

## **Estudo da modelagem de cinética de secagem da polpa de cupuaçu na produção de biopolímeros**

### **Study of modeling cupuaçu pulp drying kinetic in biopolymers production**

**Dennys Correia da Silva, dennys.correia@hotmail.com**

**Meyrelle Figueiredo Lima**

**Harvey Alexander Villa Vélez**

**Audirene Amorim Santana**

Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Maranhão

Submetido em 19/01/2017

Revisado em 19/01/2017

Aprovado em 17/04/2017

**Resumo:** A presente pesquisa tem como objetivo modelar a cinética de secagem da polpa de cupuaçu às temperaturas 80 e 100°C, empregando uma estufa com circulação de ar. Os resultados das curvas de secagem foram simulados satisfatoriamente através do modelo Peleg, com valores de  $MRE < 7,115\%$  e  $R^2 > 0,991$  para ambas as temperaturas. Os resultados apresentados nesta pesquisa mostram uma taxa de secagem rápida do produto, onde devem ser feitos novos estudos a temperaturas mais baixas para avaliar a difusão da água no interior do produto ao longo do tempo.

**Palavras chave:** Cinética de Secagem. Cupuaçu. Modelo de Peleg. Modelagem.

**Abstract:** This research aims to modeling the drying kinetics of cupuaçu pulp at the temperatures of 80 and 100°C through a convective drying chamber. Experimental drying curves was simulated satisfactory using the Peleg model, showing values of  $MRE < 7,115\%$  e  $R^2 > 0,991$  for both temperatures. The results of the research show a fast rate drying, where new experiments should be realized in order to evaluate the water diffusion inside the product at low temperatures.

**Keywords:** Drying kinetics. Cupuaçu. Peleg model. Modeling.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país de notável biodiversidade onde se pode encontrar diversas frutas de grande potencial econômico. Devido aos sabores de destaque e alto valor nutricional, o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) é uma delas. Esta fruta, originária do Sul e do Sudeste da Amazônia, é apreciada por sua polpa ácida e de aroma intenso. A parte do fruto mais aproveitada em termos comerciais ainda é a polpa, usada *in natura* na forma de suco ou como matéria-prima para fabricação de produtos derivados como cremes, tortas, sorvetes, néctar, balas, geleias, licores entre outros (YOUNG et al., 2003; GONÇALVEZ et al., 2013).

A polpa de cupuaçu pode ser obtida por despolpamento manual ou mecânico. Segundo Lopes (2005), polpas de frutas congeladas comercializadas não submetidas a tratamento térmico prévio podem apresentar problemas de escurecimento enzimático (FREIRE, 2009). Um método utilizando para conservação é a pasteurização que visa a destruição de células vegetativas de microrganismos patogênicos, deteriorantes e a inativação enzimática da polpa. Métodos envolvendo altas temperaturas e curto tempo (HTST) são preferidos por causarem menor dano ao produto (MARTINS, 2008; GIRALDO-ZUNIGA et al., 2010; PEREZ et al., 2013)

Além dos métodos de congelamento e térmicos na conservação do material, outros como a secagem, oferecem vantagens importantes como: concentração de nutrientes e disponibilidade para seu processamento em qualquer época do ano. O conteúdo de umidade final e a energia requerida para a secagem são informações muito importantes para modelar e modificar a escala de equipamentos em nível industrial (MULET, GARCÍA-PACUAL, SANJUÁN, GARCÍA-REVERTER, 2002).

Atualmente, existe um grande número de modelos matemáticos que podem representar as cinéticas de secagem. Esses modelos são classificados como teóricos, semi-empíricos e empíricos. Aqueles que são baseados na cinética da monocamada, multicamada e camada condensada encontram-se dentro dos modelos teóricos, onde seus parâmetros são funções das propriedades físicas do material, fornecendo informações úteis na avaliação das operações unitárias onde são encontrados os fenômenos de transferência

de massa e calor (BARBOSA-CÁNOVAS, FONTANA, SCHMIDT, LABUZA, 2007).

Neste trabalho, modelos cinéticos empíricos de secagem foram aplicados para simular a cinética de secagem da polpa do cupuaçu às temperaturas de 80 e 100°C, visando sua aplicação como matriz polimérica na elaboração de biofilmes.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Matéria prima e preparação das amostras**

Fruta de cupuaçu foi adquirida em um mercado local da região de São Luís – MA, Brasil. Na preparação das amostras, os frutos foram selecionados, retirando-lhes as partes danificadas, assim como qualquer parte de outro vegetal ou material estranho, e cortados longitudinalmente até obter pequenas fatias em forma de placa. Aproximadamente 5 g de polpa foram posicionadas em badejas para os ensaios experimentais de secagem. Para cada ensaio foram usadas amostras de polpa em triplicata.

### **2.2 Obtenção das curvas de secagem e modelagem matemática**

A secagem foi realizada em estufa de ar convectivo nas temperaturas de 80 e 100 °C. Para cada temperatura, as amostras foram colocadas na câmara e, após, foi mensurado o peso em intervalos de tempo de 20 min até a obtenção de peso constante. Os modelos cinéticos de Weibull (Eq. 1), Peleg (Eq. 2), Henderson-Papis (Eq. 3), Lewis (Eq. 4), Page (Eq. 5), Wang-Sing (Eq. 6), Logarítmico (Eq. 7), Midilli et al. (Eq. 8) e aproximação por Difusão (Eq. 9) foram utilizados para simular o comportamento das cinéticas de secagem.

$$RU = \exp\left(\frac{-t}{\beta}\right) \quad (1)$$

$$X = X_0 - \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (2)$$

$$RU = a \cdot \exp(-kt) \quad (3)$$

$$RU = \exp(-kt) \quad (4)$$

$$RU = \exp(-kt^n) \quad (5)$$

$$RU = kt^2 + nt + 1 \quad (6)$$

$$RU = a \cdot \exp(kt) + c \quad (7)$$

$$RU = a \cdot \exp(kt^n) + bt \quad (8)$$

$$RU = a \cdot \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kbt) \quad (9)$$

onde:

$$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (10)$$

Em que  $RU$  é a razão de umidade do produto (adimensional) determinada pela Equação 10;  $X$  é o teor de umidade em base seca “b.s” (kg/kg, b.s);  $X_e$  é o teor de umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s);  $X_0$  é o teor de umidade inicial (kg/kg, b.s);  $t$  é o tempo de secagem (s);  $k$ ,  $k_0$ ,  $k_1$  são coeficientes de secagem ( $s^{-1}$ ) e;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $n$  são constantes dos modelos.

Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem, realizou-se a análise de regressão não linear, pelo método *Simplex* e *Quasi-Newton*, através do programa computacional *Excel 2013* (Microsoft®, Redmond, USA). O ajuste do modelo aos dados experimentais foi avaliado através do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$ ) e do erro médio estimado ( $MRE$ , %) (VILLA-VÉLEZ et al. 2015).

$$MRE = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X - X^*}{X} \right| \quad (11)$$

Em que:  $X$  são os valores observados experimentalmente;  $X^*$  são os valores calculados pelo modelo e  $m$  é o número de dados experimentais.

O teor de umidade final do processo de secagem foi determinado por gravimetria usando estufa a vácuo de acordo com o método AOAC 934.06 (AOAC, 1997).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os dados de *MRE* e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos pela regressão não linear a partir dos dados experimentais de secagem da polpa do cupuaçu nas temperaturas avaliadas. Dentre os modelos avaliados, a equação de Peleg foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de razão de umidade, apresentando *MRE* de 7,115% e  $R^2$  de 0,991, para as amostras analisadas a 80 °C, e *MRE* de 4,23 e  $R^2$  de 0,996, para as amostras a 100 °C.

As equações apresentaram valores de  $R^2$  acima de 98% o que, segundo Martinazzo et al. (2007) e Madamba et al. (1996), significa um bom ajuste dos modelos para representação do fenômeno de secagem. Os valores dos parâmetros obtidos em cada modelo estão apresentados na Tabela 2, para as diferentes condições experimentais.

**Tabela 1:** Valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do erro médio estimado (*MRE*) obtidos pelos modelos matemáticos a partir dos dados experimentais da polpa do cupuaçu nas temperaturas de 80 e 100 °C.

<b>Modelos Matemáticos</b>	<b><i>MRE</i></b>		<b><math>R^2</math></b>	
	<b>80°C</b>	<b>100°C</b>	<b>80°C</b>	<b>100°C</b>
Weibull	15,976	40,566	0,966	0,935
Peleg	7,115	4,236	0,991	0,996
Henderson-Pabis	10,330	38,069	0,967	0,918
Lewis	15,976	40,566	0,966	0,935
Page	2,381	22,191	0,998	0,864
Logarítmico	3,005	21,538	0,993	0,944
Wang e Sing	1,943	28,911	0,982	0,967
Midilli et al.	4,191	30,460	0,989	0,813
Aproximação da Difusão	4,243	28,490	0,990	0,428

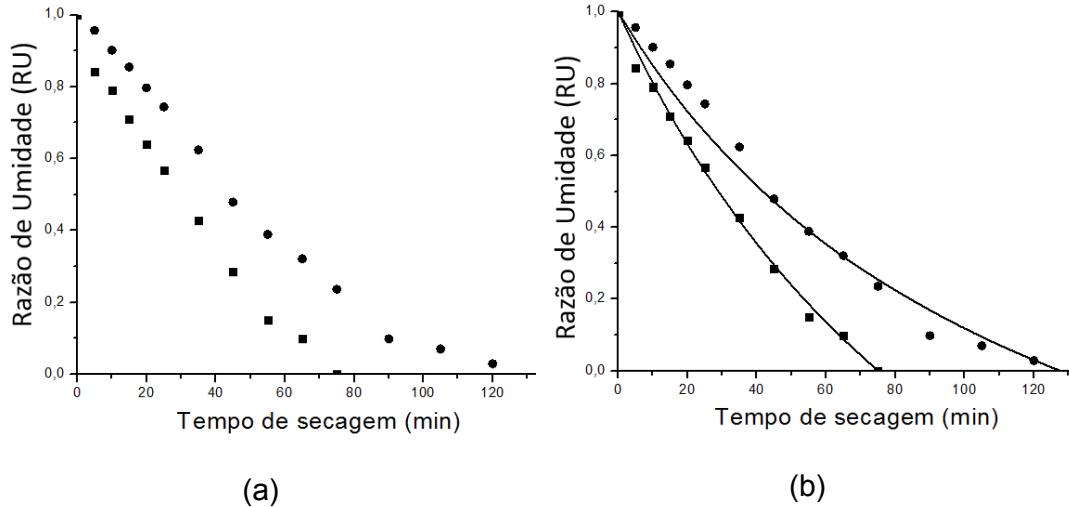
**Tabela 2:** Parâmetros obtidos a partir dos modelos ajustados aos dados experimentais de secagem da polpa do cupuaçu.

<b>Modelos Matemáticos</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	
		<b>80</b>	<b>100</b>
Weibull	<i>B</i>	46,144	25,668
Peleg	<i>k</i> <sub>1</sub>	6,799	4,600
	<i>k</i> <sub>2</sub>	0,057	0,037
Henderson-Pabis	<i>a</i>	1,179	1,221
	<i>k</i>	0,021	0,043
Lewis	<i>k</i>	0,021	0,038
Page	<i>k</i>	0,003	1,40
	<i>n</i>	0,001	1,80
Logarítmico	<i>a</i>	1,272	1,338
	<i>k</i>	0,01	0,04
	<i>c</i>	-0,19	-0,04
Wang e Sing	<i>a</i>	-0,010	2,09x10 <sup>-5</sup>
	<i>b</i>	-0,010	-3,77x10 <sup>-5</sup>
Midilli et al.	<i>a</i>	0,983	0,516
	<i>k</i>	-0,096	-0,404
	<i>n</i>	0,358	0,494
	<i>b</i>	-0,024	-0,080
Aproximação da Difusão	<i>a</i>	-0,213	3,03
	<i>k</i>	0,187	0,087
	<i>b</i>	-0,110	-0,707

As Figura 1 (a) e 1 (b) apresentam as curvas de secagem da polpa do cupuaçu em função do tempo, em diferentes temperaturas, e o modelo de Peleg aplicado a partir dos dados experimentais, respectivamente.

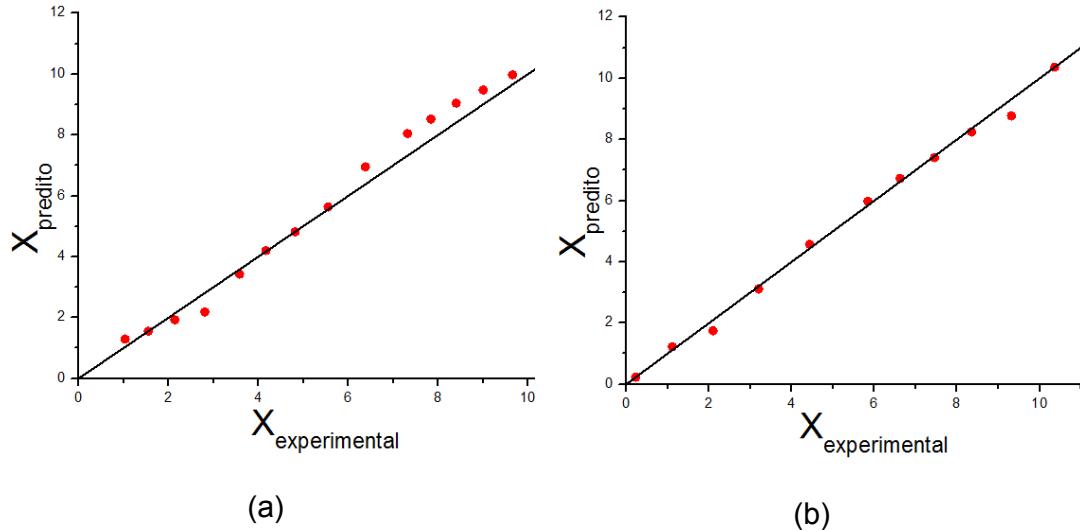
Na Figura 1 (a) observa-se que em temperaturas altas, o tempo de secagem é menor, e a influência da velocidade de ar é mínima. Segundo Mujumdar (2006), o processo pode-se classificar como adiabático, já que toda a energia aplicada (convectivamente do ar para o produto) chega até a polpa, evaporando a água contida em seu interior. À medida que a temperatura de secagem aumenta, maiores são os mecanismos difusivos atuando no interior da casca, obtendo-se maior quantidade de sítios ativos na superfície de evaporação, sendo notável a diminuição do tempo de secagem nas temperaturas de 100°C (RIZVI, 2005). Para a polpa de cupuaçu, estes mecanismos difusivos são favorecidos pela geometria (por ser uma placa plana quando se abre na largura), facilitando que o ar quente se distribua mais homogeneamente por toda a área de secagem.

**Figura 1** - (a) Razão de umidade em função do tempo de secagem e (b) Modelo de Peleg ajustados aos dados experimentais, para as diferentes temperaturas de secagem da polpa de cupuaçu. Legenda: (●) 80°C, (■) 100°C e (—) Modelo de Peleg.



A Figura 2 apresenta o desvio dos valores experimentais e previstos, aplicando o modelo de Peleg, para as temperaturas de secagem de 80 e 100°C.

**Figura 2** - Desvios dos valores experimentais versus valores preditos para as temperaturas de (a) 80 °C e (b) 100 °C



O teor de umidade final apresentou um total de 91,1% de teor de água o que demonstra de maneira simples a notável quantidade de água presente na polpa de um modo geral, reafirmando os resultados alcançados pela análise cinética. De um modo geral houveram poucos desvios em todos os modelos cinéticos, com desvios maiores sendo notáveis em temperatura mais baixa devido à presença de teores consideráveis de umidade que podem ter comprometido a precisão de pesagem.

#### 4 CONCLUSÃO

A cinética de secagem da polpa foi estabelecida através do processo de secagem dependente da temperatura do ar. Em todo o processo foi gasto o tempo de aproximadamente 140 min para 80 °C e 80 min para 100 °C. O modelo matemático de secagem proposto por Peleg foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando MRE de 7,115 e R<sup>2</sup> de 0,991, para as amostras analisadas a 80 °C, e MRE de 4,23 e R<sup>2</sup> de 0,996, para as amostras a 100 °C.

Futuramente serão realizadas novamente mais experimentações a baixas temperaturas para avaliar a matriz da polpa para futura aplicação em biofilmes comestíveis.

#### 5 REFERÊNCIAS

- AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Gaithersburg, USA, Association of Analytical Chemists International AOAC, 1997.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. **Water activity in foods**: fundamentals and applications. Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. 100 p.
- CHRISTENSEN, C. M. E KAUFMANN, H. H. Storage of cereal grain and their products. St. Paul: **American Association of Cereals Chemists**, p.158-192, 1974.
- FREIRE, M. T. DE A.; PETRUS, R. R.; FREIRE, C. M. DE A.; OLIVEIRA, C. A. F. de; FELIPE, A. M. P. F. E GATTI, J. B. Caracterização físico-química, microbiológica e sensorial de polpa de cupuaçu congelada (*Theobroma grandiflorum Schum*). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12(1), p. 09-16, 2009.

- GIRALDO-ZUNIGA, A. D. et al. Datos experimentales de la cinética del secado y del modelo matemático para pulpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) en rodajas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 179-182, 2010.
- GONÇALVEZ, M. V. V. A.; SILVA, J. P. L.; MATHIAS, S. P.; ROSETHAL, A.; CALADO, V. M. DE A. Caracterização físico-química e reológicas da polpa de cupuaçu congelada (*theobroma grandiflorum schum*). **Perspectivas Online: exatas & engenharia**, Campos dos Goytacazes, v. 3(7), p. 46-53, 2013.
- LOPES, A. S. **Pitanga e acerola: estudo de processamento, estabilidade e formulação de néctar misto**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H. E BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29(1), p.75-97, 1996.
- MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O. E MELO, E. DE C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11(3), p. 301–306, 2007.
- MARTINS, V. B. **Perfil sensorial de suco tropical de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) com valor calórico reduzido**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- MUJUMDAR, A. S. Principles, classification and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 50 p.
- MULET, A. et al. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 75-81, 2002.
- PEREZ, L. G.; DE OLIVEIRA, F. M. N.; ANDRADE, J. S.; MOREIRA-FILHO, M. Cinética de secagem da polpa cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) pré-desidratada por imersão-impregnação. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44(1), p. 102-106, 2013
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA A. K.: **Engineering properties of foods**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, p. 340, 2005.
- VILLA-VÉLEZ, H. A.; VÁQUIRO, H. A.; LOPÉS-FILHO, J. F.; TELIS, V. R. N.; TELIS-ROMERO, J. Study of the specific heat Capacity of Biomass from Banana Waste for Application in the Second-Generation Ethanol Industry. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 24(5), 2015.
- YANG, H.; PROTIVA, P.; CUI, B.; MA, C.; BGGETT, S.; HEQUET, V.; MORI, S.; WEINSTEIN, I. B. E KENNELLY, E. J. New Bioactive Polyphenols from *Theobrama grandiflorum* ("Cupuaçu"). **Journal of Natural Products**, v. 66, p.1501-1504, 2003.