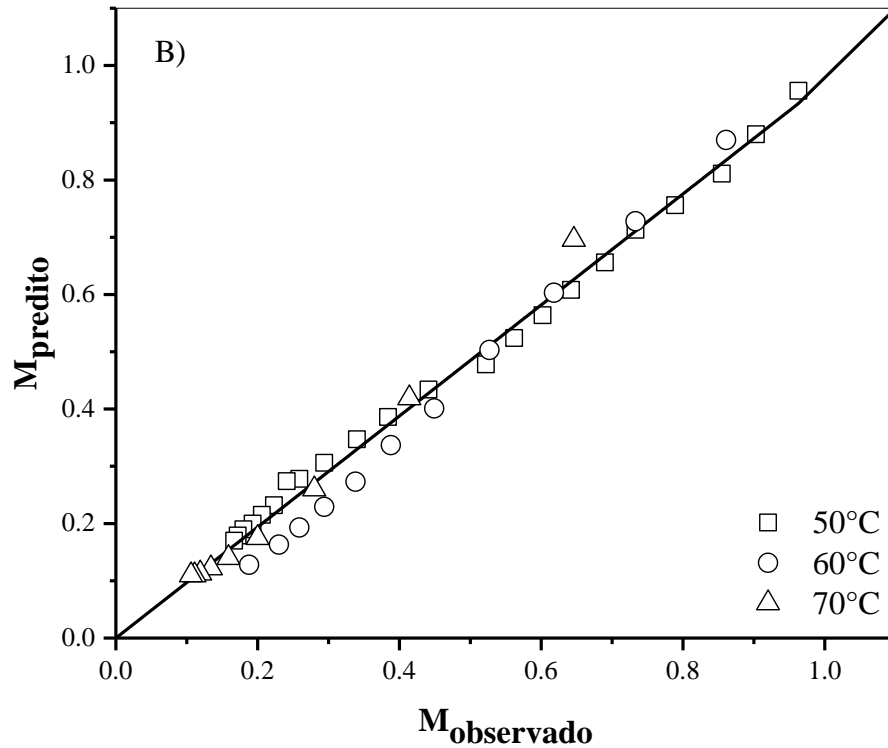
Fonte: Acervo Pessoal.

Os valores obtidos para o coeficiente efetivo de transferência de massa para ambas as folhas corroboram com o que já foi discutido anteriormente nas curvas de secagem apresentadas na Figura 29. Para ambas as folhas, o aumento na temperatura ocasiona o aumento nos valores de k_m , o que implica em maiores taxas de secagem. Para as folhas de pitangueira, os valores de k_m variam de 0,022 a 0,132 min^{-1} , enquanto que para as folhas de oliveira os valores ficam na faixa de 0,009 a 0,055 min^{-1} . Ao comparar os valores de k_m obtidos para as folhas de pitangueira e oliveira na mesma temperatura, observa-se que os valores obtidos para as folhas de pitangueira são maiores em todas as condições investigadas. Na

temperatura de 70°C, por exemplo, o valor de k_m para as folhas de pitangueira é cerca de 2,5 vezes maior que o valor encontrado para as folhas de oliveira, o que corrobora a maior resistência à transferência de massa imposta pelas folhas de oliveira na secagem convectiva. O desempenho do modelo na predição da umidade de descarga das folhas foi avaliado através da comparação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente, conforme apresenta a Figura 32.

Figura 32 - Umidade de descarga das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B) preditas pelo modelo de duas fases em função dos valores observados experimentalmente.



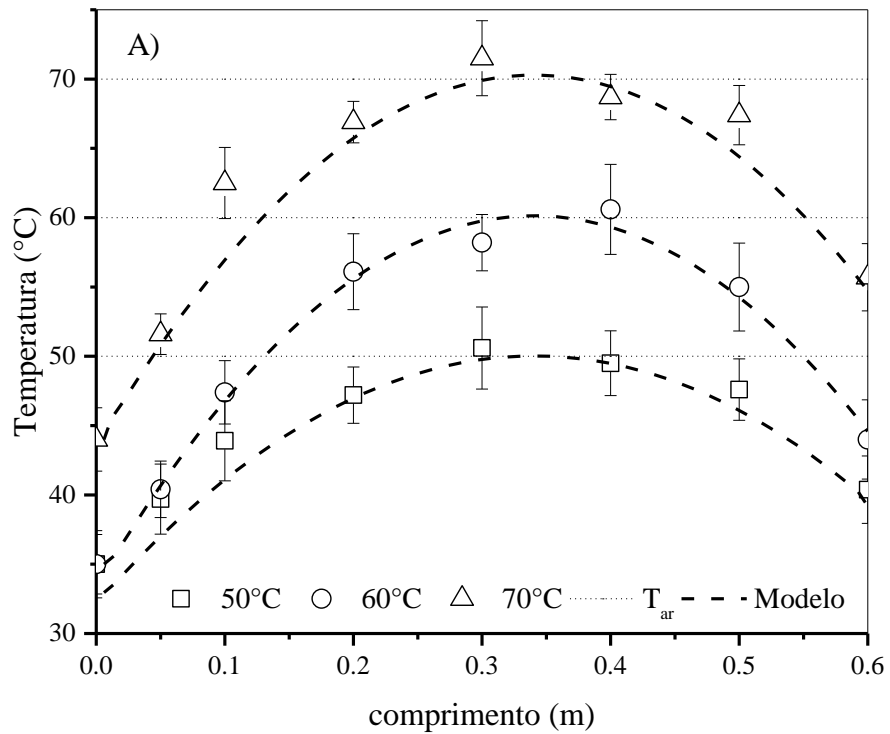


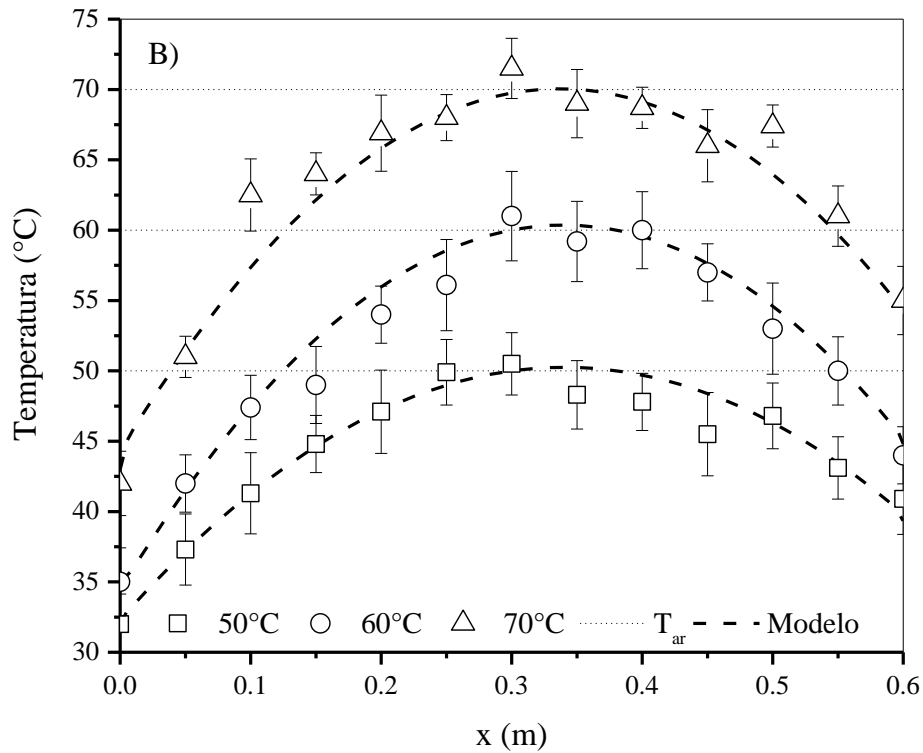
Fonte: Acervo Pessoal.

A Figura 32 (A-B) mostra que os valores de k_m fitados a partir dos dados experimentais permite uma boa estimativa da umidade de descarga no secador de esteira para ambas as folhas. Na secagem de materiais biológicos com estrutura complexa, como no caso das folhas, inúmeros mecanismos de transferência de massa podem atuar simultaneamente e serem responsáveis pelo movimento da umidade no interior do material. Tendo em vista que o modelo é baseado em apenas um coeficiente efetivo de transferência de massa (k_m) e que este parâmetro é considerado constante ao longo de todo o processo, os ajustes obtidos oferecem boas previsões, com exceção dos dados a de secagem das folhas de pitangueira a 60°C. Além dos problemas associados ao modelo, que é composto por apenas um parâmetro (k_m) e o mesmo é considerado constante ao longo de toda a secagem, há também os grandes desvios experimentais obtidos para as folhas de pitangueira. Esse pode ser um dos motivos para a diferença entre os valores preditos e observados na condição de 60°C. Para todas as condições empregadas e independentemente do tempo do processo e da temperatura do gás, o modelo matemático proposto reproduz com boa acurácia os dados experimentais com coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,92, tanto para as folhas de pitangueira como para as folhas de oliveira.

Em relação à temperatura das folhas, os resultados experimentais e simulados em função da posição ao longo da câmara de secagem são apresentados nas Figuras 33 (A) e (B).

Figura 33 - Temperatura das folhas ao longo do comprimento do secador de esteira nas temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C. (A) Pitangueira; (B) Oliveira. Símbolos: Dados experimentais; Linha: Modelo





Fonte: Acervo pessoal.

Os dados apresentados na Figura 33 (A-B) mostram que ambas as folhas, inicialmente em temperatura ambiente, são aquecidas rapidamente até se aproximarem de um máximo na região central da câmara de secagem. Como foi apresentado na Tabela 9, a temperatura do ar no interior da câmara de secagem possui perfil parabólico, pois o comprimento da câmara de secagem não é longo o suficiente para evitar os efeitos de borda devido às perdas de calor para o ambiente. Portanto, a temperatura das folhas acompanha a variação parabólica observada para o ar de secagem. Este perfil parabólico faz com que as folhas atinjam valores médios abaixo do valor nominal da temperatura do ar alimentado na base do secador, fato que pode ser positivo quando a preservação de compostos bioativos é o objetivo. Este comportamento indica uma baixa resistência a transferência de calor na secagem de ambas as folhas, que pode ser ratificado pelos altos valores do coeficiente efetivo de transferência de calor (h_m) encontrado nas condições investigadas. Os valores de h_m para as três temperaturas investigadas (50°C, 60°C e 70°C) bem como os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a qualidade do ajuste aos dados experimentais são apresentados na Tabela 20.

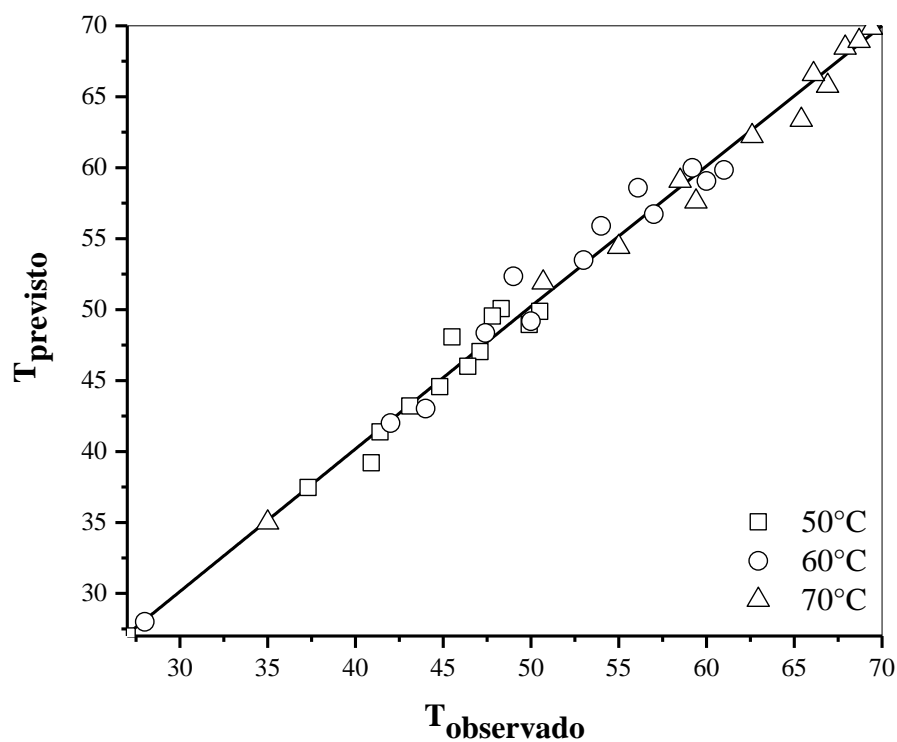
Tabela 20 - Valores do coeficiente efetivo de transferência de calor e os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar o ajuste do modelo aplicado para ambas as folhas.

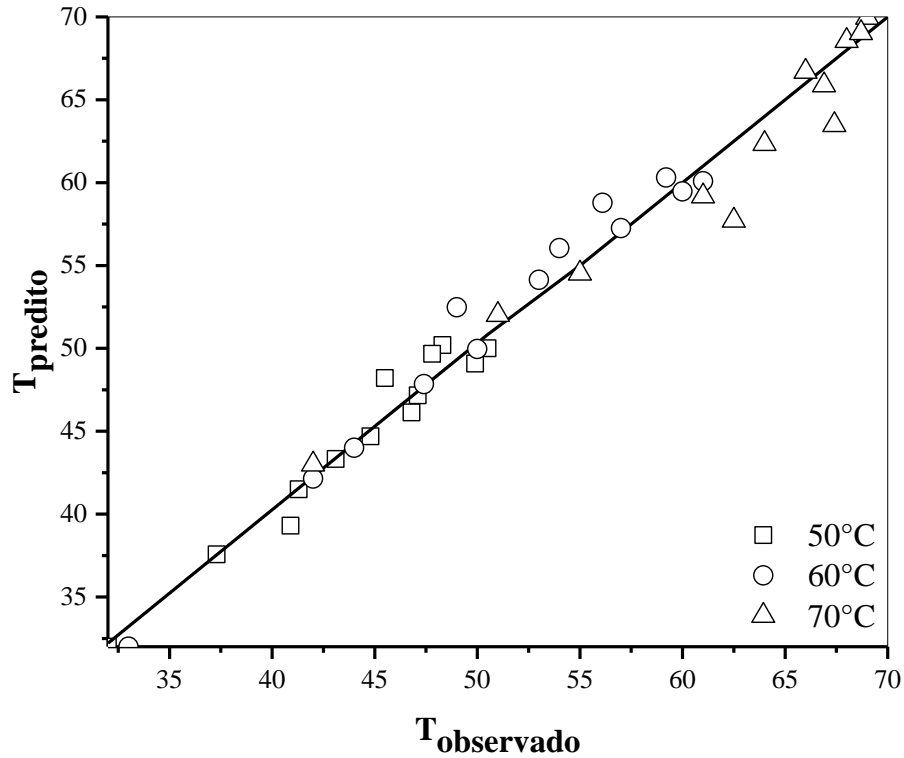
| | 50°C | 60°C | 70°C |
|---|-------|-------|-------|
| h_m (J.s ⁻¹ . °C ⁻¹ .kg ⁻¹) | 226,9 | 274,1 | 321,3 |
| Pitangueira | | | |
| R² | 0,96 | 0,97 | 0,98 |
| EQM | 0,321 | 0,397 | 0,281 |
| Oliveira | | | |
| R² | 0,95 | 0,96 | 0,93 |
| EQM | 0,331 | 0,410 | 0,556 |

Fonte: Acervo Pessoal.

O desempenho do modelo na predição da temperatura das folhas em função do comprimento do secador foi avaliado através da comparação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente, conforme apresenta a Figura 34.

Figura 34 - Valores previstos pelo modelo e observados experimentalmente da temperatura das folhas de pitangueira (A) e oliveira (B).





Fonte: Acervo Pessoal.

Observa-se na Figura 34 (A-B) que o modelo proposto foi capaz de prever os dados experimentais com boa confiabilidade e com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,93. O parâmetro h_m foi calculado a partir de uma correlação empírica (Equação 3.16) e constatou-se que h_m ele aumenta com o aumento da temperatura. Sendo assim, o modelo proposto se mostrou adequado para prever a umidade de descarga e a variação da temperatura das folhas de pitangueira e oliveira, apesar dessas folhas apresentarem características morfológicas totalmente distintas.

Capítulo 4 – EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Uma vez que o grupo do Centro de Secagem não tinha experiência prévia em processos de extração supercrítica (ESC), durante o desenvolvimento deste doutorado foi efetuada inicialmente uma investigação detalhada sobre o processo de extração supercrítica (ESC) para as folhas de pitangueira. Essa etapa do trabalho foi útil para a familiarização com o processo de extração e sua modelagem teórica, os métodos analíticos utilizados para identificação da composição dos extratos, e finalmente para a determinação de condições adequadas para a ESC visando a preservação dos constituintes bioativos após a secagem das folhas.

Assim, neste capítulo será apresentada inicialmente a análise da ESC das folhas de pitangueira, efetuada em diferentes condições de pressão e temperatura de extração. As amostras para essas análises foram obtidas a partir da secagem de folhas de pitangueira a 60°C durante 60 min. A escolha desta condição baseou-se no fato de que, dentre as condições testadas ela oferece o menor tempo de residência e também o menor gasto energético. Em seguida será abordada a influência das diferentes condições de secagem descritas no Capítulo 3 nos extratos supercríticos das folhas de pitangueira e oliveira.

4.1 Metodologia Experimental

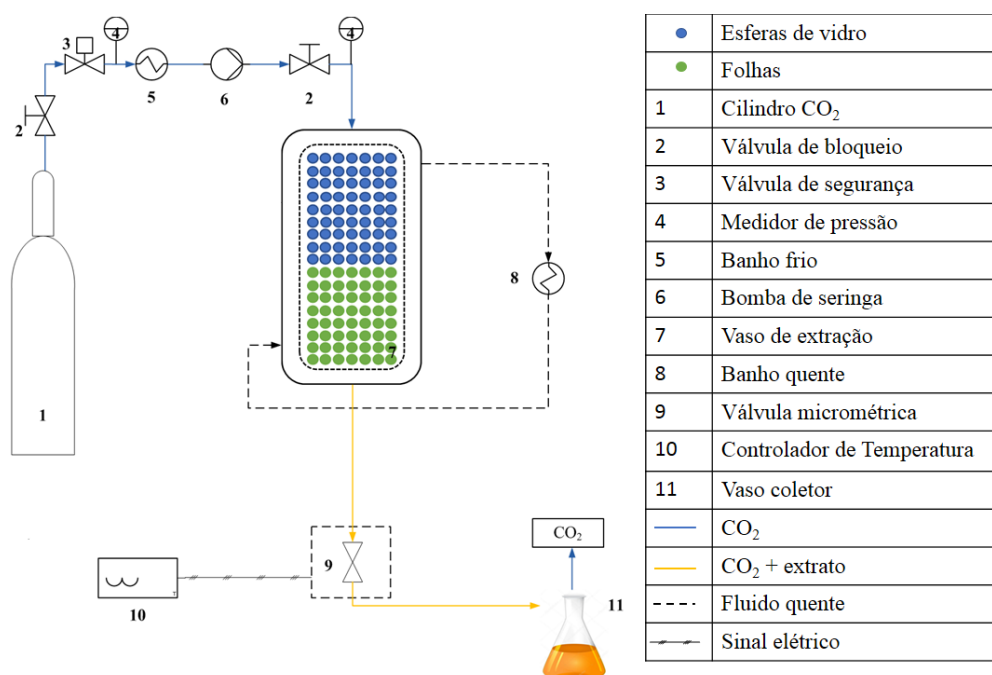
Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para a obtenção dos extratos supercríticos das folhas de pitangueira e oliveira, curvas cinéticas do processo de extração e também os resultados referentes à composição química, concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante de ambas as folhas. As análises foram realizadas para as folhas secas e *in natura*.

4.1.1 Aparato experimental

Os ensaios de obtenção dos extratos de folhas de pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) e oliveira (*Olea europaea* L.) utilizando fluido supercrítico foram realizados em parceria com

o Laboratório de Bioprocessos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFSM), na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, Rio Grande do Sul). A unidade de extração é composta basicamente de um cilindro de dióxido de carbono (99,5%, AIR LIQUIDE), uma célula extratora (encamisada) de aço inox com volume interno de 100 mL, uma bomba de alta pressão do tipo seringa (ISCO, modelo 500D) e dois banhos termostáticos (Quimis, modelo Q214M2), como mostra o diagrama esquemático apresentado na Figura 39.

Figura 35 - Diagrama esquemático da unidade experimental de extração supercrítica.



Fonte: Acervo pessoal.

A análise de rendimento (R) e recuperação de extrato (S) foi realizada para ambas as folhas secas e moídas, extraídas nas diferentes condições de temperatura e pressão propostas neste trabalho. O rendimento foi calculado através da razão entre a massa de extrato obtida e a massa total de folhas (Equação 4.1) e a recuperação foi calculada baseado na razão entre a massa de extrato obtido pelo processo de extração supercrítica e a massa de extrato obtida pela técnica *Sohxlet* utilizando n-hexano como solvente (Equação 4.2). A escolha pelo n-hexano se deu pelo fato de que este solvente é apolar assim como o dióxido de carbono utilizado nas extrações supercríticas e, pelo fato da extração por *Sohxlet* ser bastante difundida na literatura e conhecida por proporcionar altos rendimentos de extração.

$$R = \frac{m_{\text{extrato}}}{m_0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$S = \frac{m_{\text{extrato}}}{m_{\text{sohxlet}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde m_0 é a massa inicial de folhas (g), m_{extrato} é a massa de extrato obtida e m_{sohxlet} é a massa de extrato obtida pela técnica sohxlet.

- Influência das condições de extração no rendimento e composição dos extratos

Para a determinação das melhores condições de extração, dentre as possibilidades de operação do equipamento utilizado, foi empregado um planejamento de experimentos fatorial 2^2 . As variáveis investigadas foram a pressão e a temperatura, variando em uma faixa de 150 a 250 bar e 40 a 80 °C, respectivamente. A Tabela 21 apresenta o planejamento fatorial com as variáveis codificadas para a extração supercrítica.

Tabela 21 - Planejamento fatorial com variáveis codificadas para extração supercrítica.

| Ensaio | T (°C) | P (bar) |
|--------|---------|----------|
| 1 | 40 (-1) | 150 (-1) |
| 2 | 80 (+1) | 150 (-1) |
| 3 | 40 (-1) | 250 (+1) |
| 4 | 80 (+1) | 250 (+1) |
| 5 | 60 (0) | 200 (0) |
| 6 | 60 (0) | 200 (0) |
| 7 | 60 (0) | 200 (0) |

Fonte: Acervo pessoal.

Para cada condição de extração apresentada na Tabela 21 foram obtidas as curvas de cinética do processo de extração supercrítica. As curvas cinéticas serão apresentadas em termos da massa acumulada de extrato em função do tempo de extração e da razão massa de solvente por massa de folhas em função do rendimento do processo. Devido à disponibilidade abundante, apenas as folhas de pitangueira foram usadas nesta etapa do trabalho. Depois de determinadas as condições de extração mais adequadas, elas foram aplicadas para ambas as

folhas. Os ensaios de extração para avaliação da qualidade dos extratos foram realizados para as folhas de pitangueira e oliveira, após secagem em secador de esteira variando-se a temperatura do ar de secagem e o tempo de residência na esteira.

4.1.3 Extração por Soxhlet

A metodologia de extração por Soxhlet foi realizada de acordo com os padrões da “*Association of Official Analytical Chemists*” (AOAC, 1997). Aproximadamente 1g de folhas secas foram acondicionadas em papel filtro e colocadas no aparato Soxhlet contendo 100 mL de n-hexano. O processo de extração foi conduzido por 300 min e o solvente foi separado do extrato a temperatura ambiente (25°C e 1 atm). A massa de óleo contida em cada amostra foi obtida através do método gravimétrico e os testes foram todos realizados em triplicata. Os valores obtidos nesta técnica foram utilizados como referência para a comparação com os rendimentos globais atingidos na extração supercrítica e também para a estimativa da percentagem de extrato recuperado no processo (Equação 4.2). O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção dos extratos a partir de folhas *in natura*.

4.1.4 Caracterização dos extratos

Para a análises dos extratos obtidos no extrator de Soxlet as amostras foram diluídas em 6 mL de n-hexano (Sigma-Aldrich, Brasil), filtradas e diluídas novamente em uma razão de 1:25. Para a análise de composição química, concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos obtidos via extração supercrítica os mesmos foram diluídos em 6 mL de etanol padrão HPLC (Sigma-Aldrich, Brasil), filtrados e diluídos novamente em uma razão 1:25.

As análises de composição química dos extratos foram realizadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) em um cromatógrafo a gás Shimadzu (MDGC/GCMS-2010) equipado com um detector de espectro de massa (QP-2010 Ultra), detector por ionização de chama (FID-2010 Plus), sistema de injeção automática (AOC-20i) e operando no modo de impacto eletrônico (70 eV). Uma alíquota de 1 µL foi injetada na porta de injeção pelo modo dividido (30:1) a 250 °C. A separação dos compostos

foi realizada através de uma coluna capilar Rtx-1 MS (30m x 0.32mm x 0.1um). Hélio com vazão de 1 mL.min⁻¹ e pressão de 5,05 psi foi usado como gás de arraste. A temperatura inicial da coluna foi 70 °C, sendo aquecido a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura final de 250 °C, a qual foi mantida por 10 min. A temperatura do detector foi programada a 250 °C. Os espectros de massa foram registrados dentro de 40-650 (m/z) em um modo de varredura completo que revelou os cromatogramas de corrente iônica total. Os compostos foram identificados de acordo com a base de dados presente no próprio equipamento (Wiley, 9ª edição).

Além disso, o Índice de retenção de Kovats (IK) foi utilizado para a confirmação dos compostos que constituem os extratos das folhas de pitangueira e oliveira. Este método descreve o comportamento cromatográfico de um certo composto de interesse (CI) comparativamente ao de uma mistura de alcanos lineares. Para a determinação do IK dos compostos presentes nos extratos das folhas, uma mistura padrão de alcanos lineares (C7-C40) (Sigma-Aldrich, Brasil) foi injetada nas mesmas condições do extrato. O IK de cada composto foi obtido através da Equação 4.3 e logo após os índices de Kovats foram comparados com índices presentes na literatura (ADAMS, 1995).

$$IK = 100 \cdot Z + \left\{ 100 \cdot \frac{[\log t'r(CI) - \log t'r(Z)]}{\log t'r(Y) - \log t'r(Z)} \right\} \quad (4.3)$$

onde Z é o número de átomos de carbono do hidrocarboneto linear que elui antes do composto de interesse (CI), t'r(CI) é o tempo de retenção ajustado do composto CI, t'r(Z) é o tempo de retenção do hidrocarboneto Z e t'r(Y) é o tempo de retenção ajustado ao hidrocarboneto que elui depois do CI.

4.1.4.1 Concentração de compostos fenólicos totais

A determinação da concentração de compostos fenólicos totais foi realizada através da técnica colorimétrica Folin-Ciocalteu, proposto por SINGLETON E ROSSI (1965). As análises foram realizadas em ambiente com baixa luminosidade e os frascos contendo os

extratos foram cobertos com papel alumínio para evitar o contato com a luz. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados em termos de média e desvio padrão.

Os mesmos extratos utilizados nas análises de composição química foram utilizados para a determinação da concentração de compostos fenólicos totais e, portanto, o procedimento de diluições e preparo da amostra são os mesmos anteriormente descritos. Foram utilizados os reagentes Folin-Ciocalteu (Cromoline, Brasil), ácido gálico para a construção da curva de calibração e uma solução de carbonato de sódio anidro a 20%. As preparações das soluções estão detalhadamente descritas no Anexo A.

Após a preparação de toda as soluções, em ambiente escuro, adicionou-se 1 mL do extrato, 1 mL do reagente Folin-Ciocalteu (1:3), 2 mL da solução de carbonato de sódio a 20% e 2 mL de água destilada. A amostra foi homogeneizada com auxílio de um agitador de tubos do tipo vortex e deixou-se reagir por 120 min. Posteriormente, foram realizadas leituras da absorbância da solução a 700 nm (comprimento de onda) utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (UV/Vis 2600, Japão). Como branco foi utilizada uma solução com as mesmas proporções de reagente utilizadas no procedimento, porém sem a adição do extrato. Por fim, a concentração de compostos fenólicos totais foi expressa em miligramas de ácido gálico por gramas de amostra seca (mg AG/g), de acordo com a curva de calibração (Anexo A).

4.1.4.2 Atividade antioxidante dos extratos

O potencial antioxidante dos extratos obtidos nos dois processos de extração foi avaliado pelo método do radical DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidrazila), o qual é amplamente utilizado na literatura (BLOIS, 1958). Esta técnica consiste na transferência de elétrons de um composto antioxidante para um radical livre e estável, o DPPH• (DUARTE-ALMEIDA et al, 2006). O efeito antioxidante é proporcional ao desaparecimento do DPPH• nas amostras de testes (LAOKULDILOK et al, 2011). Com base nesse princípio, o efeito de eliminação de radicais dos extratos obtidos nos diferentes processos de extração foi medido e expresso em percentagem de sequestro de radicais DPPH•.

Para a determinação da atividade antioxidante as amostras de extrato de folhas de pitangueira ou oliveira foram diluídas em etanol a uma concentração de $0,04 \text{ g}_{\text{extrato}} \cdot \text{mL}^{-1}$ de etanol. A metodologia foi conduzida da seguinte maneira: 1500 μL da amostra diluída foram adicionadas a 1480 μL da solução de DPPH e 20 μL de etanol. Paralelamente foi conduzido

um branco para cada amostra contendo 1500 µL da amostra diluída e 1500 µL de etanol, e um branco para o DPPH contendo 1480 µL de DPPH e 1520 µL de etanol. Após 30 minutos de reação sob abrigo da luz, as absorvâncias foram medidas em espectrofotômetro UV-VIS (UV-2600, Shimadzu) a 522 nm. A porcentagem da atividade antioxidante frente ao radical DPPH foi calculada conforme equação 4.4.

$$AA_{DPPH}(\%) = \frac{(A_{DPPH} - (A - A_B))}{A_{DPPH}} \quad (4.4)$$

onde, A_{DPPH} é a absorvância da solução de DPPH, A e A_B são as absorvâncias da amostra e branco, respectivamente.

A atividade antioxidante dos extratos também foi descrita através dos valores de EC_{50} , através de procedimento descrito no Anexo A.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural de ambas as folhas secas e moídas foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, Brasil), utilizando um microscópio eletrônico de varredura Inspect S50.

4.1.6 Modelagem matemática da ESC

Para descrever o processo de extração de compostos bioativos das folhas de pitangueira e oliveira utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente, dois modelos foram propostos. O primeiro, de cunho empírico, é o modelo Spline proposto por MEIRELES (2008). O segundo é o chamado “modelo das células quebradas”, desenvolvido por SOVOVA (1994). Este modelo é originado de um balanço de massa aplicado para a fase fluida e um balanço de massa para a fase sólida, com várias simplificações adotadas. A descrição de ambos os modelos foi apresentada no Capítulo 2 e por essa razão ela não será repetida aqui.

4.2 Resultados experimentais

Nesta seção serão apresentados os resultados sobre a influência das condições de extração (temperatura e pressão) no rendimento, composição, concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos das folhas de pitangueira e da modelagem dos dados cinéticos usando os modelos Spline e de Sovová. Por fim serão analisados o efeito das condições de secagem em esteira nos extratos supercríticos das folhas de pitangueira e oliveira.

4.2.1 Análise do Processo de Extração Supercrítica das Folhas de Pitangueira

No planejamento de experimentos fatorial 2² utilizado as faixas de temperatura e pressão variaram entre 40 a 80 °C e 150 a 250 bar. A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos para o rendimento global de extração, concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos de folhas de pitangueira nas diferentes condições de operação testadas.

Tabela 22 - Rendimento dos extratos, atividade antioxidante e teor de fenólicos totais dos extratos supercríticos de folhas de pitangueira obtidos em diferentes condições de temperatura e pressão.

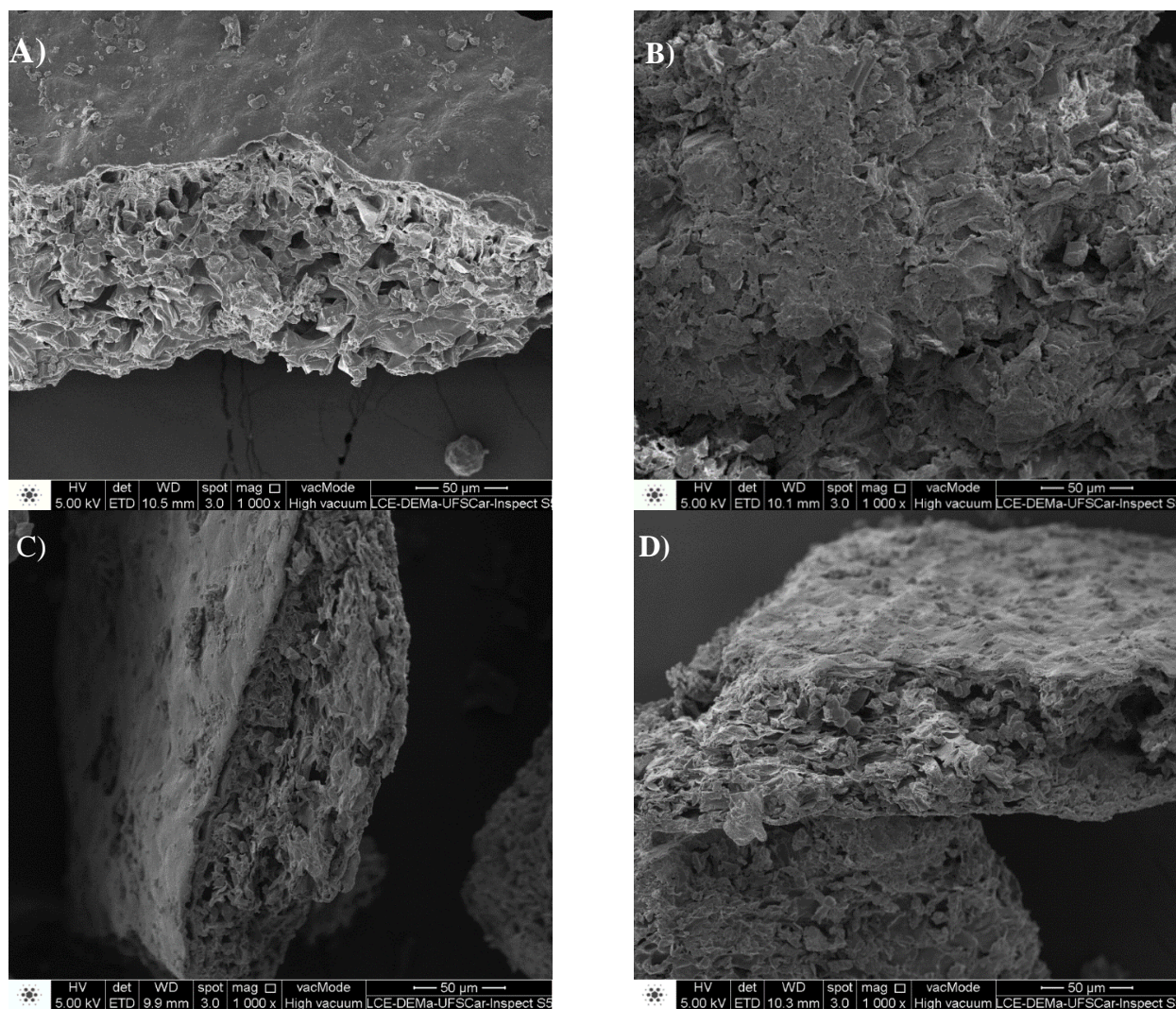
| T/P (°C/bar) | Densidade CO ₂ (kg.m ⁻³) | R (m/m%) | S (%) | AA ¹ (%) | FT ² (mg AG/g) |
|-----------------|--|-------------|----------|------------------------|------------------------------|
| 40/150 | 792,33 | 6,7 | 44,4 | 35±2 | 44,4±0,6 |
| 40/250 | 892,86 | 5,2 | 41,1 | 49±1 | 37,8±0,5 |
| 80/150 | 432,19 | 2,8 | 21,5 | 25±1 | 23,7±0,5 |
| 80/250 | 691,82 | 8,3 | 72,1 | 52,9±0,9 | 63,6±0,4 |
| 60/200 | 732,43 | 6,3±0,1 | 47,0±0,5 | 47,0±0,6 | 43,9±0,2 |

¹ Atividade antioxidante; ²Fenólicos totais. Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser visto na Tabela 22, nas diferentes condições de temperatura e pressão investigadas, diferentes rendimentos foram atingidos, confirmando a influência destas duas variáveis no processo. Os maiores rendimento e recuperação (8,30% e 72,1%) foram obtidos a 80 °C e 250 bar, enquanto que os menores rendimento e recuperação (2,85% e 24,7%) foram obtidos a 80°C e 150 bar. O rendimento obtido a 80 °C e 250 bar foi cerca de três vezes maior que o obtido a 80 °C e 150 bar, indicando que nesta temperatura o aumento na pressão contribuiu positivamente para o rendimento do extrato. Entretanto, para a

temperatura de 40°C, um comportamento inverso foi observado, ou seja, a diminuição da pressão provocou um aumento no rendimento de extrato. À pressão constante de 250 bar, o aumento na temperatura de 40°C para 80°C favoreceu o rendimento da extração, uma vez que a pressão de vapor do soluto sobrepõe-se ao aumento no poder de solvatação do fluido supercrítico, que é evidenciado pelo aumento da densidade do mesmo. Este comportamento é conhecido como efeito da solubilidade retrógrada (ou fenômeno *crossover*), onde a partir de um certo momento da extração, é estabelecida uma competição entre o efeito do aumento da temperatura na diminuição da densidade do solvente e o seu efeito no aumento da pressão de vapor dos solutos (MUKHOPADHYAY, 2000). No trabalho de SOARES et al. (2016a), os autores constataram que a obtenção dos extratos da semente de papoula são favorecidos pelo aumento da temperatura quando a pressão é maior que 200 bar. Para pressões abaixo deste valor, a densidade do fluido tende a controlar o processo de extração (WANG et al., 2008), onde o aumento da temperatura provoca uma redução na densidade do dióxido de carbono fazendo com que o fluido perca seu poder de solvatação. Na região próxima à supercrítica, a solubilidade do fluido é melhorada com o aumento da pressão (a uma temperatura constante) devido a diminuição acentuada do coeficiente de fugacidade do soluto na fase sólida (PAREDA, BOTTINI, BRIGNOLE, 2008) e o aumento de pressão faz com que a distância entre as moléculas diminua, causando um aumento nas interações entre o fluido supercrítico e a matriz vegetal (CASTRO; TENA, 1995). Outro fenômeno associado a este aumento de rendimento pode estar associado à elevada pressão durante a extração supercrítica. Uma pressão elevada no interior do extrator pode promover modificações na estrutura física da matriz vegetal, corroborando com melhor contato do fluido com o sólido, conforme pode ser visto na Figura 36, que apresenta imagens das folhas moídas antes e depois do processo de extração em diferentes condições.

Figura 36 - Microestruturas das folhas de pitangueira antes (A) e depois (B-D*) do processo de extração supercrítica.



*B – 80°C/250 bar; C – 40°C/150 bar; D – 40°C/250 bar. Fonte: Acervo pessoal.

Como descrito acima, as diferentes condições de extração afetam diretamente o rendimento de extrato e, conseqüentemente, também a qualidade do extrato em termos da concentração de compostos fenólicos presentes na sua composição. Alguns estudos sobre extração supercrítica mostraram a forte dependência do rendimento, da concentração de compostos fenólicos e da atividade antioxidante dos extratos com a pressão e temperatura de extração (ABAIDE et al., 2017; DOS SANTOS et al., 2016; SALLET et al., 2017; SOARES et al., 2016b). Como pode ser visto na Tabela 22, a concentração de compostos fenólicos (FT) nos extratos de folhas de pitangueira foram de $23,7 \pm 0,5$ mg AG/g a $63,6 \pm 0,4$ mg AG/g e sua atividade antioxidante (AA) foram de 25 ± 1 % a $52,9 \pm 0,9$ %. À temperatura constante, FT e AA aumentam com a diminuição da pressão e, à pressão constante, eles decaem com o

aumento da temperatura. Os valores mais altos de FT e AA ($63,6 \pm 0,4$ mg AG/g e $52,9 \pm 0,9\%$) foram obtidos a 80°C e 250 bar e os menores valores de ambos ($23,7 \pm 0,5$ mg AG/g e $25 \pm 1\%$) foram obtidos a 80°C e 150 bar. A queda brusca nos valores de FT e AA observado da primeira (80°C e 250 bar) para a segunda (80°C e 150 bar) condição é atribuído ao decaimento na densidade do fluido, que tem seus valores significativamente reduzidos com o aumento da temperatura, o que influencia fortemente a solubilidade dos solutos no solvente. Sendo assim, os resultados corroboram que a combinação de altas pressões e temperaturas moderadas na extração supercrítica favorecem a obtenção de extratos com maiores valores de FT e AA. A diminuição da seletividade do solvente com o aumento da pressão e temperatura de extração também podem ser fatores determinantes no aumento da concentração de compostos fenólicos e, conseqüentemente, nos valores de atividade antioxidante (REVERCHON; MARCO, 2006). Na literatura alguns trabalhos relatam as diferenças das atividades antioxidantes de óleos vegetais como uma função das condições de extração (AGUIAR et al., 2016; ESPINOSA-PARDO et al., 2017).

Os resultados obtidos na Tabela 22 foram utilizados para a realização de uma análise estatística da influência das variáveis do processo (temperatura e pressão) no rendimento dos extratos, conforme apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 - Efeitos da pressão e temperatura de extração nos rendimentos de extração utilizando CO_2 supercrítico.

| | Efeito | Erro Padrão | t (3) | p-valor | -95% Cnf. limt | +95% Cnf limt |
|-------------------------------|--------|-------------|-------|---------|----------------|---------------|
| Média | 6,00 | 0,30 | 19,86 | 0,0 | 5,04 | 6,96 |
| Temperatura (L) | -0,33 | 0,80 | 0,41 | 0,70 | -2,87 | 2,21 |
| Pressão(L) | 1,92 | 0,80 | 2,41 | 0,09 | -0,61 | 4,47 |
| Temperatura x Pressão* | 3,90 | 0,80 | 4,88 | 0,01 | 1,36 | 6,45 |

L: efeito linear; *: estatisticamente significativo. Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostram que nas condições avaliadas, nem a pressão nem a temperatura afetam significativamente os rendimentos de extração em um intervalo de confiança de 95%. Todavia, a interação entre ambas as variáveis tem influência significativa e afeta positivamente o rendimento de extratos no mesmo intervalo de confiança

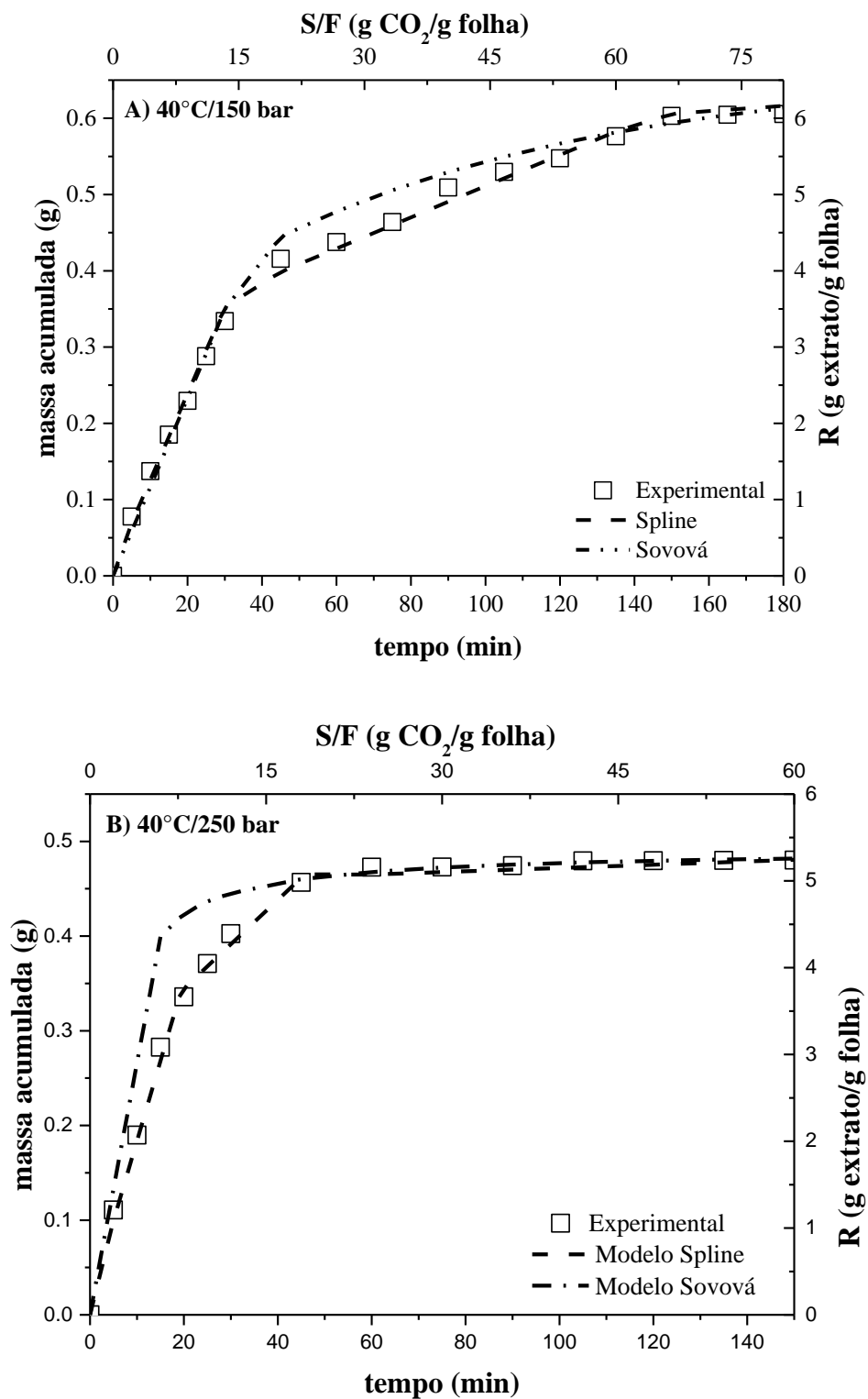
(95%). O efeito positivo da interação entre as duas variáveis indica que maiores rendimentos de extrato serão atingidos operando-se com as maiores temperaturas e pressões, dentro da faixa estudada neste trabalho. A combinação da temperatura e pressão influencia diretamente na densidade do solvente e, conseqüentemente no seu poder de solvatação (MUKHOPADHYAY, 2000). Entretanto, na condição de 80°C e 250 bar, o aumento na volatilidade do soluto superou o efeito da densidade do fluido, melhorando a solubilidade e levando a maiores rendimentos de extração. Este comportamento foi descrito em outros trabalhos encontrados na literatura, como é o caso do trabalho realizado por Soares et al. (2016), onde os autores avaliaram o efeito da temperatura e pressão no processo de extração de ácidos graxos das sementes de papoula com dióxido de carbono supercrítico, e constataram o aumento do rendimento da extração quando os maiores valores de temperatura (80°C) e pressão (250 bar) foram utilizados.

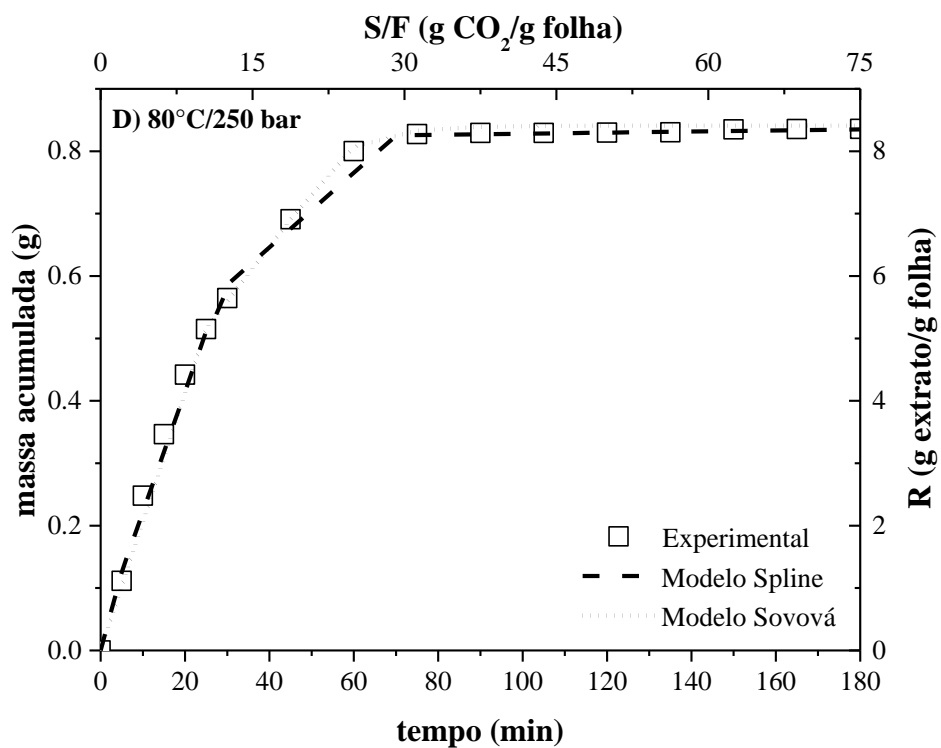
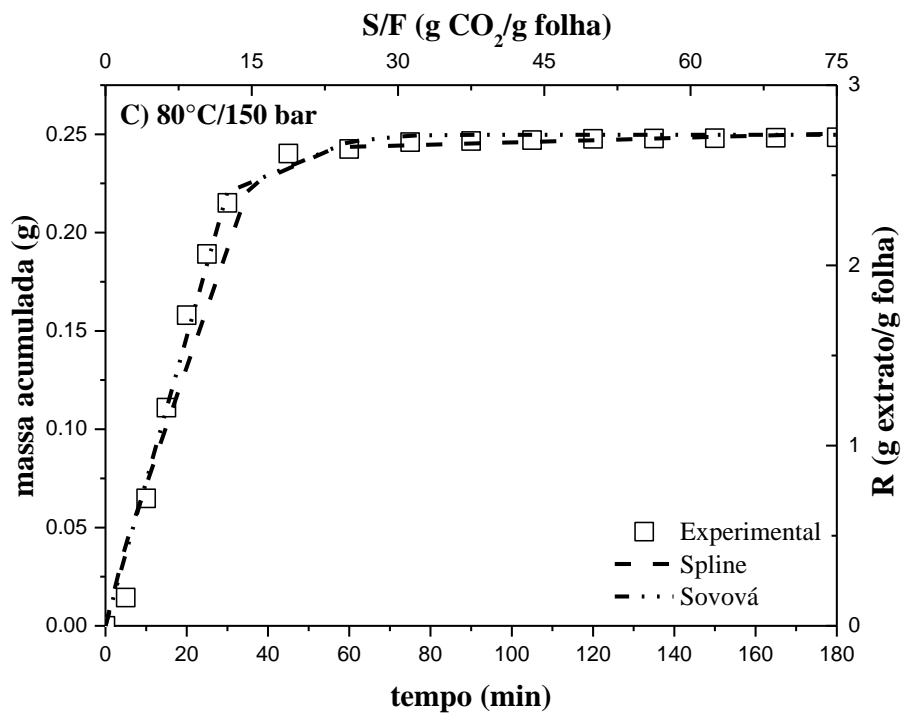
Com base nesses resultados adotou-se para as demais extrações a temperatura de 80°C e a pressão de 250 bar.

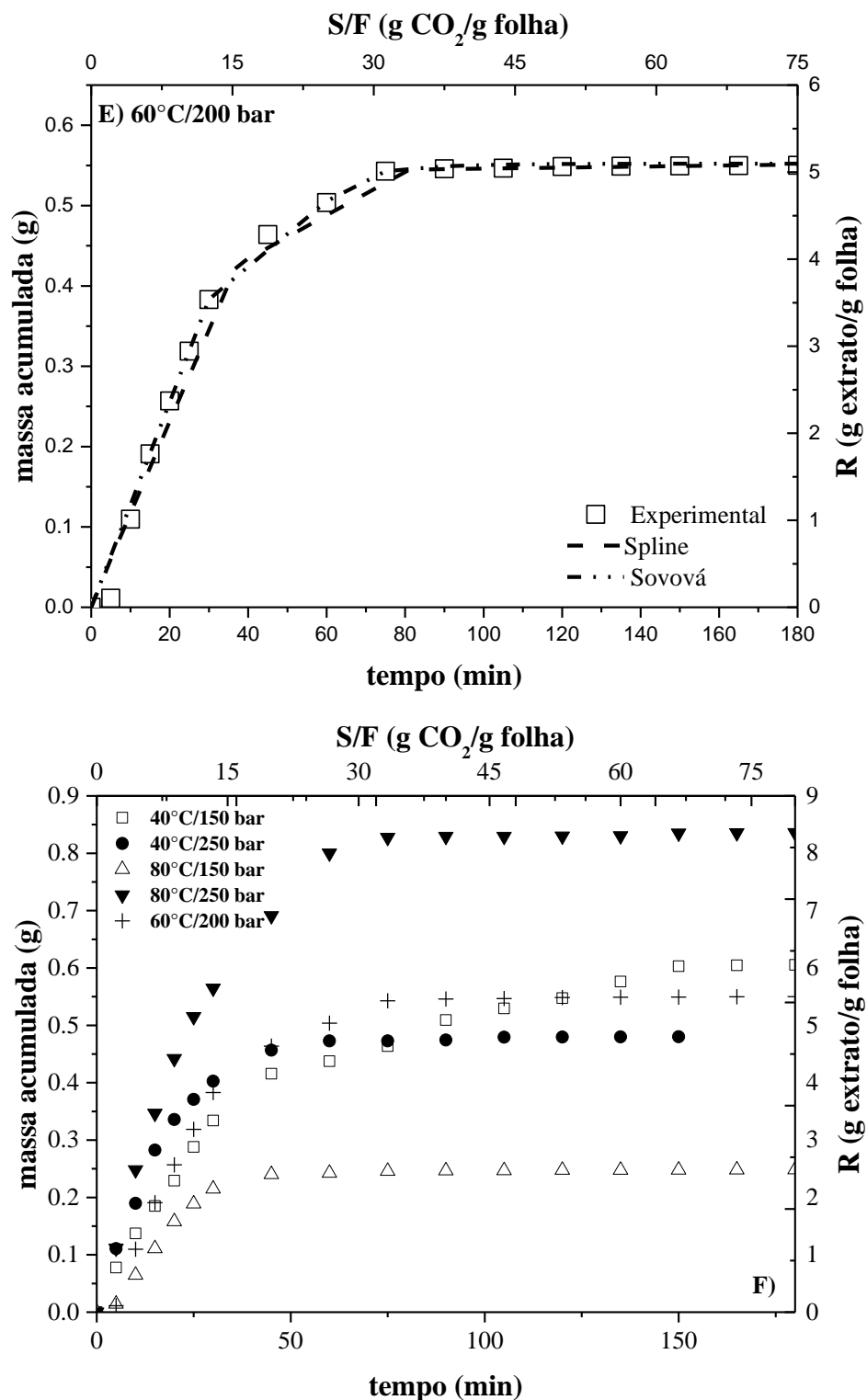
(i) Curvas de cinética de extração e modelagem matemática

As cinéticas do processo de extração supercrítica, descritas através de curvas de massa acumulada de extratos de folhas de pitangueira em função do tempo de extração e da razão de solvente S/F, são apresentadas na Figura 41. O rendimento expressa a quantidade de extrato obtido no processo em relação à quantidade de matéria prima carregada no leito. As curvas cinéticas foram investigadas com intuito de analisar o comportamento das extrações ao longo do tempo de processo em diferentes condições de pressão e temperatura.

Figura 37 - Curvas cinéticas de extratos obtidos a partir de folhas de pitangueira via extração supercrítica: dados experimentais e ajustes dos modelos spline e Sovová para todas as condições investigadas.







Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser visto na Figura 37, as curvas cinética podem ser divididas em três períodos distintos: o primeiro é o período de taxa constante, que representa o intervalo no qual o mecanismo de convecção controla o processo de extração; o segundo é o período de taxa decrescente, onde ambos os mecanismos de difusão e convecção controlam o processo de

extração; o terceiro é o período controlado pela difusão, no qual, como o próprio nome diz, o mecanismo de difusão controla o processo. No caso das folhas de pitangueira, a extração ocorreu predominantemente no primeiro e segundo períodos, respectivamente. Isto, possivelmente, é justificado pelo fato de que um pó finamente moído compõe a matriz sólida, o que contribui para aumentar que as taxas de extração nos dois primeiros períodos ao aumentar a área de contato e reduzir o caminho de difusão. O comportamento das curvas cinéticas está de acordo com alguns estudos encontrados na literatura (ABAIDE et al., 2017; SOARES et al., 2016b; SOVOVA, 1994; ZABOT; MORAES; MEIRELES, 2014).

Nas extrações realizadas a 40°C é possível observar uma pequena contribuição do período controlado pela difusão. Na extração realizada a 40 °C e 150 bar (Figura 37 (A)) observa-se que o período FER foi mais longo quando comparado as demais condições. Após 175 min de extração, pode-se inferir que a matriz vegetal ainda não está completamente esgotada pois um pequeno aumento na massa acumulada de extrato ainda pode ser observado no período controlado pela difusão. Para essa condição o processo foi truncado em 175 min e o rendimento aproximado foi de 6,0 g extrato.g folhas⁻¹, atingindo uma razão S/F de 68 g_{CO2}.g folhas⁻¹. Para a extração a 40°C e 250 bar (Figura 37(B)), o período FER é bem mais curto quando comparado à extração realizada a 40°C e 150 bar e o período controlado pela difusão é observado a partir dos 50 min até o término da extração (175 min). Entretanto, no intervalo de tempo que compreende este período as mudanças na massa acumulada de extrato e no rendimento global de extração correspondem a menos de 5% da massa total de extrato obtida. Nesta condição, o rendimento máximo diminui para 5,2 g extrato.g folhas⁻¹ e uma razão S/F de 60 g_{CO2}/g folhas foi atingida. Para as demais condições empregadas neste trabalho não foram observadas variações na massa acumulada de extrato após o término do período FER, indicando que a matriz vegetal já foi completamente esgotada em tempos inferiores ao observado à 40°C e 150/250 bar.

Na condição a 80 °C e 250 bar (Figura 37(D)) foi observado a melhor performance em termos de rendimento de extrato. Neste ensaio, um rendimento máximo de 8,4 g extrato.g folhas⁻¹ e uma razão S/F de 30 g_{CO2}/g folhas foram obtidos ao término do período FER (aproximadamente 75 min). Entretanto, a uma temperatura constante de 80°C, quando a pressão é reduzida para 150 bar (Figura 37 (C)), observa-se a pior condição em termos de rendimento de extrato, onde o rendimento global da extração foi de apenas 2,8 g extrato.g

folhas⁻¹. Nesta condição, o período CER durou aproximadamente 35 min, seguido de um curto período FER (de 35 até 60 min) e posteriormente o rendimento máximo foi atingido.

As curvas cinéticas obtidas em diferentes condições de temperatura e pressão são apresentadas na Figura 37(F). O rendimento máximo atingido encontrado a 80°C e 250 bar é aproximadamente 25% maior do que o rendimento obtido a 40°C e 150 bar, que foi a segunda melhor condição. Em relação à taxa de extração, observa-se que ela foi mais elevada na primeira condição, sendo que o rendimento de extrato obtido em apenas 45 min de extração a 80°C e 250 bar (aproximadamente 7,0 g extrato.g folhas⁻¹) é comparável ao valor obtido após 180 minutos de extração na condição a 40°C e 150 bar (6,0 g extrato.g folhas⁻¹).

Os resultados apresentados na Tabela 22 já haviam mostrado que a combinação entre altas temperaturas e pressões (80°C e 250 bar) é uma condição adequada para atingir-se altos rendimentos de extrato e recuperação. A curva cinética nesta condição (Figura 37(D)) mostra que o rendimento máximo é obtido após 75 min de processo com uma razão S/F de apenas 30 g_{CO2} g folhas⁻¹. Um alto rendimento de extrato também foi obtido a 40°C e 150 bar, todavia, nesta condição foi observado um longo período FER, um tempo consideravelmente alto (175 min) de extração e uma razão S/F de aproximadamente 80 g_{CO2} g folhas⁻¹. De acordo com a literatura, o aumento das taxas de extração no período CER faz com que seja possível a redução dos custos do processo, uma vez que neste período o soluto é facilmente solubilizado pelo solvente (PEREIRA; MEIRELES, 2010). Portanto, quando deseja-se altos rendimentos de extrato é preferível operar com altas temperaturas e pressões, pois estas condições levarão a altas taxas de extração nos dois primeiros períodos.

Entre as condições testadas, a condição mais adequada, tanto para fins de aumentar a concentração de compostos fenólicos, atividade antioxidante e composição de extrato, quanto para reduzir o consumo de solvente, a condição a 80°C e 250 bar mostrou-se a mais adequada. Os valores de concentração de compostos fenólicos, atividade antioxidante e a composição dos extratos nesta condição foram obtidos após 180 min de extração, entretanto, como pode ser visto na Figura 37 (D) a contribuição do período controlado pela difusão (de 80 até 180 min) é praticamente desprezível. Sendo assim, a extração nesse caso poderia ser interrompida após 60 min, uma vez que a qualidade e composição dos extratos não seria significativamente afetada e ainda seria obtida uma redução na razão S/F para aproximadamente 25 g_{CO2} g folhas⁻¹. Portanto, nas análises apresentadas a partir de agora, todas as extrações serão realizadas na condição a 80°C e 250 bar.

Como pôde ser visto, a análise das curvas cinéticas do processo de extração supercrítica possibilita a identificação dos mecanismos associados ao processo de extração e a descrição das curvas de extração é útil para basear futuras decisões em processos de aumento de escala. Uma abordagem bastante utilizada é a descrição quantitativa das curvas globais de extração ajustando-se os parâmetros cinéticos do modelo Spline proposto por Meireles (2008) e do modelo das células quebradas descrito por SOVOVA (1994). Muitos estudos abordando a extração de compostos de interesse a partir de matrizes vegetais sólidas moídas reportam o uso destes modelos para o ajuste de parâmetros cinéticos (DOS SANTOS et al., 2016; MORAES; ZABOT; MEIRELES, 2015; ZABOT; MORAES; MEIRELES, 2014).

(ii) Modelagem matemática e parâmetros cinéticos

Na Tabela 24, os parâmetros cinéticos obtidos usando o modelo Spline para o período CER (t_{CER} , M_{CER} , R_{CER} , Y_{CER}) e FER (t_{FER} , M_{FER} , R_{FER} , and Y_{FER}) são apresentados.

Tabela 24 - - Parâmetros cinéticos ajustados pelo modelo Spline.

| Ensaio | t_{CER} (min) | R_{CER} (p.%) | $M_{CER} \cdot 10^3$ (g/min) | S/F_{CER} (-) | $Y_{CER} \cdot 10^3$ (g extrato/g CO₂) | R² |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---|----------------------|
| 1 | 19,92 | 2,38 | 11,32 | 7,97 | 3,87 | 0,98 |
| 2 | 35,38 | 3,42 | 16,87 | 7,63 | 5,76 | 0,99 |
| 3 | 19,36 | 2,24 | 5,99 | 14,08 | 2,05 | 0,99 |
| 4 | 28,43 | 5,51 | 19,25 | 11,30 | 6,57 | 0,98 |
| 5/6/7 | 37,10±3 | 4,26 | 11,4±0,4 | 14,78±0,1 | 3,89±0,3 | 0,99 |
| Ensaio | t_{FER} (min) | R_{FER} (p.%) | $M_{FER} \cdot 10^3$ (g/min) | S/F_{FER} (-) | $Y_{FER} \cdot 10^3$ (g extrato/g CO₂) | R² |
| 1 | 148,32 | 6,24 | 3,07 | 59,37 | 1,02 | 0,99 |
| 2 | 45,74 | 4,65 | 4,67 | 18,03 | 1,6 | 0,98 |
| 3 | 56,88 | 2,43 | 2,61 | 22,63 | 0,89 | 0,98 |
| 4 | 70,22 | 8,26 | 10,46 | 27,90 | 3,57 | 0,99 |
| 5/6/7 | 81,10±2 | 5,45 | 2,70±0,2 | 32,31±0,5 | 0,92±0,4 | 0,99 |

Fonte: Acervo pessoal.

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 24, exceto para a condição a 40°C e 150 bar, em todas as demais condições em torno de 67 a 92 % (m/m) de extrato foi recuperado

antes do término do período CER. As taxas de extração do período CER atingiram valores até quatro vezes maiores do que as taxas obtidas no período FER, com razões S/F reduzidas em até 85%.

Durante o período CER, maiores taxas de extração foram observadas primeiramente a 80°C e 250 bar ($19,25 \times 10^{-3}$ g/min) e secundamente a 40°C e 250 bar ($16,87 \times 10^{-3}$ g/min). Em ambos os casos, a massa de extrato solubilizada ao fim do período CER foi alta quando comparada com as demais condições, atingindo $11,3 \times 10^{-3}$ e $14,1 \times 10^{-3}$ g extrato/gCO₂, respectivamente para a primeira e segunda condições. No período FER, quando a contribuição dos mecanismos internos de transferência de massa tende a aumentar, a taxa de extração diminui significativamente para valores de $4,7 \times 10^{-3}$ g/min (40°C e 250 bar) ou menores. A única exceção a este comportamento é observada na condição a 80°C e 250 bar, em que uma alta taxa de extração ($10,5 \times 10^{-3}$ g/min) foi obtida também no período FER. A combinação de altas taxas de extração no primeiro e segundo períodos levam esta condição à melhor performance a respeito do rendimento de extrato.

A 40°C e 150 bar, um pequeno período CER (31,6 min), com uma alta taxa de extração ($11,3 \times 10^{-3}$ g/min), foi acompanhado de um longo período FER (114 min) com uma baixa taxa de extração ($3,1 \times 10^{-3}$ g/min). Portanto, um longo período de extração foi necessário e o rendimento final obtido foi menor que o obtido na condição a 80°C e 250 bar.

Como esperado, uma vez que é puramente empírico, o ajuste ao modelo Spline descreve com boa precisão os dados experimentais em toda a faixa de tempo, com coeficientes de correlação maiores que 0,98 para todas as condições investigadas, como pode ser observado na Tabela 24. A Tabela 25 apresenta ajuste do modelo descrito por SOVOVA (1994) aos dados experimentais apresentados na Figura 37.

Tabela 25 – Parâmetros do modelo Sovová para as diferentes condições de extração com CO₂ supercrítico.

| Parâmetros | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| t_{CER} (min) | 14,1 | 29,8 | 30,1 | 15,1 | 29,4 |
| t_{FER} (min) | 147,2 | 60,9 | 59,7 | 41,0 | 44,9 |
| k_{fa}*10³ (min⁻¹) | 280,4 | 346,3 | 127,2 | 369,1 | 213,8 |
| k_{sa}*10³ (min⁻¹) | 34,4 | 38,7 | 81,9 | 47,5 | 142,4 |
| r (-) | 0,08 | 0,66 | 0,34 | 0,43 | 0,13 |
| Y_S*10³ (g extrato.g CO₂⁻¹) | 12,2 | 20,7 | 7,4 | 20,3 | 12,8 |
| x_K*10³ (g extrato.g folha⁻¹) | 53,6 | 39,1 | 16,3 | 27,6 | 47,9 |
| S/F_{CER} (g CO₂.g folha⁻¹) | 20,1 | 10,5 | 12,7 | 7,9 | 12,6 |
| R² (-) | 0,95 | 0,99 | 0,99 | 0,96 | 0,99 |

Fonte: Acervo pessoal.

Os coeficientes de transferência de massa para as fases fluida e sólida, k_{fa} e k_{sa} , foram obtidos a partir das equações 2.38 e 2.39, respectivamente. Os valores de k_{fa} variaram de $127,1 \times 10^{-3}$ a $369,08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e foram uma ordem de magnitude maiores que os valores de k_{sa} , que variaram de $34,4 \times 10^{-3}$ a $142,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Este resultado é consistente do ponto de vista fenomenológico, uma vez que espera-se que a resistência à transferência de massa na fase sólida seja pequena, devido ao pequeno diâmetro das partículas e ao fato de que as células foram parcialmente rompidas no processo de moagem.

No modelo de Sovová, a fração de células quebradas é dado pelo parâmetro r . Este parâmetro é afetado pelos pré-tratamentos tais como a secagem, a moagem e o peneiramento (CASAS et al., 2005; SANTOS et al., 2014). Os valores de r no presente estudo variaram de 0,08 (40°C e 150 bar) a 0,66 (80°C e 250 bar) e, à temperatura constante, o valor de r tende a aumentar com o aumento da pressão. O amplo intervalo de variação deste parâmetro não era esperado, uma vez que as folhas passaram por um processo de pré-tratamento (secagem e moagem) idêntico. Entretanto, como o procedimento experimental prevê que a matriz sólida fique aproximadamente 30 min em contato com o solvente pressurizado para que um “equilíbrio” termodinâmico seja atingido antes do processo ser iniciado, é possível que quando altas pressões foram utilizadas tenha ocorrido um aumento na fração de células rompidas, aumentando o valor de r .

Quando analisa-se o processo a temperatura constante, o parâmetro k_{fa} também aumenta com o aumento da pressão. O maior valor de k_{fa} foi obtido a 80°C e 250 bar, refletindo o fato de que o soluto é facilmente extraído nesta condição, com a maior taxa de extração durante o período CER. Os menores valores de r e k_{fa} foram obtidos a 40°C e 150 bar. O baixo valor de r sugere que existe uma quantidade significativa de soluto que ainda se encontra no interior das células e eles não são tão facilmente transportados pelo solvente. Isto explicaria o longo período FER observado nesta condição, com um tempo neste período (t_{FER}) aproximadamente 2,5 vezes maior do que o tempo observado à 80°C e 20 bar.

Uma comparação entre os resultados simulados e experimentais apresentados na Figura 41 mostram uma boa concordância em todas as condições investigadas neste trabalho, onde o coeficiente de determinação mínimo atingido foi de 0,95 para a condição a 40°C e 150 bar. A respeito da predição dos valores de t_{CER} , t_{FER} e S/F_{CER} os resultados também concordaram bem com os obtidos através do ajuste ao modelo Spline.

Os valores de k_{fa} obtidos neste trabalho são moderadamente maiores que aqueles encontrados no trabalho de SOARES et al. (2016) na extração de ácidos graxos com CO₂ supercrítico (k_{fa} variando de $39,5 \times 10^{-3}$ a $208,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Para os valores de k_{sa} , foram obtidos valores com uma ordem de magnitude maior do que aqueles encontrados por SANTOS et al. (2014) na extração de capsaicinoides a partir da pimenta malagueta com CO₂ supercrítico assistido por ultrassom (variando de $3,72 \times 10^{-4}$ a $5,37 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Os altos valores destes parâmetros sugerem que as resistências associadas ao transporte de massa na fase fluida e sólida são pequenas. A razão k_{sa}/k_{fa} pode ser considerada uma medida da contribuição dos mecanismos internos de transferência de massa no processo de extração. Esta razão variou de aproximadamente 1,5 (para extrações a 60°C/200 bar e 80°C/150 bar) até 21 (80°C/250 bar), corroborando a influência das condições de extração nos mecanismos de transporte do soluto.

4.2.3 Composição química dos extratos

Na Tabela 26 são apresentados os principais compostos encontrados nos extratos das folhas de pitangueira *in natura*, obtidos através da extração com n-hexano utilizando o aparato Soxhlet e analisados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectro de massas.

Tabela 26 - Composição química dos extratos das folhas de pitangueira *in-natura* obtidos por extração Soxhlet.

| Pitangueira | | |
|---|--|----------------|
| Composto | Fórmula | Composição (%) |
| 2,10-Dimethyloctacosane ^a | C ₃₀ H ₆₂ | 11,6 |
| Octacosane ^b | C ₂₈ H ₅₈ | 10,6 |
| Vitamina E ^c | C ₂₉ H ₅₀ O ₂ | 10,8 |
| Stigmasterol ^d | C ₂₉ H ₄₈ O | 19,8 |
| Hexatricontane ^e | C ₃₆ H ₇₄ | 9,6 |
| Uvaol ^d | C ₃₀ H ₄₈ O ₃ | 27,6 |

^a TOHAR ET AL. (2016); ^b ADAMS (1995); ^c NIST; ^d EM – espectro de massas do equipamento; ^e ZUBAIR ET AL. (2017); ^f C. RODRÍGUEZ-PÉREZ ET AL. (2016); - Composto não identificado. Fonte: Acervo pessoal.

Destacam-se na Tabela 26 como principais componentes das folhas de pitangueira o stigmasterol, a vitamina E e o uvaol. Outro composto com grande aplicação na indústria de cosméticos e fármacos é a vitamina E, que é uma vitamina solúvel em lipídios conhecida por ser um dos compostos antioxidantes mais comuns na natureza. Este composto, assim como o ácido oleanólico, é conhecido pelo seu poder antioxidante e acredita-se ser um composto importante para a proteção das células do estresse oxidativo, regulação das funções imunológicas e no balanceamento da coagulação (TUCKER; TOWNSEND, 2005). O γ -sitosterol e o stigmasterol são fitosteróis (esteroides derivados de plantas) isômeros, largamente utilizados como aditivos em alimentos e tem como principal propriedade a diminuição do colesterol no sangue e a ação na prevenção do câncer (BALAMURUGAN; STALIN; IGNACIMUTHU, 2012).

Os resultados obtidos na Tabela 26 foram usados como padrão para a comparação entre o processo de extração supercrítica e métodos de extração convencionais.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados referentes aos principais compostos químicos presentes nos extratos das folhas de pitangueira obtidos nas diferentes condições de temperatura e pressão.

Tabela 27 - Principais compostos encontrados nos extratos de *Eugenia uniflora* L após extração com CO₂ supercrítico em diferentes temperaturas e pressões de extração.

| Compostos | Composição (Área, %) | | | | |
|-------------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Ensaio/Condições de extração | | | | |
| | 40°C 150 bar | 40°C 250 bar | 80°C 150 bar | 80°C 250 bar | 60°C 200 bar |
| Selina-1,3,7(11)-trien-8-one | - | - | - | 2,53 | 1,78 |
| 9 (11),15-diene-isopimara | 21,99 | 19,38 | 21,22 | 26,43 | 21,28 |
| Ácido palmítico | 15,27 | 18,41 | 16,0 | 23,52 | 16,85 |
| Fitol | 19,52 | 16,66 | 18,50 | 22,36 | 18,13 |
| Ácido oleico | 1,39 | 4,64 | 3,2 | 2,88 | 2,78 |
| Ácido esteárico | - | - | 2,8 | - | - |
| Acetato de fitol | 3,11 | 3,04 | 3,8 | 4,71 | 4,08 |
| - | 1,83 | 1,95 | 1,95 | 2,35 | 2,55 |
| Vitamina E | 3,81 | 4,03 | 3,46 | 4,27 | 3,69 |
| γ-sitosterol | 14,24 | 13,34 | 13,06 | 6,66 | 14,18 |
| n-Hexatriacontano | 7,87 | 9,0 | 7,96 | 2,39 | 7,16 |
| Friedelin | 4,84 | 4,26 | 3,7 | 0,76 | 3,35 |
| Vitamina C | 2,78 | 2,34 | 1,85 | 0,55 | 1,81 |
| Uvaol | 3,34 | 2,98 | 2,47 | 0,60 | 2,36 |

Fonte: Acervo pessoal.

De um modo geral, a partir dos resultados exibidos na Tabela 27 observa-se que as diferentes condições de extração resultam em composições químicas distintas daquela obtida através da extração realizada com n-hexano. Entretanto, vitamina E e estigmasterol são os dois compostos encontrados em ambos extratos. Mesmo que os dois solventes sejam apolares e consequentemente tendam a atrair compostos de mesma característica, o dióxido de carbono supercrítico apresenta uma propriedade chamada de momento quadrupolar, que faz com que interações eletrostáticas (aumento da constante dielétrica) possam ocorrer entre o dióxido de carbono e compostos fracamente polares presentes nos extratos. Isto faz com que compostos como friedelin, ácido palmítico, fitol e ácido oleico, que são fracamente polares e não são encontrados no extrato das folhas de pitangueira obtidas com n-hexano estejam presentes na composição química do extrato obtido via extração supercrítica. A preservação dos compostos

citados acima, juntamente com a vitamina E e o γ -sitosterol será o objetivo na avaliação da condição mais adequada para a obtenção dos extratos das folhas de pitangueira.

O ácido palmítico é um ácido graxo saturado amplamente encontrado em plantas e muito utilizado em cosméticos e também no controle da diabetes e da obesidade. Suas maiores fontes as gorduras e ceras presentes no óleo de oliva e no óleo de palma (PALOMER et al., 2018). Nas cinco condições de temperatura e pressão, foi possível observar a presença de ácido palmítico, onde sua concentração variou de 15,27% na condição a 40°C e 150 bar até 23,52% na condição a 80°C e 250 bar. Fixando-se a temperatura (40°C ou 80°C), foi possível observar que um incremento na pressão de extração (150 bar para 250 bar) favorece a extração do ácido palmítico, uma vez que a constante dielétrica do dióxido de carbono aumenta com o aumento da pressão (MUKHOPADHYAY, 2000) e, conseqüentemente, há maior solubilização de ácido palmítico no dióxido de carbono.

O fitol é um diterpeno presente na composição de inúmeros óleos essenciais, constituinte da clorofila e amplamente encontrado na natureza. É um composto de fragrância, muito utilizado na formulação de cosméticos, perfumes e produtos de limpeza doméstica. Além disso, há relatos da sua utilização em formulações de fármacos, tanto para humanos como para animais (ISLAM et al., 2015). Nas condições de temperatura e pressão investigadas, o fitol apresentou uma variação na sua concentração de 16,66% na condição a 40°C e 250 bar a 22,36% na condição a 80°C e 250 bar. Neste caso, a influência do aumento da temperatura de 40 a 80°C faz com que a volatilidade do soluto aumente e se sobreponha ao decaimento natural da densidade nessas condições. Sendo assim, ocorre uma melhora na solubilidade do solvente e, conseqüentemente, maiores concentrações de extrato e de fitol são observados.

O ácido oleico é um ácido graxo insaturado abundante na natureza, muito utilizado no preparo de loções e como solvente farmacológico. Além disso, o ácido oleico, quando incluído na dieta humana, pode contribuir para a redução no risco de doenças coronárias (LOPEZ et al., 2010). Neste trabalho, as concentrações de ácido oleico variaram de 1,9% a 40°C e 150 bar até 4,64% a 40°C e 250 bar. Esse resultado sugere que o ácido oleico é um composto termo sensível, uma vez que o aumento da temperatura contribuiu para diminuir sua concentração nos extratos. Em contrapartida, na temperatura de 40°C, um aumento na pressão fez com que um aumento de aproximadamente 30% na concentração de ácido oleico fosse atingido. Dessa forma, a extração do ácido oleico foi favorecida com o aumento da densidade do solvente, que tem sua máxima concentração observada a 40°C e 250 bar.

Por fim, o friedelin é um triterpenóide encontrado em diversas plantas e que possui como principal característica uma forte atividade antioxidante e também apresenta boas propriedades analgésicas e anti-inflamatórias (SUNIL et al., 2013). As concentrações de friedelin foram distintas nas cinco condições investigadas neste trabalho, onde foi observada variação de 0,76% na condição a 80°C e 250 bar até 4,86% na condição a 40°C e 150 bar. Tais resultados mostram que, assim como o ácido oleico, o friedelin é um composto termo sensível e, além disso, mostrou-se sensível ao aumento de pressão.

Conforme pode ser visto, assim como mencionado no tópico anterior, as diferentes condições de extração provocam variação na concentração dos principais compostos encontrados no extrato das folhas de pitangueira. Com base nos dados de composição de extrato apresentados, definiu-se que a condição a 80°C e 250 bar como a condição mais adequada para a obtenção dos extratos das folhas de pitangueira. Até o momento, a condição de extração a 80°C e 250 bar mostrou-se mais adequada que as demais, tanto em termos de composição do extrato como na concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Porém, o processo de extração supercrítica é um processo dispendioso e para que a determinação das condições de extração seja feita de maneira adequada, uma análise das curvas cinéticas deve ser realizada para avaliar parâmetros associados aos custos, tempo de extração e consumo de solvente.

4.3 Influência das Condições de Secagem em Esteira nos Extratos Supercríticos das Folhas de Pitangueira e Oliveira

Neste tópico serão apresentados os resultados sobre a influência dos parâmetros de secagem tais como temperatura do ar de secagem, tempo de residência e umidade das folhas na obtenção de compostos bioativos das folhas de pitangueira e oliveira.

4.3.1 Extratos de folhas de pitangueira

Nesta seção serão apresentados todos os resultados obtidos a respeito do efeito dos parâmetros de secagem nos extratos supercríticos das folhas de pitanga

4.3.1.1 Rendimento, atividade antioxidante, teor de fenólicos totais

A Tabela 28 apresenta os resultados referentes à influência das condições de secagem no rendimento global do processo de extração supercrítica realizada na condição de 80°C e 250 bar.

Tabela 28 - Influência da secagem no rendimento dos extratos das folhas de pitangueira obtidos via extração supercrítica.

| T (°C) | τ (min) | M_{saída} (b.u) | R (%) |
|------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|
| 50 | 120 | 18 ±1 | 5,89±1,1 |
| 60 | 60 | 10±1 | 8,30±0,9 |
| 70 | 60 | 6±1 | 3,90±0,7 |

Fonte: Acervo pessoal.

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 28, observa-se que as condições de secagem em esteira apresentam influência significativa no rendimento dos extratos das folhas de pitangueira. Em todas as condições avaliadas, a umidade de descarga das folhas permaneceu dentro da faixa estipulada na literatura como a ideal para a realização do processo de extração supercrítica, entre 7 e 18% (NAGY; SIMÁNDI, 2008). O rendimento mais baixo, de 3,90%, foi obtido na condição onde foram empregadas a temperatura de 70°C e um tempo de residência de 60 minutos, respectivamente. Mesmo que a temperatura média seja mais baixa que 70°C, atingindo 60,7°C, e o tempo de residência seja o menor possível dentro da faixa de operação do equipamento, pode-se atribuir que o menor rendimento de extração deve-se a elevada temperatura, que pode contribuir na degradação de compostos termolábeis. Na condição de 50°C e 120 minutos foi obtido um rendimento superior ao encontrado a 70°C/60 minutos, chegando a 5,89%. Contudo, ainda não foi o maior rendimento encontrado nos ensaios apresentados na Tabela 28. O rendimento obtido deve-se ao fato da temperatura média do ar de secagem atingir uma temperatura considerada ideal para a preservação de compostos voláteis em materiais biológicos antes da ESC (40°C a 55°C), que foi de 42,1°C (SILVA, 2017). Entretanto, o tempo de residência nesta condição de secagem foi o dobro do utilizado na condição de 70°C e 60 minutos, o que pode contribuir para que não se tenha atingido o maior rendimento de extração nesta condição uma vez que o ar de secagem é um

agente oxidante. Já na condição de 60°C e 60 minutos, foi obtido o maior rendimento de extração entre os ensaios realizados, atingindo 8,30%. Da mesma maneira que as demais condições, nesta condição uma temperatura média do ar de secagem de 51,2°C foi obtida, equivalente a 86% da temperatura do ar de secagem alimentado na base do secador. Sendo assim, a condição de 60° e 60 minutos foi a mais adequada para a obtenção de altos rendimentos na extração supercrítica com dióxido de carbono. Ainda, cabe ressaltar que, nesta condição, foi obtido o menor valor energético entre as condições empregadas (8 MJ), conforme apresentado na Tabela 18.

Outro aspecto relevante é a umidade presente nas folhas após a etapa de secagem. De acordo com FORTES E OKOS (1976), a água contida no interior do material que encontra-se como água livre, ou seja, que está fisicamente adsorvida ao material, pode atuar como cosolvente no processo de extração, favorecendo o mesmo conforme já destacado anteriormente. Entretanto, quando a umidade do material se aproxima da umidade de equilíbrio do mesmo, a umidade contida no interior do material estará quimicamente adsorvida a seus sítios ativos e, desta forma, a água não corrobora para uma melhora no rendimento da extração. No caso das folhas de pitangueira, a umidade de descarga das folhas secas na condição de 70°C e 60 minutos é aproximadamente 6% em base úmida, valor próximo ao obtido para a água quimicamente ligada aos sítios ativos do material na análise termogravimétrica apresentada na Figura 18 (A). Para as outras duas condições (50°C/120 minutos e 60°C/60 minutos), ambas apresentaram condições de umidade consideradas ideais para a realização da ESC e, portanto, fica clara que a escolha por uma condição adequada na etapa de pré-tratamento como a secagem é determinante nas etapas posteriores do processo.

A Tabela 29 apresenta os valores de concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante para os extratos das folhas de pitangueira após o processo de secagem convectiva em secador de esteira nas diferentes condições.

Tabela 29 – Efeito da temperatura e do tempo de residência na concentração de compostos fenólicos e na atividade antioxidante dos extratos das folhas de pitangueira.

| T (°C) | τ (min) | FT* (mg AG.g extrato ⁻¹) | AA (%) | EC ₅₀ (mg. mL ⁻¹) |
|-----------|-----------------|---|-----------|---|
| 50 | 120 | 15,1±2,4 | 57±3 | 2,81 |
| 60 | 60 | 30,1±3,2 | 72±2 | 1,10 |
| 70 | 60 | 12,5±3,7 | 55±2 | 3,42 |

Como pode ser observado na Tabela 29, tanto a temperatura como o tempo de residência exercem influência significativa na concentração de compostos fenólicos e nos valores de atividade antioxidante dos extratos. Na condição de 50°C/120 min os extratos apresentam concentração de compostos fenólicos de 15,1±2,4 mg AG. g extrato⁻¹, que corresponde à metade do valor encontrado nas condições de 60°C/60 min (30,1±3,2 mg AG. g extrato⁻¹). Já na condição de 70°C/60 min, uma concentração de compostos fenólicos de 12,5±3,7 mg AG. g extrato⁻¹, valor esse que é próximo ao obtido na condição de 50°C/120 min. Além disso, na secagem a 60°C/60 min a maior concentração de compostos fenólicos foi obtida e também foram atingidos os maiores valores para a atividade antioxidante dos extratos de pitangueira, chegando a 73±1% da inibição do radical livre DPPH presentes na amostra controle. Segundo os trabalhos de BOUSSETTA et al. (2009) e ROCKENBACH et al. (2011^{a, b}), a presença de compostos fenólicos pode estar diretamente associada à atividade antioxidante dos extratos. Somado a esses compostos, ainda podem existir compostos de outras espécies que podem ter forte atividade antioxidante. Por fim, os valores de EC₅₀ obtidos corroboram com os resultados encontrados até aqui, tanto para concentração de compostos fenólicos quanto para a atividade antioxidante. Os valores de EC₅₀ representam a concentração de extrato necessário para reduzir em 50% a concentração do radical livre DPPH na amostra de controle.

Na literatura alguns autores investigaram a influência de parâmetros da secagem de diversos materiais tais como resíduos de uva (GOULA; THYMIATIS; KADERIDES, 2016), folhas e casca de laranja (BEJAR; SFAX, 2011), fatias de camu-camu (ALTENHOFEN; ARÉVALO; KIECKBUSCH, 2007), dentre outros. No trabalho desenvolvido por GOULA, THYMIATIS e KADERIDES (2016), os autores investigaram a influência da secagem convectiva na degradação de compostos fenólicos e no rendimento dos extratos presentes nos resíduos da viticultura, utilizando temperaturas do ar de secagem na faixa de 60°C a 85°C. Segundo os autores, o aumento na temperatura de secagem faz com que a concentração de compostos fenólicos seja reduzida, atingindo 97% de degradação na temperatura máxima (80°C) investigada. ALTENHOFEN, ARÉVALO e KIECKBUSCH (2007) também encontraram comportamento similar na secagem de fatias de camu camu, mesmo que para as temperaturas maiores um menor tempo de secagem seja necessário. No contrário, ERENTURK et al. (2005) e BEJAR et al. (2011), que estudaram a secagem convectiva de frutos de roseira, casca e folhas de laranja, observaram um conteúdo máximo de compostos fenólicos nas maiores temperaturas utilizadas em seus estudos devido ao pequeno tempo de

exposição ao ar de secagem necessário para reduzir a umidade desejada dos materiais. Enquanto isso, os autores revelaram que para as baixas temperaturas empregadas, um tempo maior foi necessário, levando a perdas significativas na concentração de compostos fenólicos dos extratos. SENEVIRATHNE et al. (2010) secou resíduos cítricos prensados em cinco temperaturas distintas (40, 50, 60, 70 e 80°C) e encontraram que os produtos que possuem maior concentração de compostos fenólicos foram secos a 70°C. No caso de folhas, a composição e a morfologia destes materiais pode interferir negativa ou positivamente na degradação, ou não, de compostos de interesse. Contudo, este assunto merece mais investigações.

4.3.1.2 Composição

Nas diferentes condições de secagem empregadas para as folhas de pitangueira observou-se uma grande variação da composição química dos extratos ao término do processo. Na Tabela 30 são apresentadas as composições químicas dos extratos das folhas de pitangueira secas a 50°C, 60°C e 70°C que foram submetidas ao processo de extração supercrítica utilizando CO₂ como solvente.

Tabela 30 -Composição química dos extratos de folhas de pitangueira secas em um secador de esteira nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

| Composição | 50°C/120 min | 60°C/60 min | 70°C/60 min |
|------------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Selina-1,3,7(11)-trien-8-one epoxi | 14,04 | 25,88 | 26,95 |
| Fitol | - | 22,12 | 0,6 |
| Ácido palmítico | 18,81 | 21,95 | 35,45 |
| Peseudo fitol | - | 0,57 | - |
| Ácido oleico | 1,24 | 0,74 | 2,33 |
| Ácido linoleico | - | 0,55 | - |
| Ácido esteárico | 0,21 | 0,4 | - |
| Fitol Acetate | 0,45 | 0,48 | 0,64 |
| 7-alpha-hydroxyManool | 1,69 | 2,71 | 2,79 |
| Estigmasterol | 10,52 | 4,68 | 0,86 |
| Vitamina E | 1,36 | 1,29 | 1,78 |
| γ-Sitosterol | 24,71 | 18,37 | 13,69 |
| n-Hexatriacontane | 3,01 | 1,27 | - |

| | | | |
|--------------------|------|-----|------|
| Vitamina C | 3,45 | 2,4 | 3,18 |
| Uvaol | 5,22 | - | - |
| Friedelanol | 0,79 | - | - |
| Friedelin | 3,12 | - | - |

Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 30 cabe-se ressaltar que os principais componentes encontrados nos extratos das folhas de pitangueira foram o ácido palmítico, Selina-1,3,7(11)-trien-8-one epóxi e γ -Sitosterol e desta forma, uma análise associada ao efeito da temperatura na degradação ou no aumento da concentração destes compostos será realizada. A Selina-1,3,7(11)-trien-8-one epóxi é um terpenóide característico das folhas de pitangueira que destaca-se pelo seu grande potencial antifúngico. Em relação a sua concentração nos extratos das folhas secas, um aumento na temperatura de secagem de 50°C para 70°C implica em um aumento significativo na concentração deste composto, variando de 14,04% a 26,95%. Conforme já destacado anteriormente, além da temperatura, o tempo de residência das folhas no secador de esteira é um fator que impõe certas alterações na qualidade do material na descarga do secador. Desta forma, no caso da selina-1,3,7(11)-trien-8-one epóxi observa-se que o maior tempo de exposição ao ar de secagem possui um impacto negativo na concentração deste composto e, que uma secagem mais rápida, mesmo que em temperaturas mais elevadas favorece o aumento da concentração de Selina-1,3,7(11)-trien-8-one epóxi no extrato.

Nas três diferentes condições (temperatura e tempo de residência) de secagem empregadas foram observadas diferentes concentrações de ácido palmítico nos extratos das folhas de pitangueira, variando de 18,81 a 35,45%. Analogamente ao que ocorre com as concentrações de selina-1,3,7(11)-trien-8-one epóxi, um acréscimo da temperatura do ar de secagem faz com que eleve-se a concentração de ácido palmítico nos extratos das folhas de pitangueira. Sendo assim, o menor tempo de residência das folhas no secador de esteira sobrepõem o efeito da temperatura quando a concentração de ácido palmítico é avaliada. Entretanto, para o γ -Sitosterol um comportamento inverso ao encontrado para a selina-1,3,7(11)-trien-8-one epóxi e para o ácido palmítico é encontrado. Neste caso, o aumento da temperatura de 50°C para 70°C faz com que menores concentrações de γ -Sitosterol sejam atingidas (24,71% a 13,69%). Este comportamento mostra que no caso do γ -Sitosterol a temperatura tem influência direta na concentração dos extratos.

Quando compara-se os resultados da Tabela 30 aos resultados obtidos para os extratos de folhas de pitangueira *in natura* é possível observar uma grande diferença entre a composição de ambos. Para os compostos que são encontrados em ambos extratos observa-se que a secagem possui influência significativa na concentração de compostos como Uvaol, Vitamina E e estigmasterol, uma vez que todos apresentam concentrações menores àquelas obtidas nos extratos das folhas *in natura*. Além disso, nos extratos obtidos a partir das folhas secas foi possível observar a presença de compostos como o γ -Sitosterol e o ácido palmítico, que não foram encontrados nos extratos das folhas *in natura*. Isto pode estar associado ao fato de que a secagem possui impacto na degradação de compostos antes presentes em maior concentração nos extratos das folhas *in natura*, bem como pode corroborar com a extração de compostos como o ácido palmítico e o γ -Sitosterol.

4.3.2 – Extratos de folhas de oliveira

4.3.2.1 Rendimento, atividade antioxidante, teor de fenólicos totais

Na Tabela 31 são apresentados os principais compostos encontrados nos extratos das folhas de oliveira *in natura*, obtidos através da extração com n-hexano utilizando o aparato Soxhlet e analisados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectro de massas. A realização desta técnica convencional foi escolhida a critério de comparação dos perfis obtidos quando utiliza-se um fluido supercrítico apolar, como é o caso do dióxido de carbono.

Tabela 31 Composição química dos extratos das folhas de oliveira *in-natura* obtidos por extração *Soxhlet*.

| Composto | Fórmula | Composição (%) |
|-----------------------------------|--|----------------|
| Isoprenóide ^f | C ₂₁ H ₄₂ O ₂ | 1,3 |
| Vitamina E ^c | C ₂₉ H ₅₀ O ₂ | 4,8 |
| Ácido oleico ^f | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 1,4 |
| γ -sitosterol ^b | C ₂₉ H ₅₀ O | 2,4 |
| Estigmasterol ^d | C ₂₉ H ₄₈ O | 15,1 |
| Hexatriacontane ^e | C ₃₆ H ₇₄ | 6,9 |
| Ácido oleanólico ^d | C ₃₀ H ₄₈ O ₃ | 47,0 |
| Ácido Ursólico | C ₃₀ H ₄₈ O ₃ | 21,2 |

^a TOHAR ET AL. (2016); ^b ADAMS (1995); ^c NIST; ^d EM – espectro de massas do equipamento; ^e ZUBAIR ET AL. (2017); ^f C. RODRÍGUEZ-PÉREZ ET AL. (2016); - Composto não identificado. Fonte: Acervo pessoal.

No caso das folhas de oliveira, destacam-se a vitamina E, o γ -sitosterol, o estigmasterol, o ácido oleanólico e o ácido ursólico. Este último, assim como o ácido ursólico que é seu isômero, é um triterpenóide penta cíclico que possui grande aplicabilidade em fármacos e é o principal constituinte das folhas de oliveira. Dentre as inúmeras aplicações do ácido oleanólico, cabe citar a sua ação protetora contra estresses inflamatórios e oxidativos no coração e nos rins. Além disso, o ácido oleanólico e seu isômero ácido ursólico possuem propriedades anti-hipertensivas e de proteção cardiorrenal, em que os mecanismos envolvidos têm relação com a sua forte propriedade antioxidante (AHN et al., 2017).

A Tabela 32 apresenta os resultados referentes a influência das condições de secagem no rendimento global do processo de extração supercrítica. Como as condições de extração supercrítica obtidas para as folhas de pitangueira serviram de base para a realização das extrações com as folhas de oliveira, utilizou-se os valores de temperatura e pressão de 80°C e 250 bar, respectivamente.

Tabela 32 - Influência da secagem no rendimento dos extratos das folhas de oliveira obtidos via extração supercrítica.

| T (°C) | τ (min) | M_{saída} (b.u) | R (%) |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| 50 | 180 | 17 ±1 | 3,50±0,02 |
| 60 | 120 | 11±1 | 3,00±0,01 |
| 70 | 60 | 6±1 | 2,80±0,01 |

Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados obtidos para as folhas de oliveira, embora apresentem umidades de descarga semelhantes aqueles obtidos para as folhas de pitangueira e, conseqüentemente, dentro da faixa considerada ideal para a ESC, apresentam comportamento distinto aquele encontrado nos ensaios realizados com as folhas de pitangueira. Contudo, é possível observar que as diferentes condições de secagem na esteira possuem influência significativa nos rendimentos de extração supercrítica, mesmo que a diferença nos valores de rendimento apresentados na Tabela 32 não sejam discrepantes como os encontrados para as folhas de pitangueira. O menor valor para o rendimento da ESC também foi obtido na condição de 70°C

e 60 minutos e, nesta condição, pode-se afirmar que a secagem não deve ser realizada para ambas as folhas. A diferença entre o comportamento de ambas as folhas fica na condição de maior rendimento de extração, obtido na condição de 50°C e 180 minutos, atingindo 3,50%. Na secagem de folhas de oliveira, a temperatura média do ar de secagem obtida nesta condição (44°C) sobrepõe-se ao efeito do alto tempo de residência, diferente do que é encontrado para as folhas de pitangueira. Tal aspecto pode ter relação às características morfológicas das folhas de oliveira, que são mais rígidas e mais espessas que as folhas de pitangueira. Além disso, a composição química das folhas pode contribuir com essas diferenças.

Em relação ao processo de secagem, de acordo com estudos realizados por CRAMPON et al. (2013), a secagem convectiva é uma técnica adequada para ser utilizada como etapa que antecede a extração supercrítica quando comparado com outros métodos de secagem tais como a liofilização, uma vez que a secagem convectiva favorece um processo de extração supercrítica mais rápido e menos custoso. A maior eficiência e o menor custo do processo de extração da matriz vegetal que sofre o pré-tratamento através da secagem convectiva pode ser atribuído ao fato de que as células que compõe a matriz vegetal podem ter sua estrutura danificada com o fornecimento de energia pelo ar de secagem. Entretanto, o emprego de altas temperaturas na secagem convectiva pode colaborar para a degradação de compostos de interesse bem como na perda de rendimento de extratos na extração supercrítica, conforme aponta o estudo realizado por PIN et al. (2009). Os autores estudaram a influência da temperatura na secagem convectiva de folhas de betel e concluíram que para temperaturas superiores a 70°C há significativas perdas na qualidade do produto final, como é o caso encontrado para as folhas de oliveira. Portanto, o ideal é encontrar um equilíbrio entre os parâmetros de operação do secador, que neste caso foram temperatura do ar de secagem de 50°C e tempo de residência de 180 minutos. Entretanto, além do rendimento da extração faz-se necessário a avaliação do impacto do processo de secagem na composição e qualidade dos extratos obtidos, tornando o produto final industrialmente e comercialmente atrativo.

Da mesma forma que para as folhas de pitangueira, a secagem possui influência significativa na concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos das folhas de oliveira, conforme é apresentado na Tabela 33.

Tabela 33 – Efeito da temperatura e do tempo de residência na concentração de compostos fenólicos e na atividade antioxidante dos extratos das folhas de oliveira.

| T (°C) | τ (min) | FT* (mg AG.g extrato ⁻¹) | AA (%) | EC₅₀ (mg.mL ⁻¹) |
|------------------|-------------------|--|------------------|--|
| 50 | 180 | 56±3 | 48±1 | 2,1±0,1 |
| 60 | 120 | 91±5 | 73±2 | 1,1±0,1 |
| 70 | 60 | 94±2 | 64±1 | 1,2±0,2 |

*AG: ácido gálico. Fonte: Acervo pessoal.

No caso das folhas de oliveira, as maiores concentrações de compostos fenólicos foram obtidas nas condições onde empregou-se as temperaturas mais altas e os menores tempos de residência, à 60°C/120 min e à 70°C/180 min. Nestas duas condições, a concentração de fenólicos foi de 91±5 mg AG. g extrato⁻¹ e 94±2 mg AG . g extrato⁻¹, respectivamente. Considerando os desvios padrão para ambas as medidas, pode-se considerar que nas duas condições a concentração de fenólicos é a mesma, contudo, a atividade antioxidante para ambas as condições apresenta diferença considerável, uma vez que foram obtidas 73% de atividade antioxidante na secagem à 60°C/120 min e 64% de atividade antioxidante na secagem à 70°C/60 min. Este resultado mostra que, embora não se note diferença na concentração de fenólicos, o aumento da temperatura pode ter degradado algum composto que possui forte atividade antioxidante. Quando compara-se aos resultados obtidos à 50°C/180 min, observa-se que embora a secagem fora realizada com a menor temperatura empregada neste estudo, o tempo de exposição ao ar de secagem mostra-se um parâmetro extremamente importante quando almeja-se preservar a qualidade dos extratos de folhas de oliveira. Portanto, embora o maior rendimento de extração tenha sido obtido na condição de 50°C/180 min, os valores mais baixos para a concentração de fenólicos e para atividade antioxidante foram obtidos nesta condição. Com isso, comprava-se a importância do tempo de residência como parâmetro a ser monitorado quando almeja-se a manutenção da qualidade dos extratos das folhas de oliveira.

4.3.2.2 Composição

A Tabela 34 apresenta a composição dos extratos das folhas de oliveira obtidas a partir das folha secas a 50,60 e 70°C e com diferentes tempos de residência no secador de esteira.

Tabela 34 - Composição química dos extratos de folhas de oliveira secas em secador de esteira nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

| Composição | 50 °C/180 min | 60 °C/120 min | 70 °C/60 min |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------|
| Metil Linolate | 2,83 | - | - |
| Metil Eicosaoate | 5,09 | - | - |
| Ácido esteárico | - | 0,85 | 1,35 |
| Ácido palmítico | - | 4,47 | 1,37 |
| 7-alpha-hydroxyManool | - | - | 2,33 |
| Metil eicosanoate | - | - | 1,67 |
| Heyderiol | - | - | 1,43 |
| Pentacosane | - | - | 1,02 |
| Octacosane | - | - | 2,41 |
| Vitamina E | 14,98 | 3,21 | 7,78 |
| γ-Sitosterol | 20,95 | 13,62 | 8,47 |
| Estigmasterol | 5,76 | 4,17 | 17,16 |
| n-Hexatriacontane | 5,75 | - | - |
| Ácido Oleanólico | 41,88 | 49,95 | 33,88 |
| Ácido Ursólico | 11,50 | 22,72 | 19,63 |

Fonte: Acervo pessoal.

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 34 é possível constatar que, assim como observado para a composição química dos extratos das folhas de pitangueira secas a diferentes condições, para as folhas de oliveira também nota-se uma variação significativa na composição e concentração de compostos dos seus extratos dependendo das condições de secagem. Entretanto, no caso das folhas de oliveira, o composto de interesse que será analisado é o ácido oleanólico. Este ácido graxo é o principal constituinte dos extratos de folhas de oliveira e encontra-se também no azeite proveniente da prensagem dos seus frutos (AHN et al., 2017). Nas condições investigadas, o ácido oleanólico apresentou uma variação na sua

concentração na faixa de 33,88 a 49,95%. A condição em que a maior concentração foi obtida foi na temperatura de 60°C e com tempo de residência de 120 min. Da mesma forma, o ácido ursólico, isômero do ácido oleanólico, apresentou maior concentração na condição de 60°C/120 min. Um aspecto interessante de se ressaltar é que ambos compostos apresentaram concentrações levemente mais elevadas do que os extratos obtidos com as folhas *in natura*, mostrando que a combinação de uma secagem convectiva bem conduzida somada a um processo de extração supercrítica contribui para a preservação de determinados compostos de interesse presentes nas folhas de oliveira. Como mostrado até o momento, a variação na composição dos extratos para cada composto de interesse faz com que seja possível a determinação da condição mais adequada para efetuar-se a secagem das folhas de acordo com o composto alvo.

Capítulo 5 - CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas a partir da análise dos resultados encontrados são:

- através da caracterização físico-química foram determinadas a dimensão média ($d_m=4,7\pm0,3$ e $3,4\pm0,4$ cm), a área projetada ($A_{proj}= 12\pm1$ e $3,8\pm0,7$ cm²), a esfericidade ($\phi=0,123$ e $0,126$), a massa específica ($\rho_s=1,514\pm0,001$ e $1,391\pm0,006$ g.cm⁻³) e a umidade inicial ($M_i=55\pm2$ e 53 ± 1 (b.u)) para as folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente;
- a análise morfológica das superfícies abaxiais e adaxiais de ambas as folhas, realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), diferenças significativas entre as folhas. As técnicas termogravimétrica (TG/DTG/DTA), de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), somadas à técnica de sistema de energia dispersa (EDS), mostram que as folhas são basicamente constituídas de carbono e oxigênio, que são os principais constituintes da lignina, pectina, celulose e hemicelulose. Também foi determinado o calor específico de ambas as folhas, que variou de $1,0 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ a $3,0 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ para as folhas de pitangueira e de $1,0 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ a $2,0 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ para as folhas de oliveira, na faixa de temperatura de 40 a 80°C;
- nos ensaios de secagem em estufa, observou-se uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais nas três temperaturas investigadas (50, 60 e 70°C) e pôde-se constatar o efeito significativo da temperatura nas taxas de secagem de ambas as folhas. Esse comportamento sugere que os mecanismos internos de transferência de massa controlam a secagem de folhas de pitangueira e oliveira em estufa de convecção forçada;
- ainda nos ensaios em estufa, foi possível constatar através das análises termogravimétricas que as folhas de oliveira possuem maior resistência a transferência de massa do que as folhas de pitangueira, uma vez que maiores temperaturas devem ser fornecidas para a remoção da água do interior destas folhas. Este comportamento além de estar ligado ao comportamento da umidade no interior das folhas (fisicamente ou quimicamente ligada), deve estar associado às diferenças morfológicas encontradas entre as duas folhas, que foi investigado para as folhas secas na esteira;
- ainda na secagem em estufa, o fenômeno de enrolamento foi observado de maneira acentuada para as folhas de oliveira e praticamente não ocorreu nas folhas de pitangueira. O enrolamento faz com que a área superficial das folhas de oliveira seja reduzida e, desta forma,

contribui para a diminuição da área de contato entre o material sólido e o ar de secagem. Isto, de fato, contribui negativamente com a transferência de calor e massa ao longo do processo de secagem;

➤ nos ensaios de secagem em esteira, observou-se que para todos os ensaios realizados foi possível atingir umidade de descarga compatíveis com os níveis de umidade desejados para a realização da extração supercrítica. As diferenças morfológicas entre as folhas fizeram com que o tempo de residência para as folhas de oliveira nas temperaturas de 50 e 60°C fossem maiores que do para as folhas de pitangueira. Os parâmetros temperatura do ar de secagem e tempo de residência das folhas no secador apresentaram influência significativa na umidade de descarga; um modelo de duas fases baseado na aplicação da equações de conservação de massa e energia foi capaz de prever bem os dados de umidade na descarga do secador e os dados de temperatura da folha ao longo da posição no secador. Na temperatura de 50°C, o modelo foi capaz de prever exatamente a perda de umidade em função do tempo de residência das folhas no secador e nas demais temperaturas (60 e 70°C) o modelo subestimou os dados experimentais. Isto pode ser atribuído tanto ao encolhimento e deformação das folhas ao longo do processo quanto a variação da resistência a transferência de massa ao longo do processo, que estão diretamente ligados ao parâmetros efetivos k_m e h_m , que são parâmetros efetivos de transferência de massa e calor considerados constantes ao longo do processo e, portanto, não são capazes de prever tais alterações;

➤ a combinação entre pressão e temperatura apresentou uma influência positiva no processo de extração supercrítica de folhas de pitangueira. A condição de 80°C e 250 bar apresentou o maior rendimento de extração (8,4%) e também as maiores concentrações de compostos fenólicos e os maiores valores de atividade antioxidante dos extratos, o que é atribuído às maiores concentrações de ácido oleico, vitamina E e ácido palmítico encontradas nesta condição;

➤ as curvas cinética de extração apresentaram os três períodos descritos pela literatura e, com exceção da condição a 40°C e 150 bar, em todas as demais condições foram observados predominantemente os períodos onde os mecanismos externos de transferência de massa limitam o processo. Os modelos Spline e das células quebradas, utilizados para descrever as cinéticas de extração, foram capazes de prever os dados experimentais para todas as condições empregadas. Na condição a 80°C e 250 bar foram obtidos os maiores valores para os parâmetros k_{fa} e r , $369,08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 0,66, respectivamente.

➤ em relação à influência da secagem nos extratos das folhas de pitangueira e oliveira obtidas via extração supercrítica, foi possível observar que rendimento, composição, concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos de pitangueira e oliveira são diretamente afetados pelas condições de secagem. Na secagem em esteira das folhas de pitangueira e oliveira, as condições mais adequadas para a preservação de compostos bioativos foram 60°C e 60 minutos para as folhas de pitangueira e 70°C e 60 minutos para as folhas de oliveira, respectivamente, ratificando que o tempo de exposição ao ar de secagem tem impacto significativo na degradação da composição e da qualidade dos extratos de ambas as folhas.

Capítulo 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ciente de que o estudo apresentado neste trabalho é uma sequência de outras teses e dissertações já realizadas no grupo e que ainda há muitas investigações para serem efetuadas, deixo algumas sugestões para trabalhos futuros, descritas abaixo:

- Estudo sobre a influência da secagem convectiva na mudança de propriedades físicas e morfológicas de outras folhas com diferentes características destas estudadas nesta tese;
- Investigação do impacto da secagem nas propriedades termoquímicas das folhas, uma vez que uma secagem bem conduzida pode aumentar a eficiência de processos de pirólise e gaseificação;
- Estudo via experimentação e modelagem matemática das resistências associadas ao transporte de massa na secagem de folhas aromáticas e medicinais, através da determinação da resistência que cada tecido que compõem a folha impõe na transferência de umidade e obtendo os perfis de umidade no interior das folhas;
- montar uma estratégia de controle de processo para a condução da secagem no secador de esteira, onde o usuário escolhe as condições de secagem (temperatura e ar de secagem) e a umidade de descarga desejada e o controlador ajuste automaticamente a velocidade necessária para atingir a umidade de descarga escolhida;
- estudar a secagem de folhas aromáticas e medicinais em secadores não convencionais como o secador de micro-ondas;
- realizar o estudo da secagem intermitente entre secagem convectiva e secagem com micro-ondas e avaliar o impacto do processo quanto a eficiência energética e composição de extratos e
- investigação da secagem em secador de leito fixo com alta razão D/D_p , onde será avaliado a homogeneidade da secagem.

Referências

ABAIDE, Ederson R. et al. Yield, composition, and antioxidant activity of avocado pulp oil extracted by pressurized fluids. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 102, p. 289–298, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2017.01.008>>

AGUIAR, Ana C. De et al. The Journal of Supercritical Fluids Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound : Global yield , kinetics and fatty acid composition. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 107, p. 75–83, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.08.018>>

AHN, You Mee et al. Oleanolic acid modulates the renin-angiotensin system and cardiac natriuretic hormone concomitantly with volume and pressure balance in rats. **European Journal of Pharmacology**, [s. l.], v. 809, p. 231–241, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2017.05.030>>

AKPINAR, Ebrua Kavak; BICER, Y. Modelling of thin layer drying kinetics of sour cherry in a solar dryer and under open Sun. **Journal of Scientific and Industrial Research**, [s. l.], v. 66, n. 9, p. 764–771, 2007.

ALBINI, Geisa; FREIRE, Fábio Bentes; FREIRE, José Teixeira. Barley: Effect of airflow reversal on fixed bed drying. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 134, p. 97–104, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025527011831167X>>

ALTENHOFEN, Mariana; ARÉVALO, Rosalinda; KIECKBUSCH, Theo Guenter. Drying Technology : An Ascorbic Acid Thermal Degradation during Hot Air Drying of Camu-Camu (*Myrciaria dubia* [H . B . K .] McVaugh) Slices at Different Air Temperatures. [s. l.], n. August 2014, p. 37–41, [s.d.].

ARGYROPOULOS, Dimitrios; MÜLLERA, Joachim. Effect of Convective Drying on Quality of Lemon Balm (*Melissa Officinalis* L.). **Procedia Food Science**, [s. l.], v. 1, p. 1932–1939, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.284>>

ASEKUN, O. T.; GRIERSON, D. S.; AFOLAYAN, A. J. Effects of drying methods on the quality and quantity of the essential oil of *Mentha longifolia* L. subsp. *Capensis*. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 101, p. 995–998, 2006.

BALAMURUGAN, Rangachari; STALIN, Antony; IGNACIMUTHU, Savarimuthu. Molecular docking of γ -sitosterol with some targets related to diabetes. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 38–43, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.10.007>>

BARZOTTO, Ionete Lúcia Milani et al. Supercritical extraction of *Eugenia involucrata* leaves: Influence of operating conditions on yield and α -tocopherol content. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 143, n. August 2018, p. 55–63, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.08.003>>

BEJAR, Asma Kammoun; SFAX, Université De. Effect of Infrared Drying on Drying Kinetics , Color , Total Phenols and Water and Oil Holding Capacities of Orange (*Citrus*

Sinensis) Peel and Leaves Effect of Infrared Drying on Drying Kinetics , Color , Total Phenols and Water and Oil Holding Capaciti. [s. l.], v. 7, n. 5, 2011.

BLOIS, M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. **Nature**, [s. l.], v. 181, p. 1199–1200, 1958.

BRODRIBB, Tim J.; FEILD, Taylor S.; SACK, Lawren. Viewing leaf structure and evolution from a hydraulic perspective. [s. l.], p. 488–498, 2010.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1. ed. New York.

CASAS, L. et al. Effect of the pre-treatment of the samples on the natural substances extraction from *Helianthus annuus* L. using supercritical carbon dioxide. **Talanta**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 175–181, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914005001116>>

CASTRO, M. D. Luque De; V, M.; TENA, M. T. Book Reviews Analytical Supercritical Fluid Extraction Food Phytochemicals for Cancer Prevention II : Teas , Spices and Herbs (it CS Symposium Series 547) Fermented Beverase Production. [s. l.], v. 00, n. June, p. 1994–1995, 1995.

CHEN, Xiao Dong; MUJUMDAR, Arun S. **Drying technologies in food processing**. Blackwell ed. [s.l: s.n.]. v. 1 Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160508006272>>

CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Plantas medicinais e fitoterápicos**. [s.l: s.n.].

COSTA, Suzara S. et al. Microwave extraction of mint essential oil - Temperature calibration for the oven. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 126, p. 1–6, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.033>>

CRAMPON, Christelle et al. Influence of pretreatment on supercritical CO₂ extraction from *Nannochloropsis oculata*. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 79, p. 337–344, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.022>>

DAHAK, Khadija et al. DRYING METHODS AND THEIR IMPLICATION ON QUALITY , QUANTITY AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF THE ESSENTIAL OIL OF LAURUS NOBILIS L . FROM MOROCCO. [s. l.], v. 14, n. 2, p. 94–101, 2014.

DÍAZ, M. Consuelo; PÉREZ-COELLO, M. Soledad; CABEZUDO, M. Dolores. Effect of drying method on the volatiles in bay leaf (*Laurus nobilis* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 16, p. 4520–4524, 2002.

DOS SANTOS, Philipe et al. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: Global yield, kinetics and fatty acid composition. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 107, p. 75–83, 2016.

DOYMAZ, Ibrahim. Thin-layer drying behaviour of mint leaves. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 370–375, 2006.

DOYMAZ, İbrahim. Thin-Layer Drying of Bay Laurel Leaves (*Laurus nobilis* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 449–456, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4549.2012.00793.x>>

ERBAY, Zafer; ICIER, Filiz. A review of thin layer drying of foods: theory, modeling, and experimental results. **Critical reviews in food science and nutrition**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 441–464, 2010. a.

ERBAY, Zafer; ICIER, Filiz. Thin-Layer Drying Behaviors of Olive Leaves (*Olea europaea* L.). **Journal of Food Process Engineering**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 287–308, 2010. b.
Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4530.2008.00275.x>>

ESPINOSA-PARDO, Faber Ariel et al. Extraction of phenolic compounds from dry and fermented orange pomace using supercritical CO₂ and cosolvents. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 101, p. 1–10, 2017. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.002>>

FELLER, U. Stomatal Opening At Elevated Temperature : an Underestimated Regulatory Mechanism. **General and Applied Plant Physiology**, [s. l.], n. March, p. 19–31, 2006.

FERNANDES, Eveline Ribas Kasper et al. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 75, p. 603–608, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.008>>

FERREIRA, Sandra R. S.; MEIRELES, M. Angela A. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. [s. l.], v. 54, n. 0260, p. 263–269, 2002.

GHNIMI, Thouraya; HASSINI, Lamine; BAGANE, Mohamed. Experimental study of water desorption isotherms and thin-layer convective drying kinetics of bay laurel leaves. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, [s. l.], v. 52, n. 12, p. 2649–2659, 2016.

GOULA, Athanasia M.; THYMIATIS, Konstantinos; KADERIDES, Kyriakos. Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 100, p. 132–144, 2016. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.06.016>>

GUO, Xiaoyu et al. Rolling deformation characteristics of Chinese eaglewood leaf during drying and rehydration. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 120, p. 340–346, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.04.003>>

HEREDIA, A.; CASTELLO, M. L.; ANDRE, A. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. **Food Bioscience**, [s. l.], v. 7, p. 88–94, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2014.06.002>>

ISLAM, Md Torequl et al. Phytol in a pharma-medico-stance. **Chemico-Biological Interactions**, [s. l.], v. 240, p. 60–73, 2015.

JENSEN, Suellen; DA CRUZ MELEIRO, Luiz Augusto; ZANOELO, Everton Fernando. Soft-sensor model design for control of a virtual conveyor-belt dryer of mate leaves (*Ilex paraguariensis*). **Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 108, n. 1, p. 75–85, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S153751101000228X>>

KATSUBE, Takuya et al. Effect of air-drying temperature on antioxidant capacity and stability of polyphenolic compounds in mulberry (*Morus alba* L.) leaves. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 113, n. 4, p. 964–969, 2009. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.041>>

- KAYA, Ahmet; AYDIN, Orhan. **An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves***Energy Conversion and Management*, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.024>>
- KOOP, Laís et al. A Dynamic Two-Dimensional Model for Deep-Bed Drying of Mate Leaves (*Ilex paraguariensis*) in a Single-Pass/Single-Zone Conveyor-Belt Dryer. **Drying Technology**, [s. l.], v. 33, n. March 2015, p. 185–193, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373937.2014.943236>>
- KOUDOUNAS, Konstantinos et al. Transcriptional profiling unravels potential metabolic activities of the olive leaf non-glandular trichome. [s. l.], v. 6, n. August, p. 1–10, 2015.
- LEWICKI, Piotr P. Effect of pre - drying treatment , drying and rehydration on plant tissue properties : A review. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 1, p. 1–22, 2009.
- LEWICKI, Piotr P.; PAWLAK, Grzegorz. Effect of drying on microstructure of plant tissue. **Drying Technology**, [s. l.], n. October 2012, p. 37–41, 2007.
- LIMA-CORRÊA, Renata Aquino Brito et al. Thin-layer and vibrofluidized drying of basil leaves (*Ocimum basilicum* L.): analysis of drying homogeneity and influence of drying conditions on the composition of essential oil and leaf colour. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, [s. l.], v. 7, n. August 2015, p. 54–63, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jarmap.2017.05.001>>
- LIMA, Renata De Aquino Brito. **No Title**. 2013. [s. l.], 2013.
- LIMA, Rogério Barbosa et al. Heat stress causes alterations in the cell-wall polymers and anatomy of coffee leaves (*Coffea arabica* L.). **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 135–143, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.015>>
- LIU, Chuanping; GUO, Xiaoyu; WANG, Li. Experiment on and simulation of moisture transfer and rolling deformation during leaf drying. **Drying Technology**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1421219>>
- MARTÍNEZ, J. ..; VANCE, S. .. Supercritical extraction plants, equipment, process and costs. In: **Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds**. [s.l.] : CRC Press, 2007. p. 25–48.
- MAYOR, L.; MOREIRA, R.; SERENO, A. M. Shrinkage, density, porosity and shape changes during dehydration of pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) fruits. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 29–37, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.08.031>>
- MEISAMI-ASL, E. et al. Determination of suitable thin layer drying curve model for apple slices (variety-Golab). **Plant OMICS**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 103–108, 2010.
- MORAES, Moyses N.; ZABOT, Giovani L.; MEIRELES, M. Angela A. Extraction of tocotrienols from annatto seeds by a pseudo continuously operated SFE process integrated with low-pressure solvent extraction for bixin production. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 96, p. 262–271, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.007>>
- MOUAHID, Adil et al. Effects of high water content and drying pre-treatment on supercritical CO₂ extraction from *Dunaliella salina* microalgae: Experiments and modelling. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 116, n. June, p. 271–280, 2016. Disponível

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.06.007>>

MUKHOPADHYAY, Mamata. **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<<https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=1mSCl4Hd5dwC&pgis=1>>

NAGY, Bence; SIMÁNDI, Béla. Effects of particle size distribution, moisture content, and initial oil content on the supercritical fluid extraction of paprika. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 293–298, 2008. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844608001332>>

O'TOOLE, J. ...; CRUZ, R. ...; SINGH, T. ... Leaf rolling and transpiration. **Plant Science Letters**, [s. l.], v. 16, p. 111–114, 1979.

PERALBO-MOLINA, Ángela; LUQUE DECASTRO, María Dolores. Potential of residues from the Mediterranean agriculture and agrifood industry. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 16–24, 2013.

PERAZZINI, H. Cinética de secagem de materiais granulares porosos. [s. l.], p. 1–8, [s.d.].

PEREIRA, Ana Paula et al. Phenolic compounds and antimicrobial activity of olive (*Olea europaea* L. Cv. Cobrançosa) leaves. **Molecules**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 1153–1162, 2007.

PEREIRA, Camila G.; MEIRELES, M. Angela A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 340–372, 2010.

PIN, K. Y. et al. Drying of Betel Leaves (*Piper betle* L.): Quality and Drying Kinetics. **Drying Technology**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 149–155, 2009. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373930802566077>>

PRADO, Carlos Henrique. Transporte de água em curta distância por meio da difusão, embebição e osmose. [s. l.], v. 100, n. I, p. 1–21, 2017.

QUIRIJNS, Elisabeth J. et al. Sorption isotherms , GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 1814, n. March, p. 1805–1814, 2005.

RAHIMMALEK, Mehdi; GOLI, Sayed Amir Hossein. Evaluation of six drying treatments with respect to essential oil yield, composition and color characteristics of *Thymys daenensis* subsp. *daenensis*. Celak leaves. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 42, p. 613–619, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.012>>

REVERCHON, Ernesto; MARCO, Iolanda De. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. [s. l.], v. 38, p. 146–166, 2006.

ROCHOVÁ, Kristina. Effect of plant structure modification and natural convection in solvent on the rate of supercritical extraction. [s. l.], 2008.

ROCKWELL, Fulton E.; MICHELE HOLBROOK, N.; STROOCK, Abraham D. Leaf hydraulics I: Scaling transport properties from single cells to tissues. **Journal of Theoretical Biology**, [s. l.], v. 340, p. 251–266, 2014. a. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtbi.2013.09.036>>

ROCKWELL, Fulton E.; MICHELE HOLBROOK, N.; STROOCK, Abraham D. Leaf hydraulics II: Vascularized tissues. **Journal of Theoretical Biology**, [s. l.], v. 340, p. 267–

284, 2014. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtbi.2013.08.027>>

ROSANOVA, Aline Holanda et al. A neural based modeling approach for drying kinetics analysis of mint branches and their fractions (leaves and stems). **Advances in Chemical Engineering and Science**, [s. l.], v. 07, n. 02, p. 154–174, 2017. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/aces.2017.72012>>

SAGRIN, M. Sandra; CHONG, G. H. Effects of drying temperature on the chemical and physical properties of *Musa acuminata* Colla (AAA Group) leaves. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 45, p. 430–434, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.036>>

SALDARRIAGA, Juan F. et al. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, [s. l.], v. 140, p. 744–751, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.024>>

SALLET, Daniela et al. Obtaining fatty acids from *Mortierella isabellina* using supercritical carbon dioxide and compressed liquefied petroleum gas. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 122, p. 79–87, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.12.005>>

SANTOS, Philipe et al. Ultrasonics Sonochemistry Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **ULTRASONICS SONOCHEMISTRY**, [s. l.], 2014.

SÁROSI, Sz et al. Effect of different drying techniques on the aroma profile of *Thymus vulgaris* analyzed by GC-MS and sensory profile methods. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 46, p. 210–216, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.01.028>>

SCHMALKO, M. E.; PERALTA, J. M.; ALZAMORA, S. M. Modeling the Drying of a Deep Bed of *Ilex paraguariensis* in an Industrial Belt Conveyor Dryer. **Drying Technology**, [s. l.], v. 25, n. 12, p. 1967–1975, 2007. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373930701727317>>

SELLIN, Noeli et al. Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 96, p. 56–64, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.032>>

SHIVANNA, Varnashree Boraiah; SUBBAN, Nagarajan. Effect of Various Drying Methods on Flavor Characteristics and Physicochemical Properties of Dried Curry Leaves (*Murraya koenigii* L. Spreng). **Drying Technology**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 882–890, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373937.2013.871727>>

SILVA, Bruno Guzzo. **Extração de compostos dos frutos de *Schinus terebinthifolius* Raddi: tecnologias convencionais e com CO₂ supercrítico; influência da secagem sobre a qualidade de matéria-prima; e atividade antiproliferativa em células tumorais humanas**. 2017. Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2017.

SOARES, Juliana F. et al. Supercritical CO₂ extraction of black poplar (*Populus nigra* L.) extract: Experimental data and fitting of kinetic parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 117, p. 270–278, 2016. a. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844616302042>>

SOARES, Juliana Ferreira et al. Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and

compressed liquefied petroleum gas. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 170, p. 58–63, 2016. b.

SOVOVA, H. Rate of Vegetable Oil Extraction With Supercritical CO₂ - I. Modeling Of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 49, p. 409–414, 1994.

SUNIL, Christudas et al. Antioxidant, free radical scavenging and liver protective effects of friedelin isolated from *Azima tetraacantha* Lam. leaves. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 139, n. 1–4, p. 860–865, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.12.041>>

TETTEH, O. N. A. et al. Effects of harvest techniques and drying methods on the stability of glucosinolates in *Moringa oleifera* leaves during post-harvest. **Scientia Horticulturae**, [s. l.], v. 246, n. October 2018, p. 998–1004, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.11.089>>

TUCKER, J. M.; TOWNSEND, D. M. Alpha-tocopherol : roles in prevention and therapy of human disease. [s. l.], v. 59, p. 380–387, 2005.

TUSSOLINI, Loyse et al. Thin-Layer Drying of Mate Leaves (*Ilex paraguariensis*) in a Conveyor-Belt Dryer: A Semi-Automatic Control Strategy Based on a Dynamic Model. **Drying Technology**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 1457–1465, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373937.2014.900504>>

URBAN, Josef et al. Increase in leaf temperature opens stomata and decouples net photosynthesis from stomatal conductance in *Pinus taeda* and *Populus deltoides* x *nigra*. **Journal of Experimental Botany**, [s. l.], v. 68, n. 7, p. 1757–1767, 2017. Disponível em: <<https://academic.oup.com/jxb/article-lookup/doi/10.1093/jxb/erx052>>

ZABOT, Giovani L.; MORAES, Moyses N.; MEIRELES, M. Angela A. Influence of the bed geometry on the kinetics of rosemary compounds extraction with supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 94, p. 234–244, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.07.020>>

ZANOELO, EVERTON FERNANDO; BENINCÁ, CRISTINA; RIBEIRO, EVALDO. Thermophysical Properties of Mate Leaves: Experimental Determination and Theoretical Effect of Moisture Content. **Journal of Food Process Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 2124–2136, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-4530.2009.00385.x>>

ZHAO, Suwei; ZHANG, Dongke. Supercritical CO₂ extraction of Eucalyptus leaves oil and comparison with Soxhlet extraction and hydro-distillation methods. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 133, p. 443–451, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.018>>

ZOTIN, M. F. Z. **O efeito de parede em colunas de recheio**. 1985. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1985.

ANEXO A

Neste anexo serão apresentados os procedimentos padrões para obtenção das soluções e das curvas de calibração para os testes a respeito da atividade antioxidante e da concentração de compostos fenólicos para as folhas de pitangueira e oliveira.

- Procedimento operacional para determinação da atividade antioxidante dos extratos

- Preparo da solução mãe de DPPH

Dissolver 2,4 mg de DPPH em álcool metílico e completar o volume para 100 mL em um balão volumétrico com álcool metílico, homogeneizar e transferir para um frasco de vidro âmbar. Esta solução deve ser preparada apenas no dia que será realizada a análise.

- Curva de DPPH

Com base na solução inicial de DPPH (60 μ M) deve-se preparar em balões volumétricos de 10 ml soluções variando a concentração de 10 μ M a 50 μ M, conforme apresenta a Tabela 35.

Tabela 35 - Concentrações das soluções de DPPH para montagem da curva de calibração.

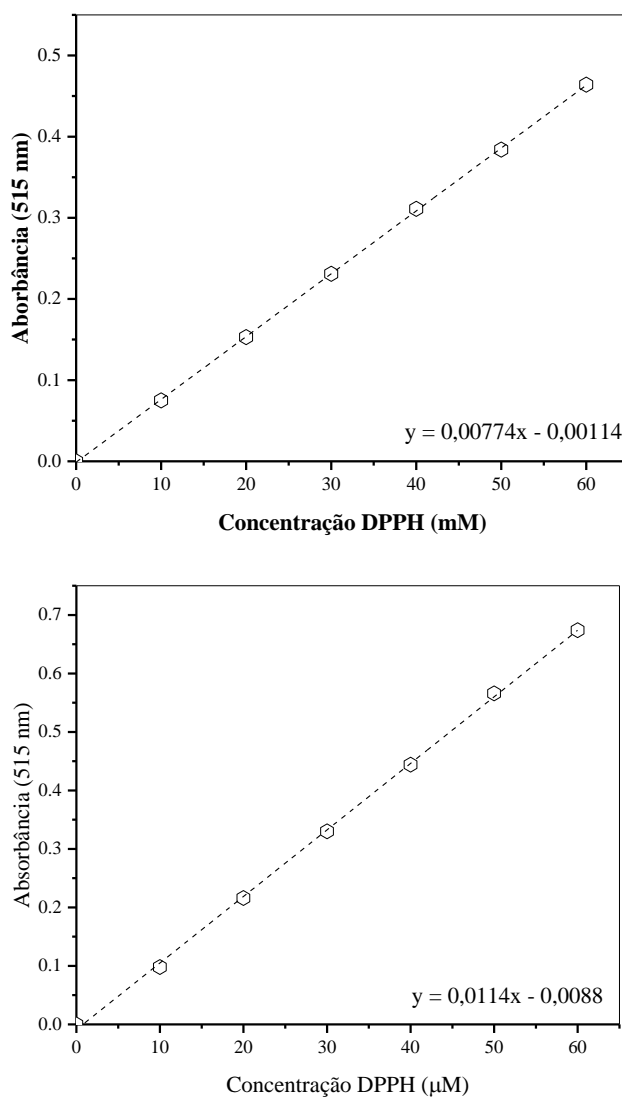
| Solução DPPH (mL) | Álcool metílico (mL) | Concentração final de DPPH (μ M) |
|----------------------|-------------------------|--|
| 0 | 10 | 0 |
| 1,7 | 8,3 | 10 |
| 3,3 | 6,7 | 20 |
| 5,0 | 5,0 | 30 |
| 6,7 | 3,3 | 40 |
| 8,3 | 1,7 | 50 |
| 10 | 0 | 60 |

Fonte: Acervo Pessoal.

- Determinação da curva de DPPH

Em ambiente escuro, transferir um alíquota de, aproximadamente, 4 mL de cada solução de DPPH para cubetas de vidro e realizar a leitura em espectrofotômetro a 515 nm. Para calibrar o espectrofotômetro, utilizar álcool metílico puro como branco. Com os resultados obtidos deve-se plotar as concentração de DPPH (μM) no eixo x e as respectivas absorbâncias no eixo y, como mostra a Figura 42.

Figura 38 – Curva de calibração para determinação da concentração de DPPH: folhas de pitangueira (A) e oliveira (B).

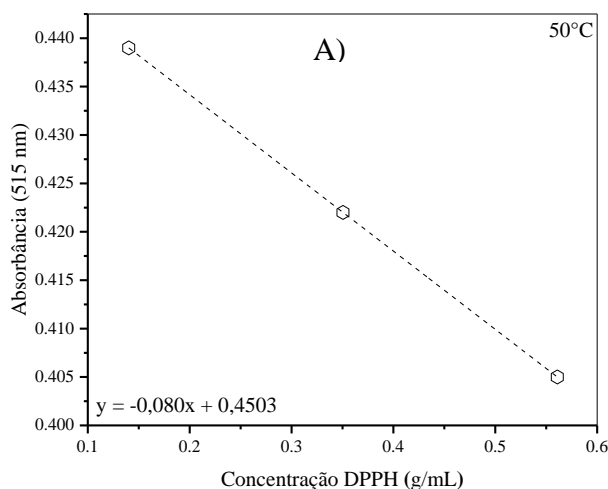


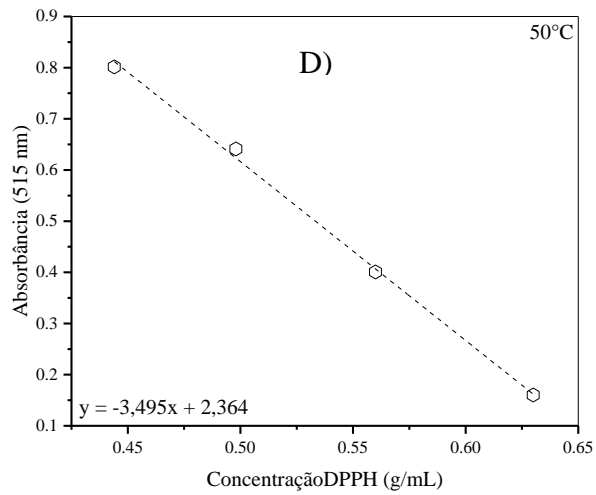
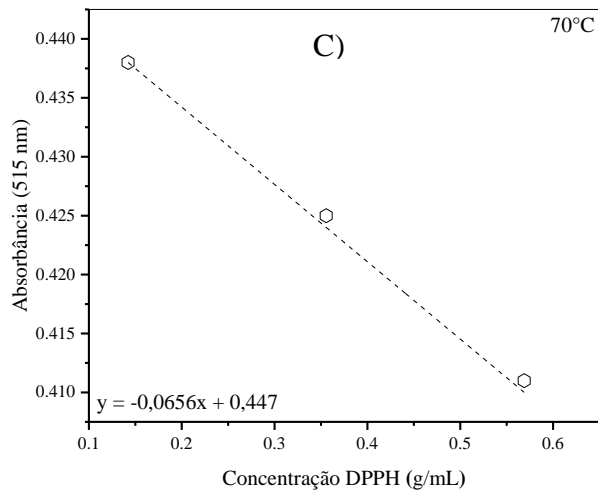
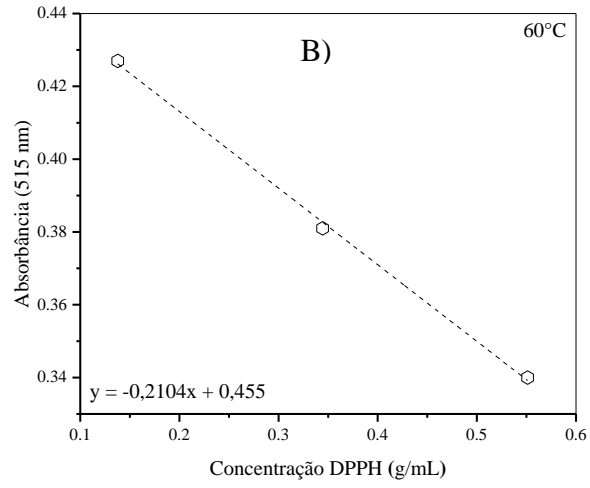
Fonte: Acervo pessoal.

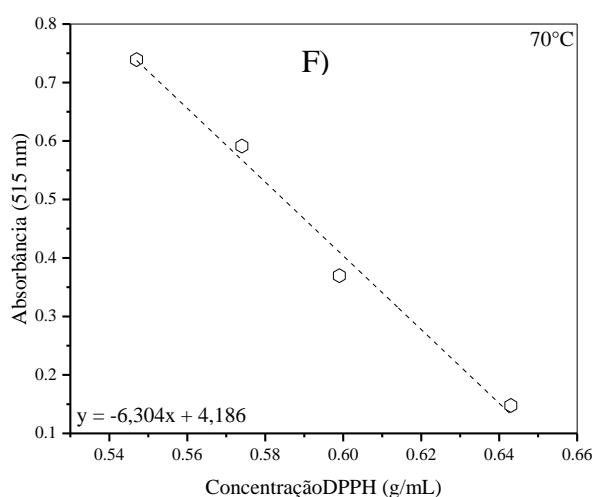
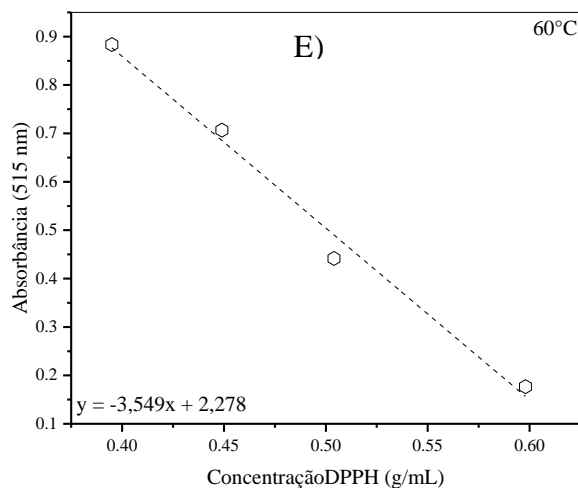
- Determinação da atividade antioxidante dos extratos

A partir dos extratos obtidos, preparar em tubos de ensaio no mínimo três diluições diferentes em triplicata. Em ambiente escuro, transferir uma alíquota de 0,1 mL de cada diluição do extrato para tubos de ensaio com 3,9 mL do radical DPPH (item solução de DPPH 0,06 μ M) e homogeneizar em agitador de tubos. Utilizar 0,1 mL da solução controle (item solução controle de álcool metílico) com 3,9 mL do radical DPPH e homogeneizar. Utilizar álcool metílico, como branco, para calibrar o espectrofotômetro. As leituras (515 nm) devem ser monitoradas a cada minuto, onde é observada a redução da absorbância até sua estabilização. Os resultados das curvas obtidas para as folhas de pitangueira são apresentados na Figura 43.

Figura 39 - Curvas de absorbância em função da concentração de DPPH remanescente nos extratos para as condições de secagem empregadas para as folhas de pitangueira (A-C) e oliveira (D-F).







Fonte: Acervo Pessoal.

A partir das curvas obtidas na Figura 43, determina-se os valores de EC_{50} , onde substitui-se a metade da absorbância da amostra controle na equação da reta para cada condição de secagem, obtendo assim o resultado em $g \cdot mL^{-1}$.

- Procedimento operacional para determinação da concentração de compostos fenólicos presentes nos extratos

- Preparo da solução de Folin-Ciocalteu (1:3)

Diluir 12,5 mL do reativo Folin-Ciocalteu para 37,5 mL de água destilada, homogeneizar e transferir para um frasco de vidro âmbar devidamente etiquetado. Armazenar em temperatura ambiente por até um mês.

- Solução de Carbonato de Sódio Anidro a 20%

Dissolver 20 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) para cada 100 mL de água destilada, aquecer a 70-80°C e deixar descansar durante 12 horas. Após o tempo de descanso, filtrar e completar para 500 mL de água destilada em um balão volumétrico, homogeneizar e transferir para um frasco plástico. Armazenar em temperatura ambiente por tempo indeterminado.

-Solução de ácido gálico

Dissolver 5 mg de ácido gálico (PM=170,12) em água destilada e completar para 100 mL em um balão volumétrico âmbar e homogeneizar. Preparar apenas no dia da análise.

-Curva padrão de ácido gálico

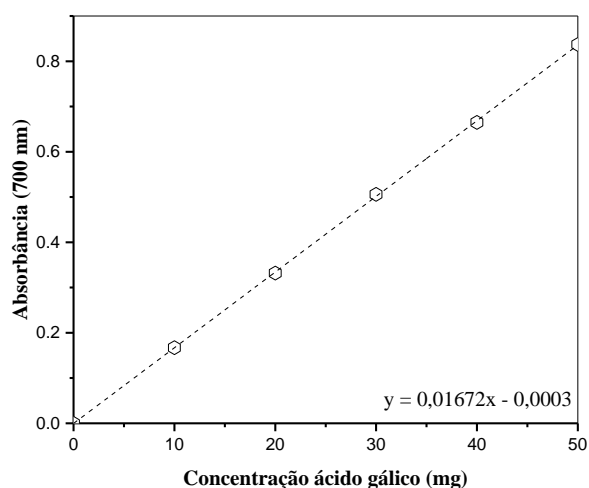
A partir da solução inicial de 100 mL de ácido gálico 50 µg (S1), utilizando diluições sucessivas, preparar as demais soluções variando de 0 a 40 µg (S6 a S2). Retirar 800 µL da S1 e completar com 1000 µL em tubo de ensaio (S2), e assim sucessivamente até a solução S6, conforme apresenta a Tabela 36. Em seguida acrescentar 1 mL do Folin-Ciocalteu (1:3), 2 mL do carbonato de sódio 20% e 2 mL de água destilada. Homogeneizar a amostra e deixar em repouso à temperatura ambiente e protegido da luz por 30 minutos.

Tabela 36 - Concentrações das soluções de ácido gálico para montagem da curva de calibração.

| Ácido gálico (µg) | Padrão (µL) | Água destilada (µL) |
|----------------------|----------------|------------------------|
| 0 (S6) | 0 | 1000 |
| 10 (S5) | 200 | 800 |
| 20 (S4) | 400 | 600 |
| 30 (S3) | 600 | 400 |
| 40 (S2) | 800 | 200 |
| 50 (S1) | 1000 | 0 |

Fonte: Acervo Pessoal.

Em ambiente escuro, realizar a leitura em espectrofotômetro a 700 nm, utilizando a solução S6 para zerar o espectrômetro. Por fim, plotar as absorvâncias lidas em função da concentração de ácido gálico, como apresenta a Figura 44.

Figura 40 -Curva padrão de ácido gálico.

A partir da equação da curva padrão apresentada na Figura 44, preparou-se em triplicata a diluição dos extratos (1:25). Após isto, adicionou-se 1 mL de extrato, 1 mL de folin-ciocalteau (1:3), 2 mL de carbonato de sódio (20%), 2 mL de água destilada e homogeneizou-se. Após isto foram efetuadas as leituras de absorbância 30 minutos após a adição dos reagentes supracitados. Os valores de absorbância foram substituídos na equação da curva padrão, onde obteve-se a concentração de ácido gálico referente a absorbância. Por fim, através de manipulações matemáticas a concentração de extratos foi expressa em miligramas de ácido gálico por gramas de extrato.