



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA
MESTRADO EM ENERGIA

RODRIGO MAZOLINI IMBERTI

**ESTUDO DA SECAGEM ARTIFICIAL DE AMÊNDOAS DE CACAU
VISANDO AO APROVEITAMENTO NA INDÚSTRIA DE
CHOCOLATE: OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PROCESSO E
EFICIÊNCIA ENERGÉTICA**

SÃO MATEUS – ES

2017

RODRIGO MAZOLINI IMBERTI

**ESTUDO DA SECAGEM ARTIFICIAL DE AMÊNDOAS DE CACAU
VISANDO AO APROVEITAMENTO NA INDÚSTRIA DE
CHOCOLATE: OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PROCESSO E
EFICIÊNCIA ENERGÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Energia, área de concentração em Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto

SÃO MATEUS – ES

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

I32e Imberti, Rodrigo Mazolini, 1986-
Estudo da secagem artificial de amêndoas de cacau visando ao aproveitamento na indústria de chocolate : otimização estrutural do processo e eficiência energética / Rodrigo Mazolini Imberti. – 2017.
97 f. : il.

Orientador: Leonardo da Silva Arrieche.

Coorientador: Paulo Sérgio da Silva Porto.

Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Otimização estrutural. 2. Cacau. 3. Secagem. 4. Compostos fenólicos totais. 5. Antioxidantes. I. Arrieche, Leonardo da Silva. II. Porto, Paulo Sérgio da Silva. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

RODRIGO MAZOLINI IMBERTI

**ESTUDO DA SECAGEM ARTIFICIAL DE AMÊNDOAS DE CACAU
VISANDO AO APROVEITAMENTO NA INDÚSTRIA DE CHOCOLATE:
OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PROCESSO E EFICIÊNCIA
ENERGÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 30 de março de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA



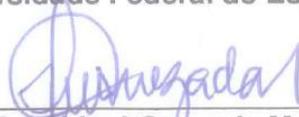
Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof(a). Dr(a). Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Sidnei Quezada Meireles Leite
Instituto Federal do Espírito Santo

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes”

(Cora Coralina)

Aos meus pais, José Carlos e Lucimar, pelo apoio e incentivo nas horas difíceis.

A minha família e amigos, principalmente àqueles que me apoiaram de alguma forma.

Ao meu orientador Leonardo e coorientador Paulo pelas grandes contribuições.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me sustentar como ser humano.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Arrieche, pela sua grande contribuição, paciência, amizade, confiança, grande apoio recebido, pela orientação recebida baseada em sua experiência de vida e ensinamentos como professor.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto, pela pessoa que é, me ajudando, pelas contribuições no trabalho, pela paciência, amizade, confiança, suporte sempre que eu precisava e ensinamento como professor.

A Prof^ª. Dr^ª. Taisa Shimosakai de Lira, pelas contribuições no trabalho, pela ajuda em laboratório durante os experimentos e ensinamentos como professora.

Ao Prof. Dr. Sidnei Quezada por participar deste trabalho de defesa de mestrado contribuindo com seus conhecimentos.

Aos Professores da UFES/CEUNES Prof. Aloísio José Bueno Cotta, Prof. Carlos Minoru Nascimento Yoshioka, Prof. Eduardo Perini Muniz, Prof. Marcelo Silveira Bacelos, Prof^ª. Rejane de Castro Santana, Prof^ª. Taisa Shimosakai de Lira, Prof. Thiago Padovani Xavier, que me ajudaram em algum momento na realização e produção deste trabalho por meio de experimentos ou com outras formas de contribuições.

Aos colegas do mestrado Domênico Andreatta, Joice Lauer, Maiquel Santos, Nasibu Shonza, Patrick Araujo de Jesus, Renato Oliveira e Vanessa Dal-bó.

Aos alunos da graduação da UFES/CEUNES que contribuíram na realização dos experimentos principalmente Bruna A. S. Engelhardt e Letícia Comério.

Aos meus familiares e amigos que de alguma forma contribuíram durante esta etapa de várias formas, dando suporte, apoio, incentivo, orações e outras formas de contribuições.

À CEPLAC de Linhares por ter cedido os frutos de cacau para experimento.

À FAPES pela bolsa concedida viabilizando este trabalho.

RESUMO

O beneficiamento do cacau, fruto em destaque no norte do ES, tem por finalidade manter a qualidade das amêndoas secas para uso como matéria prima na fabricação de produtos de cacau como o chocolate, manteiga de cacau e outros. É comum a secagem solar, devido à sua fácil implementação. No entanto, a qualidade das amêndoas pode ser comprometida, pois esse processo depende das condições climáticas. Desse modo, existe como alternativa à utilização de secadores convectivos artificiais. Entre os modelos de secadores já existentes no mercado, para secagem de grãos em geral, foi selecionado o túnel de vento, com controle da temperatura e do fluxo de ar. As secagens foram conduzidas por meio de camada única, utilizando o cultivar CCN 51, modulando-se a temperatura do ar de secagem em esquemas *step down* (SD), *step up* (SU) ou fixa (FX), com variações de fluxo do ar entre 1 a 3 m.s⁻¹. O objetivo é de maximizar a preservação dos compostos fenólicos encontrando as melhores condições operacionais de secagem das amêndoas de cacau, previamente fermentadas em 5 dias, tendo como variável resposta a $x_{bs(final)}$, encolhimento, CFT e atividade antioxidante com EC50 de cada experimento. Por meio das técnicas da Engenharia de Processos, desenvolveu-se uma árvore de estados com seis subsistemas, entre a raiz, despulpamento, fermentação, método de secagem, tipo de escoamento do ar e modulação de temperatura do ar. Para a seleção dos ramos promissores, os métodos heurístico e evolutivo foram empregados. A secagem foi interrompida quando a variação de massa era menor que 1% em períodos de 30 min. Com a aquisição de imagens das amêndoas durante a secagem por meio de câmera digital, foram tratadas pelo *software* ImageJ[®], que possibilitou a determinação da área em função do tempo. As medidas de temperatura do ar antes e após a amostra, no interior do túnel, permitiu obter valores de eficiência energética de secagem, que se mostrou inferior a 10 % em média aritmética e os resultados não foram satisfatórios, sendo necessários melhorias no processo. Para a quantificação dos compostos fenólicos totais, seguiu-se o método de Folin-Ciocalteu, com base em ácido gálico, como composto fenólico padrão. A atividade antioxidante foi determinada pelo ensaio espectrofotométrico do radical DPPH. Por meio de análise estatística, verificou-se que houve uma maior influência na modulação de temperatura em relação a velocidade do ar de secagem. A partir deste estudo, definiu-se que o esquema *step down* satisfazia como melhor condição operacional na etapa de secagem artificial, no qual conferiu melhores características funcionais para as amêndoas secas com teores de CFT superiores a 3,0 mgEAG/100 mg Cacau.

Palavras-Chave: Otimização Estrutural. Cacau. Secagem. Compostos Fenólicos Totais. Antioxidantes.

ABSTRACT

The purpose of cocoa processing, the fruit of which is highlighted in the north of ES, is to maintain the quality of dried almonds for use as raw material in the manufacture of cocoa products such as chocolate, cocoa butter and others. Solar drying is common because of its easy implementation. However, the quality of the almonds can be compromised, as this process depends on the climatic conditions. Thus, it exists as an alternative to the use of artificial convective dryers. Among the models of dryers already on the market, for grain drying in general, the wind tunnel was selected, with temperature and airflow control. The dryings were conducted through a single layer using the CCN 51 cultivar, modulating the drying air temperature in step up (SD), step up (SU) or fixed (FX) schemes, with variations of air flow between 1 and 3 ms⁻¹. The objective is to maximize the preservation of the phenolic compounds by finding the best operational conditions for drying the cocoa beans, previously fermented in 5 days, having as response variable $x_{bs (final)}$, shrinkage, CFT and antioxidant activity with EC50 of Each experiment. Through the techniques of Process Engineering, a tree of states with six subsystems was developed, including root, pulp, fermentation, drying method, type of air flow and modulation of air temperature. For the selection of the promising branches, the heuristic and evolutionary methods were used. Drying was stopped when the mass change was less than 1% in periods of 30 min. With the acquisition of images of the almonds during drying by means of digital camera, they were treated by the ImageJ® software, which enabled the determination of the area as a function of time. The air temperature measurements before and after the sample inside the tunnel allowed to obtain energy efficiency values of drying, which was lower than 10% in arithmetic mean and the results were not satisfactory, and improvements in the process were required. For the quantification of the total phenolic compounds, the Folin-Ciocalteu method, based on gallic acid, was used as the standard phenolic compound. The antioxidant activity was determined by the spectrophotometric assay of the DPPH radical. By means of statistical analysis, it was verified that there was a greater influence on the temperature modulation in relation to the speed of drying air. From this study, the step-down scheme was defined as the best operational condition in the artificial drying stage, in which it gave better functional characteristics for dry almonds with CFT contents higher than 3.0 mgEAG/100 mg Cocoa.

Keywords: Structural Optimization. Cocoa. Drying. Total Phenolic Compounds. Antioxidants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Percentual de produção de cacau nos anos de 2015 a 2016.....	24
Figura 2.2 – Principais municípios produtores de cacau.	25
Figura 2.3 – Semente crua do cacau cortada	25
Figura 2.4 – Fluxograma simplificado do processamento das amêndoas de cacau.	26
Figura 2.5 – Cochos usado em fazendas tradicionais cacaueiras.	27
Figura 2.6 – Exemplos de curvas de secagem em função do tempo	33
Figura 2.7 – Estrutura molecular do ácido gálico.....	41
Figura 2.8 – Principais polifenóis encontrados nas sementes de cacau.....	41
Figura 3.1 – Subsistemas envolvidos no processamento da amêndoa do cacau	44
Figura 3.2 – Cacau: (a) Semente crua; (b) Amêndoa seca	45
Figura 3.3 – Semente de cacau fermentando.....	46
Figura 3.4 – Esquema de quatro tipos básicos de secadores convectivos.	48
Figura 3.5 – Secador Túnel de Vento	50
Figura 3.6 – Termo Higrômetro digital e painel de controle do túnel de vento.	51
Figura 3.7 – Síntese dos processos de secagem e análise química de amêndoa de cacau.....	52
Figura 3.8 – Bandeja circular com o Grupo A	53
Figura 3.9 – Placa metálica com o Grupo B.....	54
Figura 3.10 – Aparatos de obtenção de imagens das amêndoas de cacau.....	56
Figura 3.11 – Aquisição de imagens no ImageJ®.....	57
Figura 4.1 – Árvore de estados completa	65
Figura 4.2 – Árvore de estados reduzida para rota com fermentação.	66
Figura 4.3 – Regra heurística para o subsistema de despulpamento.	67
Figura 4.4 – Regra heurística para o subsistema de fermentação.....	68
Figura 4.5 – Regra heurística para o subsistema de secagem.....	69
Figura 4.6 – Regra heurística para o subsistema de Convecção do Ar de Secagem.	69

Figura 4.7 – Regra heurística para o subsistema de modulação de temperatura do ar secante.	70
Figura 4.8 – RU em função do tempo parametrizado nas modulações SU, Fixa e SD para velocidades do ar (a) 1 m.s^{-1} , (b) 2 m.s^{-1} e (c) 3 m.s^{-1}	72
Figura 4.9 – RU em função do tempo parametrizado nas velocidades do ar variando de 1 a 3 m.s^{-1} , para as modulações (a) SU, (b) SD e (c) Fixo.....	73
Figura 4.10 - Superfície resposta da análise da <i>χbs</i> final.....	75
Figura 4.11- Superfície resposta da análise do encolhimento.	78
Figura 4.12 - Superfície resposta da análise da concentração de CFT.	80
Figura 4.13 - Superfície resposta da análise de EC50.	81
Figura 4.14 - Eficiência energética das modulações (a) <i>step down</i> , (b) fixo e (c) <i>step up</i>	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Produção de cacau (mil toneladas) por continentes.....	23
Tabela 2.2 – Produção de cacau (mil toneladas) por países.	23
Tabela 2.3 – Equações de cinética de secagem utilizadas para materiais orgânicos.....	38
Tabela 2.4 – Capacidade antioxidante de alguns alimentos e bebidas	42
Tabela 3.1 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental.....	54
Tabela 3.2 – Sequência experimental.	55
Tabela 3.3 – Equações de cinética de secagem modificadas.....	58
Tabela 4.1 – Matriz de planejamento fatorial 3^2 codificada com resultados da <i>xbs</i> final.	74
Tabela 4.2 - Tabela dos efeitos estimados do <i>xbs</i> final.	74
Tabela 4.3 - Parâmetros estimados das equações de Lewis e Brooker.....	76
Tabela 4.4 – Resultados de áreas adquiridos na análise de imagem.	77
Tabela 4.5 - Tabela dos efeitos estimados do encolhimento.	77
Tabela 4.6 – Matriz de Planejamento Fatorial 3^2 codificada para os CFT e EC50.	79
Tabela 4.7 - Tabela dos efeitos estimados de CTF.....	80
Tabela 4.8 - Tabela dos efeitos estimados do EC50.....	81
Tabela A.1 - Análise dos compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da amêndoa de cacau	[m ²]
AA	Atividade antioxidante	[--]
A_a	Atividade de água	[--]
$A_{amostra}$	Absorbância da amostra analisada	[--]
$A_{controle}$	Absorbância de controle	[--]
A_s	Área superficial da amêndoa unitária	[m ²]
C_p	Capacidade calorífica	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
Enc	Encolhimento	[--]
K	Constante de secagem	[s ⁻¹]
m_a	Massa de água	[kg]
\dot{m}_g	Vazão mássica do ar de secagem	[kg.s ⁻¹]
m_{ss}	Massa de sólidos seco	[kg]
m_t	Massa das 40 amêndoas no tempo presente	[kg]
m_{t-30}	Massa das 40 amêndoas a 30 min atrás	[kg]
N_w	Densidade do fluxo de massa	[kg/m ² .s]
P_s	Pressão de vapor saturado	[N/m ²]
P_v	Pressão parcial de vapor	[N/m ²]
RU	Razão de umidade adimensional	[--]
t	Tempo	[h]
T_g^E	Temperatura do fluxo de ar de entrada das amêndoas	[K]
T_g^S	Temperatura do fluxo de ar da saída das amêndoas	[K]
T_{bs}	Temperatura de bulbo seco	[°C]
T_{bu}	Temperatura de bulbo úmido	[°C]
TVT	Taxa de Variação Temperatura	[°C/h]
UA	Umidade Absoluta	[--]
UR	Umidade Relativa	[--]
t	Tempo	[s]
v	Velocidade do fluxo de ar	[m.s ⁻¹]
x ou x_{bs}	Umidade em base seca	[--]
x_{bu}	Umidade em base úmida	[--]

Símbolos Gregos

α	Nível de significância	[--]
ΔH_V	Entalpia de vaporização da água	[kJ/kg]
η_S	Eficiência de secagem	[--]
ρ_{ar}	Massa específica do ar	[kg/m ³]

LISTA DE ABREVIACÕES

AA	Atividade Antioxidante
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACAL	Associação dos Cacaucultores de Linhares
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEPLAC	Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira
CFT	Compostos Fenólicos Totais
CCN 51	Coleção Castro Naranjal 51
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DPPH	2,2- Difenil-1-Picril-Hidrazil
EC50	<i>Effective Concentration in 50 %</i>
FX	Temperatura Fixa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICCO	<i>International Cocoa Organization</i>
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
ORAC	<i>Oxygen Radical Absorbance Capacity</i>
SD	<i>Step Down</i> (do inglês, passo abaixo)
SU	<i>Step Up</i> (do inglês, passo acima)
UV-VIS	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
LISTA DE ABREVIACÕES	xiv
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	18
1.1 ASPECTOS GERAIS	18
1.2 OBJETIVOS E ETAPAS.....	21
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 O FRUTO DO CACAU	22
2.2 PROCESSO DE SECAGEM	29
2.2.1 Psicrometria e atividade de água.....	30
2.2.2 Transferência de calor e massa no processo de secagem.....	32
2.2.3 Tipos de secadores	34
2.3 CINÉTICA DE SECAGEM.....	37
2.4 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	39
2.5 COMPOSTOS ANTIOXIDANTES	40
2.6 ANÁLISE E SÍNTESE DE PROCESSOS	43
Capítulo 3 - METODOLOGIA	44
3.1 SUBSISTEMAS ENVOLVIDOS	44
3.1.1 Raiz: finalidade do Processo.....	45
3.1.2 Subsistema de Despolpamento.....	45
3.1.3 Subsistema de Fermentação	46
3.1.4 Subsistema de Secagem	46

3.1.5 Subsistema do tipo de escoamento do ar.....	47
3.1.6 Subsistema da Modulação de Temperatura do ar de secagem.....	48
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	49
3.2.1 Preparo das amostras para secagem	49
3.2.2 Equipamentos utilizados no processo de secagem do cacau.....	50
3.2.3 Procedimento experimental.....	52
3.2.4 Encolhimento	56
3.2.5 Cinética de secagem.....	57
3.2.6 Eficiência energética	58
3.2.7 Análise química das amêndoas secas.....	59
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1 A ÁRVORE DE ESTADOS	64
4.2 REGRAS HEURÍSTICAS E FLUXOGRAMA BASE.....	66
4.2.1 Subsistema de despulpamento.....	67
4.2.2 Subsistema de fermentação	68
4.2.3 Subsistema de método de secagem	68
4.2.4 Subsistema de tipo de escoamento do ar.....	69
4.2.5 Subsistema da modulação de temperatura	69
4.2.6 Fluxograma-base escolhido.....	70
4.2.7 Vizinhos estruturais determinados	70
4.3 ANÁLISE EXPERIMENTAL DA SECAGEM DAS AMÊNDOAS	71
4.3.1 Cinética de secagem.....	71
4.3.2 Encolhimento	76
4.3.3 Análise de CFT e EC50	79
4.3.4 Eficiência Energética	82
Capítulo 5 – CONCLUSÕES	85
Capítulo 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A	97

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Neste Capítulo são apresentados a motivação à pesquisa para o desenvolvimento científico do processo da secagem das amêndoas de cacau, a problemática à luz da engenharia química, o objetivo do trabalho e as etapas desenvolvidas.

1.1 ASPECTOS GERAIS

Não há um registro concreto da origem do cultivo do cacau desde os primórdios. No entanto, relata-se que os colonizadores espanhóis, ao chegarem à América Central, se depararam pela primeira vez com o fruto do cacau. Por influência de motivos religiosos na cultura dos povos primitivos da América Central, a planta do cacau foi denominada de *Theobroma cacao*, cujo significado literal é “manjar dos deuses” (VINHÁES, 2001).

No ano de 1520 os conquistadores espanhóis levaram grandes carregamentos para a Europa dando origem à popularização do fruto, em que mais tarde no ano de 1659 originou-se a primeira fábrica de chocolates na França (OETTERER et al, 2006). Durante os anos de cultivo, o cacau se popularizou exponencialmente, pois por meio dele se produz o chocolate, mais especificamente em regiões equatoriais (ROHAN, 1964).

O processo de obtenção de produtos oriundos do cacau inicia na colheita e na quebra dos frutos. Logo após, seguem as etapas de fermentação e secagem. Caso deseje-se determinados produtos as etapas continuam com a torração e moagem dos nibs, que é o cotilédono da amêndoa seca sem a testa, para obtenção do líquido de cacau. Caso deseje-se a manteiga de cacau, é feita a prensagem do líquido, resultando na torta, que pode ser alcalinizado para obtenção do pó do cacau. Esses 3 produtos são os principais na fabricação de produtos de cacau, como por exemplo o chocolate (BECKETT, 2009; EFRAIM et al. 2011).

Tradicionalmente o cacau é seco utilizando grandes áreas para espalhar as amêndoas como no solo, chão concretado, suspenso por bandejas ou em assoalhos, que é muito utilizado

no Brasil, cujo sistema é chamado de barça de cacau. Apesar de ser de fácil implementação, tanto economicamente como estruturalmente, apresenta desvantagens nas quais comprometem a qualidade do produto final seco. Não há uma uniformidade na cinética de secagem, devido às possíveis intempéries ocasionadas e manejo inadequado por parte dos trabalhadores. Quanto aos custos, é desvantajoso pois necessita-se de muita mão-de-obra (NASCIMENTO, 2010).

Segundo o *International Cocoa Organization* (2016), o Brasil encontra-se em quinto lugar em produção mundial e o estado do Espírito Santo encontra-se em 3º lugar, precedido dos estados da Bahia e Pará, não ficando muito obstante do estado de Rondônia.

No estado do Espírito Santo, destaca-se o município de Linhares como o maior produtor de cacau, que recebeu no ano de 2012 o certificado da indicação geográfica. Esse certificado foi conferido à Associação dos Cacaucultores de Linhares (Acal) pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Essa foi a primeira conquista nessa categoria ocorrida no Espírito Santo (CEPLAC, 2011).

Para que a Acal continue com este certificado, há a necessidade de inovar em todas as etapas do processo produtivo, em destaque na etapa da secagem para se manter competitiva no mercado da região norte do Estado. É necessário estudar novos métodos, como a secagem de convecção artificial, pois esta técnica pode evitar os riscos de contaminação física e microbiológica, bem como evitar que as variantes climáticas interfiram no processo de secagem. Assim, a utilização de equipamentos para a secagem artificial pode viabilizar o processo economicamente, conferindo maior valor agregado aos produtos (VALSECHI, 2006).

Nos últimos anos, estudos de armazenamento e secagem artificial de sementes, pastas, amêndoas e grãos têm sido expressivamente relatadas na literatura científica, como destacado nas pesquisas realizadas por Jaias (1991); Borges (2002); Bacelos (2004); Weber (2005); Nishiyama (2006); Tarigan (2007); Park et al. (2007); Hacıhagfızoglu (2008); Almeida (2009); Colak et al. (2009); Mujumdar e Law (2010); Bihgain (2011); Bortolaia (2011); Goneli (2011); Moraes (2012), Peske et al. (2012); Santos (2013); Trindade (2013) e Dal-Bó (2016). Sobre a secagem do cacau e compostos fenólicos no cacau há os trabalhos de Brito (2000), Efraim et al. (2010), Efraim et al. (2011), Hii et al. (2013); Nascimento (2014); Jesus (2015). Apesar dessas pesquisas possuírem uma gama de acervo na literatura sobre transferência de calor e massa, apenas alguns dos trabalhos referidos buscou estabelecer as condições operacionais otimizadas na secagem.

No presente trabalho busca-se o melhoramento da eficiência energética na operação unitária de secagem, como visto na literatura em alguns trabalhos como os de Franco (2001); Pavanelli (2003); Kudra (2004); Fernandes (2005); Bacelos (2009) e Bortolaia (2011).

Busca-se também proceder a secagem modulando-se a temperatura conforme estudado por Hii et al. (2013), que utilizou a temperatura constante de 56 °C, intensificação da temperatura, o *step up* (SU), nos valores de 30,7, 43,6 e 56,9 °C e decréscimo da temperatura, o *step down* (SD), nos valores de 54,9 e 43,9 °C. Nesse artigo também foi estudado o encolhimento das amêndoas. A partir desses dados surgiu a ideia de se aprimorar a secagem utilizando esquemas *step down* e *step up* comparados a uma temperatura fixa.

Durante o processamento do cacau até obtenção dos diversos produtos, na etapa de secagem ocorre perdas significativas nos compostos fenólicos. Efraim (2010) afirma que os compostos fenólicos possuem efeitos benéficos à saúde humana. Desta forma é de interesse em mantê-los, apesar da influência negativa no amargor do sabor.

Assim, verifica-se a influência da escolha dos equipamentos de secagem. Para tanto, são utilizadas técnicas da engenharia de processos. É construída uma árvore de estados, com o intuito de apresentar todas as possíveis soluções estruturais para a condução do processo, bem como a reunião de regras heurísticas e evolutivas. Com essas regras, busca-se os ramos promissores, que possam estar próximos da solução ótima, em termos do binômio qualidade e eficiência energética, que são as funções objetivo do processo.

Para a etapa de análise da amêndoa seca é feito o preparo das amostras, retirando-se os lipídios com n-hexano puro. Logo após, com a delipidação, a massa do cacau é misturada a uma solução de acetona (70%), em temperaturas próximas a 0 °C. Na sequência, é conduzida a centrifugação por 20 minutos, com utilização apenas do sobrenadante. Com o extrato do cacau em solução, segue para a etapa de determinação dos compostos fenólicos totais por meio do reagente Folin-Ciocalteu, que possui como padrão o ácido gálico. Em paralelo, é determinada a atividade antioxidante, com a utilização do radical DPPH, em solução com metanol. Em ambos procedimentos é utilizado o espectrofotômetro de Ultravioleta e visível (UV-VIS).

De acordo com o exposto e a revisão da literatura, há a necessidade de buscar novas técnicas de secagem com o intuito de otimizar a eficiência energética e melhorar a qualidade da amêndoa de cacau seca preservando ao máximo os compostos fenólicos aplicando os conceitos da engenharia de processos, como os métodos heurístico e evolutivo. Perlingeiro (2005) afirma que por meio destes métodos, pode-se alcançar os resultados de forma eficaz,

diminuindo custos e tempo de trabalho, que possibilitam obter processos mais econômicos, seguros e ambientalmente integrados.

1.2 OBJETIVOS E ETAPAS

No presente trabalho, tem-se como objetivos a otimização estrutural da secagem das amêndoas de cacau, com maior eficiência energética no processo, preservando os compostos fenólicos na etapa de secagem. Este trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- i. Desenvolvimento da árvore de estados contemplando as diversas estruturas de processo;
- ii. Análise experimental da amêndoa do cacau por meio da fermentação, cinética de secagem, desempenho energético dos processos, análise dos compostos fenólicos totais com o reagente Folin-Ciocalteu e da atividade antioxidante com o reagente DPPH;
- iii. Elaboração e aplicação de regras heurísticas;
- iv. Determinação dos vizinhos estruturais do fluxograma de base por meio do método evolutivo;
- v. Análise estatística por meio da determinação das diferenças entre as amostras pela tabela dos efeitos estimados comparadas com a superfície resposta;

Essa dissertação pretende suprir parte da necessidade de mais estudos promovendo o avanço de técnicas de secagem para este produto regional de suma importância para o norte do Espírito Santo.

No capítulo seguinte, apresenta-se aspectos fundamentais sobre o fruto do cacau, a fermentação e a produção de amêndoas secas e de qualidade. Também se aborda aspectos relacionados às técnicas da Engenharia de Processos e aos compostos fenólicos, que são as substâncias antioxidantes de maior predominância nas amêndoas de cacau.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo refere-se à fundamentação teórica e revisão de literatura necessários para o desenvolvimento e compreensão desta pesquisa. Inicialmente, é descrito a forma clássica de como a problemática é abordada na literatura. Logo após, a revisão bibliográfica é direcionada às rotas tecnológicas de secagem de grãos. Em seguida, são abordadas as técnicas de otimização da engenharia de processos.

2.1 O FRUTO DO CACAU

O fruto do cacau pertence à família *Malvaceae*, gênero *Theobroma*, espécie *Theobroma cacao* L. É um dos mais populares no mundo, pois a partir dele se deriva o chocolate dentre outros produtos como a manteiga de cacau e outros diversos produtos. (BECKETT, 1994; ALVES, 2002). Normalmente o cacau é cultivado nos trópicos por pequenos agricultores. Seu cultivo no continente americano se estende da Colômbia para Venezuela e da América Central ao México (LEITE, 2012).

Segundo a *International Cocoa Organization* (ICCO) no ano de 2016, a previsão em média da produção mundial é do continente africano com 73%, seguidos do continente Americano com uma média de 17% em que os maiores produtores são Equador e Brasil que disputam o primeiro lugar da América. A Ásia e Oceania são os continentes de menor produção conforme visto na Tabela 2.1.

Em nível mundial, conforme dados obtidos do ICCO (2016) o Brasil disputa a ocupação do sexto lugar com os países Equador, Camarões e Nigéria, considerando os dados das estimativas e de previsão, conforme visto na Tabela 2.2, no entanto o Brasil já se encontrou em posições melhores no cenário mundial chegando a alcançar o 2º lugar no *ranking* mundial produzir acima de 350 mil toneladas na safra de 1990.

Tabela 2.1 – Produção de cacau (mil toneladas) por continentes.

Continente	2013/2014		2014/2015 Estimativas		2015/2016 Previsão	
África	3199	73,2%	3068	72,5%	3063	73,7%
América	726	16,6%	760	18,0%	714	17,2%
Ásia & Oceania	447	10,2%	401	9,5%	377	9,1%
Total Mundial	4372	100,0%	4229	100,0%	4154	100,0%

Fonte: Adaptado de ICCO (2016).

Tabela 2.2 – Produção de cacau (mil toneladas) por países.

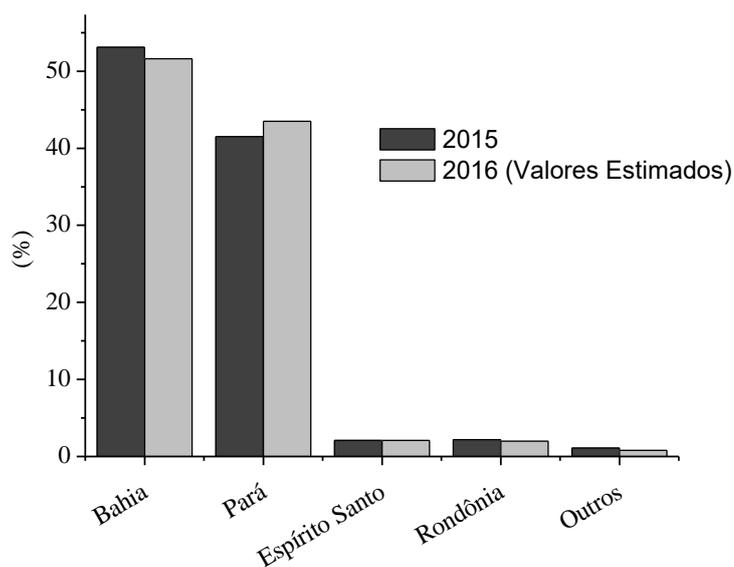
Posição	País	2013/2014		2014/2015 Estimativas		2015/2016 Previsão	
1	Costa do Marfim	1746	39,9%	1796	42,5%	1690	40,7%
2	Gana	897	20,5%	740	17,5%	840	20,2%
3	Indonésia	375	8,6%	325	7,7%	300	7,2%
4	Equador	234	5,4%	250	5,9%	230	5,5%
5	Camarões	211	4,8%	232	5,5%	230	5,5%
6	Brasil	228	5,2%	230	5,4%	210	5,1%
7	Nigéria	248	5,7%	195	4,6%	200	4,8%
8	Papua Nova Guiné	36	0,8%	36	0,9%	36	0,9%
--	Outros	397	9,1%	425	10,0%	418	10,1%
	Total Mundial	4372	100,0%	4229	100,0%	4154	100,0%

Fonte: Adaptado de ICCO (2016).

Porém no ano de 1991, por consequência do advento da vassoura de bruxa, a produção caiu drasticamente para 100 mil toneladas, o que o tornou importador de amêndoas para suprir a demanda do mercado interno. Na safra de 1997/1998, o Brasil deixou de ser importador a ser exportador, voltando a crescer novamente devido a avanços tecnológicos na área de pesquisa no combate a vassoura de bruxa e a demanda do mercado interno e externo (CONAB, 2014; CEPLAC, 2015).

De acordo com o IBGE (2016), os estados da Bahia e Pará são os mais significativos na produção de cacau. Logo após, observa-se a produção dos estados do Espírito Santo e de Rondônia com valores próximos ocupando o terceiro lugar, conforme pode ser evidenciado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Percentual de produção de cacau nos anos de 2015 a 2016.



Fonte: Adaptado do IBGE (2016).

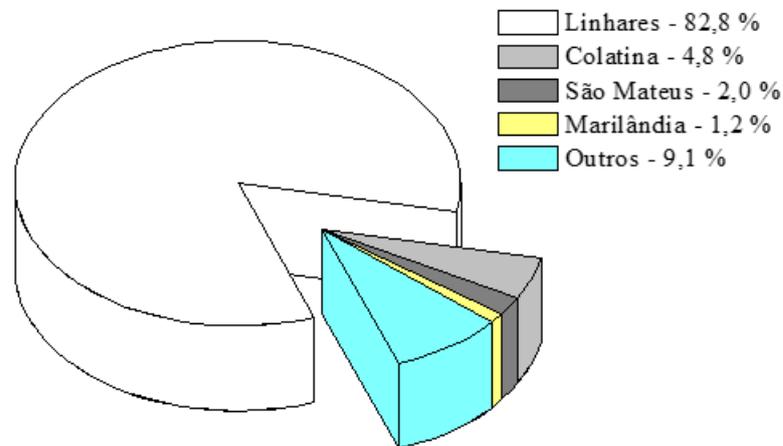
Os valores de produção tanto de 2015 quanto de 2016 da Figura 2.1 entram em discordância com os dados da Tabela 2.2 referentes ao Brasil, pois o ICCO apresenta apenas previsões para os anos de 2015 e 2016, já os dados do IBGE estão mais atualizados, desta forma o Brasil se encontra com 263,539 mil toneladas de produção, fazendo ele estar pelo menos em quarto ou quinto lugar no ranking mundial.

Esta diferença se deve pelo fato de a safra do cacau internacional ser calculada de outubro a setembro enquanto que na Bahia a safra é dividida em duas colheitas que são a temporã, que vai de maio a setembro e a colheita principal que vai de outubro a abril, desta forma ocorre variações nos dados divulgados pela CEPLAC e pelo ICCO.

Entretanto, no estado do Espírito Santo, no ano de 2015, o município de Linhares ocupou o 10º lugar na produção nacional de cacau com produção de 4.526 toneladas, o equivalente a 1,66 % destacando-se como o maior produtor do estado com participação de 82,8 %, seguindo por Colatina, São Mateus, Marilândia e Pancas conforme Figura 2.2.

Por outro lado, as condições ideais para o cultivo são temperaturas acima de 20 °C e precipitação anual de 1500 a 2500 mm. O fruto aparece na árvore de quatro a seis meses após a floração e é composto por casca, polpa e sementes. A relação massa/volume do fruto é 1:2, sendo que a casca representa 75% do total (OETTERER, 2006; AFOAKWA, 2010).

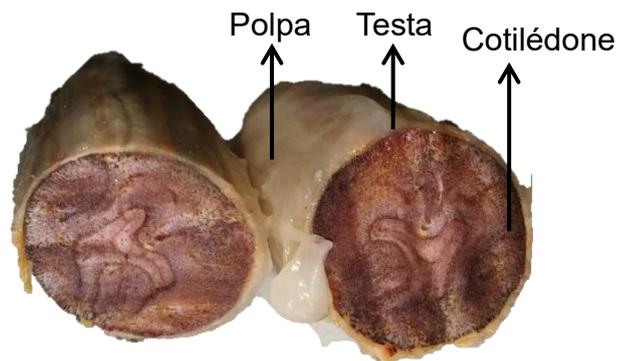
Figura 2.2 – Principais municípios produtores de cacau.



Fonte: Adaptado do IBGE (2016).

As sementes são constituídas por um embrião e dois cotilédones recobertos por um envoltório denominado testa ou tegumento, conforme se apresenta na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Semente crua do cacau cortada



Fonte: O autor.

Processo produtivo do cacau

O beneficiamento do fruto do cacau segue etapas conforme a Figura 2.4.

Apesar de seguir esta mesma sequência, as amêndoas secas possuem qualidade diferenciada, devido aos distintos tipos de cultivares e manejos adotados.

Figura 2.4 – Fluxograma simplificado do processamento das amêndoas de cacau.



Fonte: O autor.

O fruto antes de ser beneficiado não apresenta valor comercial atrativo para os produtores, no qual é encontrado apenas em alguns comércios. Desta forma, é necessário realizar o beneficiamento para agregar valor ao produto. Inicialmente as sementes apresentam coloração púrpura, odor e sabor adstringente e só após ao final do processo de “cura” o produto se torna comercialmente viável adquirindo a cor da amêndoa marrom e aromas característicos (OETTERER et al., 2006).

– *Colheita*

Tradicionalmente, nas fazendas de cacau, o beneficiamento se inicia na colheita, selecionando apenas os frutos bem maduros e sem defeitos, caso contrário estes frutos mal selecionados comprometem a qualidade final do lote, que inclusive são distribuídos em outra categoria, classificando-os por qualidade. Uma vez colhidos, os frutos são deixados em local adequado descansando por no máximo três dias para que se conclua o processo de maturação concentrando os açúcares e outros compostos primordiais para a etapa de fermentação. Ainda no próprio campo é realizada a abertura dos frutos e as sementes são puxadas para dentro de uma caixa de madeira revestida com folhas de bananeiras. Logo após as sementes são transportadas até a casa de fermentação (CEPLAC, 2011).

O manejo adequado é fundamental para garantir uma boa execução das etapas posteriores, por exemplo a etapa de fermentação e secagem, evitando contaminantes e outros fatores que atrapalhem nos processos.

– *Fermentação*

A etapa de fermentação é fundamental para a formação de amêndoas de qualidades aceitáveis e ainda ocorre de maneira rudimentar e empírica. Esta é uma das etapas mais importantes do beneficiamento, pois ocorrem transformações físicas, bioquímicas e estruturais

importantes que contribuem para a formação dos precursores de sabor e aroma (LIMA et al., 2011; MATTIA et al., 2013).

De acordo com Oetterer et al. (2006), durante a fermentação há algumas transformações que ocorrem nas amêndoas de cacau, a saber: (a) mudança da coloração de lilás para marrom; (b) aroma característico de ácido acético; e (c) aumento da temperatura interna. Estas características são indicativos de que houve a morte do embrião, isto é, perdeu-se o poder germinativo, deixando de ser semente, passando a ser chamada, a partir deste ponto, de amêndoa.

De acordo com Ferreira (2013) existem diversas maneiras ao redor do mundo de se fermentar o cacau como, podendo ocorrer em montes, cestos, caixas ou gavetas de madeira. Tradicional nas fazendas do Brasil a fermentação é conduzida dentro de caixas de madeira, popularmente conhecidas como cochos de fermentação, conforme ilustrado na Figura 2.5, instalados em locais cobertos e protegidos das intempéries climáticas.

Figura 2.5 – Cochos usado em fazendas tradicionais cacaeiras.



Fonte: CEPLAC (2011).

O cacau fresco recém-abertos, conhecido também como cacau mole, é acondicionado no interior destes cochos numa altura máxima de 90 cm e cobertos usualmente com folhas de bananeiras, saco de juta ou outro material apropriado para cobertura que não prejudique a troca

gasosa. Esta cobertura é importante para que seja possível a ocorrência adequada da fermentação alcoólica, por se tratar de uma reação anaeróbica, bem como a redução da perda de calor produzida durante a fermentação e para se manter a umidade adequada entre 50 a 60% e cerca de 2 % de polifenóis (OETTERER et al, 2006; CEPLAC, 2011).

Segundo Ferreira (2013), quase não se evidencia microrganismos no interior do fruto do cacau. Entretanto, na quebra do fruto, por exemplo, na queda livre ao chão, a polpa fica exposta, que entra em contato com o ar, o que permite a contaminação por microrganismos. Uma vez contaminado, dá início a fermentação, que é a etapa anterior ao processo de secagem.

O tempo total de fermentação recomendado é cerca de 5 a 7 dias, podendo ser dividida em duas etapas básicas, fermentação alcoólica e acética. A primeira etapa dura em média 24 a 36 horas, em que ocorre a ação das leveduras anaeróbicas que transformam o açúcar em etanol em pH abaixo de 4. Passado este período, deve-se executar o revolvimento da massa do cacau para um cocho vazio fazendo com que as amêndoas que estavam por cima passem a ficar por baixo. Na 2ª fase predomina a ação das bactérias lácticas as quais convertem açúcares e ácidos orgânicos em ácido láctico. Esta fase ocorre entre 48 a 96 horas após o início da fermentação. Por fim, na fase 3 ocorre a ação das bactérias acéticas em que há a conversão do etanol em ácido acético. Este tipo de reação é fortemente exotérmico, responsável pela elevação da temperatura atingindo até 50 °C, em que ocorre a morte do embrião passando a semente ser denominada apenas de amêndoa. Ao término da 3ª etapa deve-se conduzir as amêndoas para secagem, caso contrário pode haver uma fermentação indesejada denominada proteolítica (putrefação) em que apresenta um odor desagradável. (SILVA NETO et al., 2001; SCHWAN et al., 2010).

– *Secagem*

Beckett (2009) afirma que o processo de secagem deve ser iniciado logo após a fermentação, pois muitas das reações bioquímicas continuam durante a etapa da secagem, ocasionando a redução da adstringência e da acidez das amêndoas, além alteração de cor dos cotilédones. Nas fazendas, o processo de secagem ocorre na forma mais conservadora, ou seja, exposição ao sol ou utilizando secadores artificiais a lenha, a caldeira ou a energia elétrica.

Análises feitas por Efraim et al. (2010) evidenciou que na secagem natural há maior retenção de polifenóis do que secagens realizadas artificialmente com secadores existentes nas

fazendas que os possuem, pelo fato desta última ocorrer em temperaturas mais elevadas (MATTIA et al., 2013).

– *Armazenamento*

Após o processo da secagem nas fazendas, as amêndoas secas são ensacadas provisoriamente nas fazendas em sacos de aniagem em quantidades de 60 kg e em poucos dias são conduzidos a cooperativas, a partir daí podem ser enviados para exportações ou mercados locais. Nos locais de armazenamento devem ser providos de iluminação e ambiente arejado naturalmente. Caso a região apresenta alta umidade relativa, recomenda-se utilizar sacos de polietileno (SERRA, 2004; OETTERER, 2006). Cabe citar que a fazenda é um local onde se pode desenvolver produtos de cacau, retendo toda ou parte da produção de cacau.

2.2 PROCESSO DE SECAGEM

Secagem é o processo que atua na remoção de água de produtos biológicos, como o cacau, que por meio deste permite a preservação dos alimentos, reduzindo a possibilidade de haver crescimento microbiano e prevenindo o desenvolvimento da maioria das reações bioquímicas indesejadas na presença de umidade (RODRIGUES et al., 2002).

Neste caso a secagem se inicia quando o produto alimentício é colocado em contato com ar acima da temperatura inicial do produto a ser seco, iniciando a transferência de calor por efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Como consequência haverá uma diferença de pressão parcial de vapor de água. A secagem é dividida em três períodos: período de indução ou período de se entrar em regime operacional, o segundo é o período de secagem à taxa constante e o terceiro é o período à taxa decrescente (PERRY, 1984).

Durante a secagem ocorre simultaneamente a transferência de calor do ar aquecido para as amêndoas e a massa de água das amêndoas para o ar na forma de vapor. O balanço energético entre o sistema ar de secagem e amêndoa é nulo, pois a energia gasta na forma de calor sensível para aumentar a temperatura da amêndoa, latente para formar o vapor de água combinada com o calor sensível que reduz a temperatura do ar de secagem, ocorre o aumento da razão da mistura, da umidade relativa do ar, da pressão de vapor e da temperatura do ponto de orvalho.

Desta forma o processo de secagem é conhecido como isoentálpico (VILLELA & SILVA, 1992; CAVARIANI, 1996).

Na fase de pós-colheita dos produtos vegetais, a secagem é o processo mais utilizado para assegurar sua qualidade e estabilidade, considerando que a redução do teor de água do material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento. Este fenômeno de redução do teor de água dos grãos envolve um processo simultâneo de transferência de calor e massa, que, normalmente, ocorre entre o ar aquecido e a massa de água presente nos grãos por meio de convecção. Assim, é de fundamental importância o melhor entendimento deste processo para se ter uma secagem eficiente, do ponto de vista técnico e econômico (RESENDE et al., 2011).

2.2.1 Psicrometria e atividade de água

Segundo Peske et al. (2012), após a colheita do cacau, as sementes do fruto apresentam um teor de água que favorece o desenvolvimento de microrganismos. Isto contribui para a deterioração da polpa por fermentação, devido à alta atividade metabólica dos microrganismos e o aparecimento de insetos.

Bortolaia (2011) descreve que os grãos de dividem em duas fases: matéria seca e úmida. A fase úmida apresenta uma constituição principal de água, que se apresenta três maneiras, a saber:

- a) Umidade superficial: é a umidade localizada na parte externa do grão e que se encontra no estado líquido. É caracterizado pela fácil remoção por meio da evaporação;
- b) Umidade intersticial: é a umidade livre no interior dos grãos, nos denominados canais intersticiais. Na secagem é estabelecido um gradiente de pressão osmótica entre as partes interna e externa do grão, forçando o aumento da pressão interna e a saída da umidade do mesmo. Esta umidade é também de remoção relativamente fácil;
- c) Umidade de constituição: está localizada nas células e encontra-se quimicamente ligada aos componentes do grão, (vitaminas, proteínas, carboidratos, enzimas e gorduras). Não é removida durante a secagem.

Já Pereira (1995) divide a água contida em grãos em quatro categorias:

- a) Água ligada ou de constituição: formada por uma camada monomolecular ligada à matéria biológica. Pode ser removida do grão somente por meio da aplicação de condições rigorosas de temperatura e longo período de tempo;
- b) Água adsorvida: constituída por uma camada poli molecular que se adere sobre a camada monomolecular precedente. Água não solvente e fortemente adsorvida;
- c) Água líquida sob pressão osmótica: é água solvente que retém substâncias no material biológico. É retirada do grão com certa dificuldade;
- d) Água absorvida: é a água livre nos poros dos grãos, mantida fracamente por forças capilares, sendo fácil de ser retirada.

A psicrometria estuda as relações existente entre o ar atmosférico e o vapor d'água nele contido. No caso da desidratação dos alimentos, o ar de secagem apresenta uma umidade, de modo que seja a menor possível. O ar deve apresentar também uma temperatura maior em relação do alimento a ser seco, podendo ocorrer a pressão ambiente, reduzida ou a vácuo. Para uma eficiente secagem deve-se definir a temperatura do ar de secagem e medir as temperaturas de bulbo seco (T_{bs}) e bulbo úmido (T_{bu}) por meio de equipamentos específicos. Por meio destas medidas de temperatura é calculado as umidades:

- Umidade absoluta (UA): representa a massa de vapor de água presente em 1 kg de ar seco. Pode ser expressa em grama por quilograma $\left[\frac{g}{kg}\right]$ ou $\left[\frac{kg}{kg}\right]$.

- Umidade relativa (%UR): é a quantidade de vapor de água contida no ar em relação à que ele poderia conter se estivesse saturado, ou seja, é a razão da pressão parcial de vapor (P_V) pela pressão de vapor saturado (P_S) conforme a Equação (2.1).

$$\%UR = \frac{P_V}{P_S} \times 100\% \quad (2.1)$$

Outra umidade importante a ser calculada é a umidade do alimento a ser seco, no presente trabalho o cacau. Para se obter as umidades em base seca (x ou x_{bs}) ou úmida (x_{bu}) é necessário encontrar a massa de sólido seco do cacau (m_{ss}) por meio de uma estufa a 105 °C por 24 horas para se retirar toda a umidade possível. Por meio da massa de água presente na amêndoa m_a e pela massa de sólido seco (m_{ss}) é obtido os valores de a umidade de base seca pela Equação 2.2 abaixo:

$$x = \frac{m_a}{m_{ss}} \quad (2.2)$$

e a umidade na base úmida é obtida pela Equação (2.3) :

$$x_{bu} = \frac{m_a}{(m_{ss} + m_a)} \quad (2.3)$$

Möhler (2010) define em seu trabalho a atividade de água (A_a), que é determinada pela Equação (2.4), está relacionada com a quantidade de água disponível em alimentos que pode se encontrar na forma livre, que pode ser eliminada por meio de secagem ou outras maneiras e também pode ser encontrada de forma ligada, que faz parte das moléculas constituintes dos alimentos e não é possível ser retirada facilmente e os microrganismos não se desenvolvem por intermédio desta água, somente na água livre, pois atua como solvente.

A atividade de água é relacionada pela pressão parcial de vapor de água (P_V) da solução ou material, no caso deste trabalho a amêndoa cacau com a pressão vapor da água saturada (P_S) conforme a Equação (2.4). Os valores de A_a variam de 0 a 1, onde o valor igual a 1 é quando há apenas água.

$$A_a = \frac{P_V}{P_S} \quad (2.4)$$

2.2.2 Transferência de calor e massa no processo de secagem

A secagem é uma operação unitária complexa que envolve processos de transferência em conjunto com mudanças físicas, químicas e bioquímicas que, em troca, podem conduzir a variações nos mecanismos de transferência de calor e massa. Por outro lado, o conhecimento sobre os processos de transporte e ciência de materiais relacionados às operações de secagem não é completo. Há uma necessidade crescente por compreensão fundamental e também por projetos de equipamentos em escala industrial. Com o entendimento mais aprofundado dos processos de secagem, esta operação pode se tornar mais confiável e lucrativa em termos industriais (MUJUMDAR e LAW, 2010).

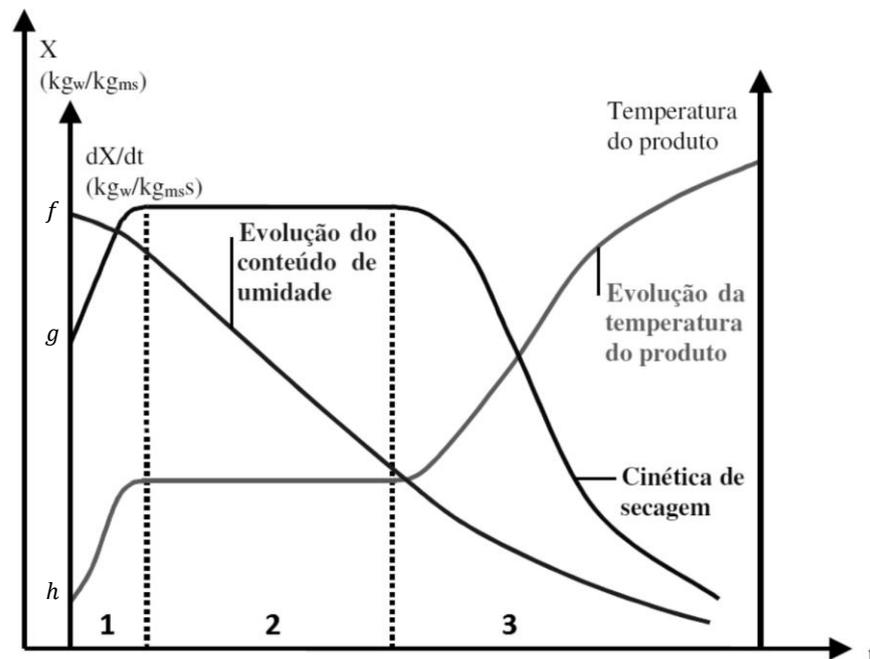
Nos trabalhos de Trindade (2013), Bortolaia (2011); Park et al. (2007); Perry (1984); Parry (1985); Perry e Chilton (1986) é dito que a secagem se divide em dois processos fundamentais e que ocorrem de forma simultânea:

Processo 1: a transferência de calor e a transferência de massa. O calor é transferido do ar para o grão elevando a temperatura do mesmo e evaporando a água.

Processo 2: A transferência de massa ocorre como líquido ou vapor dentro do grão e como vapor na sua superfície. No decorrer da secagem, as variações das transferências de calor e de massa caracterizam a ocorrência de dois ou mais períodos distintos de secagem.

Segundo Park et al (2007) há três períodos de secagem em que é possível produzir diversas curvas relacionadas com os dados de secagem coletados. Para compreender melhor, na Figura 2.6 é ilustrado estes períodos com as curvas $f(t)$ representando o teor de umidade na base seca (x) em função do tempo, $g(t)$ representando a cinética de secagem que é a taxa de variação do teor de umidade pela variação do tempo dx/dt , em que g é a derivada é a curva $f(g(t) = f'(t))$ e a última curva $h(t)$ é a da temperatura (T) da amostra em função do tempo.

Figura 2.6 – Exemplos de curvas de secagem em função do tempo



Fonte: adaptado de (PARK et al, 2007).

Os três períodos se resumem em:

1º período: No início da secagem, os grãos possuem temperatura inferior ao ar resultando uma transferência de umidade mais lenta devido à baixa pressão vapor da água da superfície. Este período prevalece até que a transferência de massa compense a transferência de calor.

2º período: É o período em que a taxa de secagem é constante, pois neste momento as transferências de calor e de massa equivalem-se, permanecendo até que a água se tornar escassa para se manter este período.

3º período: A taxa de secagem é decrescente, pois há pouca quantidade de água disponível a ser retirada. Este período segue até que as amêndoas alcancem o teor de umidade de equilíbrio x_e com o ar, cessando a secagem.

Segundo Dissa et al. (2010), em qualquer período de secagem é possível quantificar a transferência de massa da água que é evaporada na superfície do sólido a ser seco para o ar de secagem pela Equação (2.5),

$$N_w = -\frac{m_{ss}}{A_s} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2.5)$$

Em que o N_w é a densidade de fluxo de massa de secagem que pode ser medida em [kg de água/(m².h)], A_s é a área superficial da amêndoa unitária na vista superior que diminui ao passo que é seca com o tempo t que pode ser medida em [m²] e m_{ss} é a massa de sólido seco unitária medido em [kg]. Há também $\frac{dx}{dt}$ que é a taxa de variação do teor de umidade na base seca com a variação do tempo que pode ser medida em [h⁻¹] ou também taxa de secagem.

2.2.3 Tipos de secadores

Existe no mercado diversos tipos de tecnologias de secagem de alimentos que vai desde a secagem solar utilizando convecção natural a secadores artificiais de convecção forçada.

A secagem solar em terreiros ou em barcaças não há gastos de energia elétrica para secagem dos grãos ou o que queira secar, no entanto só é possível acontecer em ambientes com baixa umidade relativa do ar e pouca nebulosidade, porém apresenta o inconveniente de exigir extensas áreas e depender dos fatores climáticos, que, sendo desfavoráveis, retardam o processo, comprometendo a qualidade do produto (CAMPOS et al., 1999; SILVA & BERBERT, 1999).

No processamento do cacau, a secagem tem como principal objetivo interromper a fermentação e reduzir a umidade das amêndoas de cacau, tornando-as mais estáveis ao armazenamento (EFRAIM et al., 2010). Dentre os secadores existentes disponíveis para a secagem de amêndoas de cacau, deve-se prezar qual ou quais deles irá proporcionar a qualidade

requerida para a obtenção de produtos finais desejados, principalmente o chocolate. Para tanto, pode-se aplicar conceitos da Engenharia de Processos, como o método heurístico.

De acordo com Campos e Teixeira (2006) diversas são as vantagens da utilização de secagem artificial nos processos industriais, como o aumento de qualidade dos produtos secos, obtenção das especificações, diminuição de manutenção não programada, diminuição da influência de perturbações externas e diminuição da secagem excessiva ou insuficiente. A secagem insuficiente pode resultar na deterioração dos produtos, como por exemplo, grãos e alimentos; e a excessiva pode gerar altos custos de energia bem como causar danos térmicos aos produtos sensíveis ao calor.

Segundo Strumillo e Kudra (1986), os equipamentos de secagem podem ser classificados de acordo com o fluxo de carga e descarga (contínuo ou descontínuo); pressão utilizada (atmosférica ou vácuo); métodos de aquecimento (direto ou indireto); ou ainda de acordo com o sistema utilizado para fornecimento de calor (convecção, natural ou forçada; condução, radiação ou dielétrico).

a) Convecção Natural

Quando a movimentação do fluido se dá por meios naturais, ou seja, pelo próprio aquecimento. As velocidades em escoamentos de convecção natural e as taxas de transferência por convecção correspondentes, geralmente são muito menores do que aquelas associadas à convecção forçada. A convecção natural influencia consideravelmente as temperaturas de operação em dispositivos de geração de potência e eletrônicos. Ela desempenha papel importante em uma ampla série de aplicações de processamento térmico (INCROPERA e DEWITT, 2003). Exemplos de secagens por convecção natural:

Secagem solar ou estufa solar: é um tipo de secagem simples, por convecção natural, sem regulagem de temperatura obtida a partir da energia solar. Park et al. (2007) afirma que a secagem solar ainda é a mais usual, principalmente quando se trata de grãos e sementes. Entretanto apresenta como desvantagem a dependência do clima para a obtenção da qualidade de secagem, já que a tradicional secagem solar é realizada com o produto exposto a céu aberto sob condições ambientais normais.

b) Convecção Forçada

Quando a movimentação do fluido se dá por meios artificiais, causados por meios externos, como: ventilador, abanador e ventos atmosféricos; em que o próprio movimento da superfície está trocando calor (INCROPERA; DEWITT, 2003). Dentre as inúmeras técnicas de secagem artificial disponíveis, a secagem convectiva é a mais empregada. Ela pode ser efetuada em uma grande variedade de equipamentos. A seleção de secadores depende de fatores como aqueles associados às características do próprio sistema particulado e às propriedades e produções requeridas para o produto final (STRUMILLO; KUDRA, 1986; BROOKER, BAKKER-ARKEMA; HALL, 1974). Alguns tipos de secagens por convecção forçada são: secagem com leito fixo, leito rotativo, pneumático e jorro.

Secagem em leito fixo: os secadores de camada estática, ou leito fixo, são equipamentos nos quais certa quantidade de grãos é adicionada em um silo ou em secadores de coluna. O processo aponta como vantagens que a colheita pode ser realizada a qualquer ritmo; é uma operação relativamente simples; possui alta eficiência energética; não ocorre secagem excessiva. Descrevem como desvantagens: a impossibilidade do uso de grãos com alto teor de umidade e um período longo de operação. Uma variação no processo desse tipo de secador consiste em efetuar a secagem por carga, na qual certa quantidade de grãos já secos é transferida para o silo armazenador (BROOKER, BAKKER-ARKEMA E HALL, 1974; PARK et al., 2007).

Esse tipo de secagem pode se subdividir em escoamento paralelo e fluxo concorrente, em que ar e grãos fluem na mesma direção ao longo do secador, ou ainda em escoamento cruzado e fluxo contracorrente, em que ar e grãos fluem em sentido contrário ao longo do secador. A secagem em leito fixo apresenta algumas vantagens em relação à secagem em leitos móveis, por exemplo, não há gasto adicional de energia para mover as partículas sólidas ao longo do leito e os danos mecânicos nos materiais podem ser minimizados. A viabilidade da técnica de secagem em leito fixo, para a redução do teor de umidade de sementes, foi avaliada nos trabalhos em destaque de Prado (1999); Ferreira (2003) e Neves et al. (2005). Para a secagem das sementes de cacau têm-se os trabalhos de Chinenye; Ogunlowo e Olukunle (2010); Páramo et al. (2010) e Hii; Law e Law (2013).

Secagem com leito pneumático: Nesse tipo de secagem as partículas do material que está sendo seco fluem juntamente com a corrente de ar. O ar de secagem atravessa uma placa perfurada, provocando turbulência no produto que se encontra sobre ela. A partir do momento em que o produto começa a flutuar sobre a placa, o conjunto passa a ser denominado leito

fluidizado. A intensidade do fluxo de ar deve ser tal que supere a velocidade terminal do produto, provocando turbulência e carreando esse. Não é um secador comumente utilizado na secagem de produtos agrícolas, devido à baixa capacidade de secagem e à elevada potência exigida pelo ventilador (ALONSO, 2001).

Secagem com leito de jorro: muito similar à secagem com leito pneumático, as partículas tendem a jorrar, flutuar no canal central, com formação de regimes de leito pistonado ou borbulhante. Os principais parâmetros no estudo da secagem com leito de jorro são: tamanho de partículas, a velocidade mínima de jorro, altura máxima de jorro estável e a perda de carga em função da velocidade do ar (PAVANELLI, 2003; FERNANDES, 2005).

Este tipo de secagem também não é comum na utilização de secagem de produtos agrícolas, principalmente amêndoas.

2.3 CINÉTICA DE SECAGEM

A cinética de secagem é definida como a velocidade (ou taxa) de perda de massa de umidade com o tempo, por unidade de massa total do material. Quando o processo apresentar altas taxas de perdas de umidade, o alimento se torna seco mais rapidamente. Entretanto, as características de perda da massa de umidade e do material seco depende da natureza do alimento. Para estudos de cinética de secagem utiliza-se algumas relações matemáticas que descrevem o processo cinético de secagem de alguns materiais orgânicos conforme as equações apresentadas na Tabela **2.3**.

Há diversas equações, dentre elas as mais comuns a serem adotadas são as equações de Lewis (1921) e Brooker (1974), pela facilidade de linearizar quando se aplica o logaritmo neperiano.

As demais equações apresentadas, não se faz possível linearizá-las, havendo necessidade de técnicas mais avançadas como o uso de cálculos iterativos conforme utilizados em alguns trabalhos como o de Jesus (2015) e Dal-Bó (2016).

Tabela 2.3 – Equações de cinética de secagem utilizadas para materiais orgânicos.

Referência	Equação
Lewis (1921)	$RU = \exp(-K.t) \quad (2.6)$ <p>sendo $K = A. \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$</p>
Brooker et al. (1974)	$RU = C. \exp(-K.t), \quad (2.7)$ <p>sendo $K = A. \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$</p>
Page (1949)	$RU = \exp(-k.t^n) \quad (2.8)$ <p>sendo $K = A. \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$</p>
Henderson e Henderson (1968)	$RU = C. \left[\exp(-K.t) + \frac{1}{9}. \exp(-9.K.t) \right] \quad (2.9)$ <p>sendo $K = A. \exp\left(\frac{-B}{T}\right)$</p>
Overhults et al. (1973)	$RU = \exp[(-k.t)^n] \quad (2.10)$ <p>sendo $K = A. \exp\left(A + \frac{B}{T}\right)$</p>

Fonte: Barrozo (1995).

Na Tabela 2.3, T é a temperatura do ar (K), t é o tempo de secagem (s), A , B e C parâmetros adimensionais a serem estimados, K é a constante de secagem. RU é a razão de umidade adimensional pela Equação (2.11).

$$RU = \frac{\bar{x} - x_{eq}}{x_0 - x_{eq}} \quad (2.11)$$

em que: \bar{x} é o teor de umidade que varia com tempo, x_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio em base seca e x_0 é o teor de umidade inicial em base seca.

Segundo Chen (2013), o x_{eq} é muito pequeno perto de x e x_0 , desta forma podemos reduzir para a Equação (2.12):

$$RU = \frac{x}{x_0} \quad (2.12)$$

2.4 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

Na etapa de secagem é gasta uma grande quantidade de energia para retirada de umidade devido ao fato de a água possuir altos valores de calor específico e de calor latente de vaporização, desta forma a secagem é uma das etapas em indústrias que mais se consomem energia (KUDRA, 2004).

O consumo energético na etapa de secagem tem sido cada vez mais uma preocupação não só econômica, mais devido a questões ambientais, sendo levado em conta como parâmetro na escolha de tecnologias para ser aplicada em determinado processo, principalmente nos secadores convectivos (STRUMILLO et al., 2006). Um secador se caracteriza por meio de diversos índices como perda de calor nas paredes do equipamento, consumo de vapor, consumo de calor por unidade de produto e, em destaque, eficiência energética (KUDRA, 2004).

Mediante o exposto é visto a necessidade de uma boa seleção de um secador para ser utilizado para um material determinado de modo que mantenha a qualidade satisfatória a baixos custos fornecendo a mesma quantia em valor energético (BUSSE 2010).

No trabalho de Jesus (2015) foi desenvolvido a análise da eficiência energética na secagem do cacau em intervalos de 10 minutos utilizando experimentos em que a temperatura foi fixada em 60, 70 e 80 °C e a velocidade do ar de secagem a 3 m.s⁻¹. Por meio dos dados observou-se que a eficiência atinge o ponto mais alto no início da secagem, pois necessita-se apenas retirar a umidade superficial das amostras. Ao passo que a umidade externa é retirada, necessita-se fornecer mais energia para aumentar a temperatura interna das amostras de amêndoa de cacau para permitir a retirada da umidade interna, seguindo assim de modo que a eficiência energética se torne muito baixa. O maior valor registrado foi de 28,43 %, que caracteriza uma baixa eficiência, pois se encontram na faixa de 19 % a 40 % (GRABOWSK et al., 2002 e FERNANDES, 2005).

No referido trabalho, as diferenças entre as três secagens foram sutis, não tendo como determinar qual foi a melhor secagem.

Há estudos também sobre eficiência energética de alimentos nos trabalhos de Hubinger (1994), Fernandes (2005) e Leonel (2014) em que se utiliza de vários métodos para estimar a eficiência de secagem ao longo do tempo.

2.5 COMPOSTOS ANTIOXIDANTES

Variações nos teores de polifenóis encontrados em cacau e derivados podem ter sua origem nas metodologias analíticas empregadas para sua extração e quantificação, assim como na genética da planta, no clima, nas práticas de cultivo e pós-colheita, e nos processos tecnológicos utilizados para a obtenção dos produtos, entre outros (WOLLGAST; ANKLAN, 2000).

A concentração de polifenóis pode diminuir em até 90% durante os processos de fermentação, secagem e torrefação. As perdas estão relacionadas à difusão fora dos cotilédones e podem ser estimadas em 24% após 60 horas de fermentação, atingindo 58% de redução após o 8º dia (RUSCONI; CONTI, 2010).

Nas indústrias alimentícias ocorre em alguns casos a adição proposital de antioxidante, pois isto retardam os fenômenos de oxidação preservando as características sensoriais sem causar efeitos fisiológicos negativos (ANDREO et al., 2006).

2.5.1 Compostos fenólicos

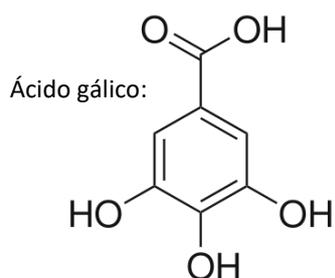
Segundo Nychas (1995), substâncias classificadas como fenol, devem conter ao menos um anel aromático em sua estrutura ligado a no mínimo uma hidroxila. Os demais hidrogênios podem ser substituídos por outros grupos funcionais como carboxilas ou metoxilas, até mesmo por estruturas quaisquer, inclusive as cíclicas não aromáticas. Estas diversidades de combinações possíveis de compostos fenólicos existentes num mesmo alimento são chamados de polifenóis. Segundo Pauli (2010), os compostos fenólicos se originam por meio do metabolismo secundário das plantas. Em sua estrutura apresenta, pelo menos, um anel aromático e uma hidroxila, substituindo um dos hidrogênios que rodeiam o anel como por exemplo o Ácido Gálico, composto fenólico utilizado como padrão nos testes de compostos fenólicos totais (CFT) apresentado na Figura 2.7.

Os compostos desempenham um papel importante no desenvolvimento e na defesa de vegetais, durante o crescimento. Por apresentam notáveis atividades antioxidantes, se tornaram objeto de estudo de alguns pesquisadores, sobretudo, acerca da diversidade de aplicações dos compostos fenólicos (SILVA et al., 2012; SALAS et al., 2013).

A amêndoa de cacau é um dos alimentos que possui maior concentração de polifenóis, possuindo 2 grupos diferentes, os taninos e os flavonoides, conforme observados na Figura 2.8,

dentre os quais os flavonoides são os que mais se destacam no cacau e apresentam uma estrutura em comum de difenilpropano –C6-C3-C6 (PIETTA, 2000; FINE, 2000; HEIM; TAGLIAFERRO; BOBILYA, 2002).

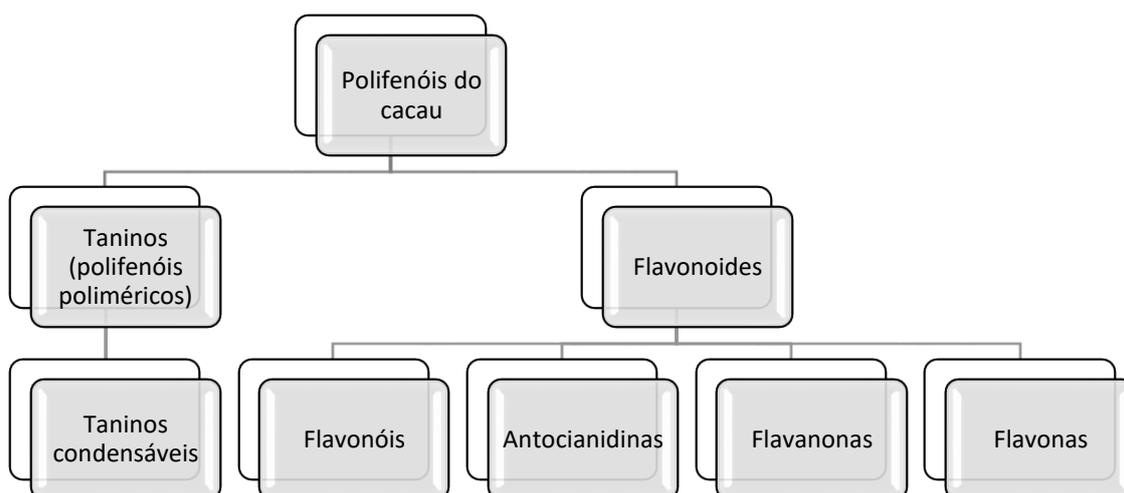
Figura 2.7 – Estrutura molecular do ácido gálico.



Fonte: O autor.

Segundo Siqueira et al. (1991) apenas os vegetais e os microrganismos são capazes de sintetizar compostos fenólicos entre os seres vivos. No cacau, os polifenóis se concentram na parte violeta dos cotilédones das sementes frescas (BRITO, 2000).

Figura 2.8 – Principais polifenóis encontrados nas sementes de cacau.



Fonte: Adaptado de Efraim et al. (2011).

Em pesquisas realizadas por Efraim (2011), há relatos de estudos sobre a capacidade oxidante existentes no cacau, como Sanbongi et al. (1998), que avaliou o efeito in vitro de um

extrato rico em flavonoides obtido a partir de líquido de cacau em solução alcoólica 80%. Os resultados indicaram que não apenas catequinas e epicatequinas apresentaram efeito antioxidante, como também quercetina, quercetina-3-glicosídeo, quercetina-3-arabinosídeo e dideoxiclovamida. Mao et al (2011) demonstraram a elevada capacidade antioxidante in vitro das procianidinas do cacau, tanto na fase de indução, como na fase da peroxidação de lipídios. Os mesmos compostos mostraram-se capazes, ainda, de retardar o ataque de lipídios durante a fase de quebra das reações de pró-oxidação, inibindo totalmente a formação de produtos de degradação. Esses efeitos foram observados mesmo em concentrações submicromoleculares, indicando que as procianidinas do cacau podem atuar como inibidoras de inflamações agudas. Steinberg et al. (2003) apresentou alguns dados coletados a partir de outros estudos que demonstraram que a capacidade antioxidante das procianidinas de cacau e derivados (por porção ingerida), pelo método ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*), foi maior em comparação com outros alimentos conforme visto na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Capacidade antioxidante de alguns alimentos e bebidas

Alimento ou bebida	*ORAC (mmol de equivalente Trolox.100 g ⁻¹)
Líquor de cacau	40
Chocolate amargo	13
Chocolate ao leite	6,7
Maçã	0,2
Vinho tinto	0,7
Infusão de chá (2g de chá . 200 ml ⁻¹ de água)	1,6

Fonte: Adaptado de Efraim, Alves e Jardim (2011).

Por meio dos dados apresentados na Tabela 2.4 é visto a importância do cacau em relação a outros alimentos e também o decaimento dos compostos fenólicos a medida que é beneficiado alguns produtos de cacau, como percebido o chocolate amargo, produto que manteve maior concentração ORAC em relação do chocolate ao leite. Outros fatores que influenciam na concentração de CFT é uma boa condução no manejo na produção do cacau desde a colheita, abertura do fruto, fermentação e secagem para maximizar os compostos fenólicos.

2.6 ANÁLISE E SÍNTESE DE PROCESSOS

A análise e síntese de processos é oriunda da engenharia de processos e surgiu no século 19 durante a época da revolução industrial iniciada na Inglaterra, pois antes disto os produtos fabricados aconteciam em pequena escala. A medida que aumentava a produção, proporcionalmente houve um aumento no desperdício de materiais e aumento dos poluentes e rápida diminuição nas matérias primas. Diante disto, o parlamento britânico determinou, por meio da primeira legislação moderna a respeito da poluição do ar, melhorias no processo surgindo o então chamado Processo Solvay, desenvolvido pelo químico Belga Ernt Solvay, otimizando a produção de uma planta química de carbonato de sódio, posteriormente aplicando-se a outras plantas. Por meio deste processo Sovay surge a Engenharia de Processos que desde o princípio buscava: concepção de um processo integrado, regime de operação, eficiência, seleção e projeto dos equipamentos, avaliação econômica e meio ambiente (PERLINGEIRO, 2005).

O autor Takamatsu (1983) define que a engenharia de sistemas em processos é o campo tecnológico e acadêmico relacionado com metodologias para decisões de Engenharia Química. Tais metodologias serão responsáveis na indicação de como planejar, projetar, operar e controlar qualquer tipo de operação unitária, processo químico e indústria química.

Capítulo 3

METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados a sistematização do processo apresentando desde a obtenção da matéria prima, o fruto do cacau do cultivar CCN 51, até a obtenção das amêndoas de cacau secas passando por seis subsistemas principais.

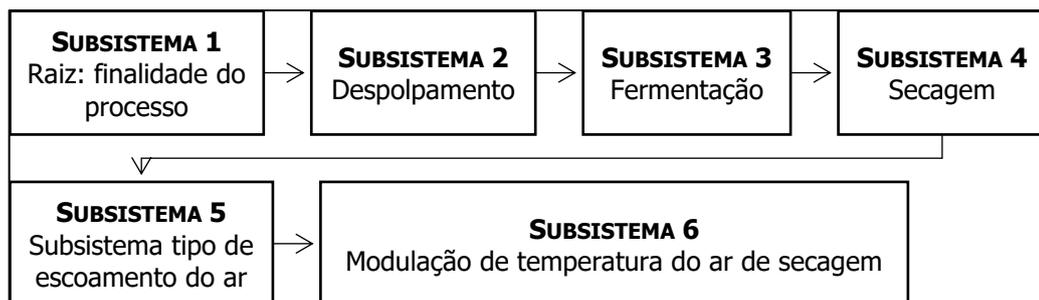
Apresenta-se ainda a elaboração da árvore de estados, a análise experimental, determinação do fluxograma base e dos vizinhos estruturais.

A seguir é analisado os dados de cinética de secagem e análise química das amêndoas secas. Com os resultados obtidos é feita a análise estatística para verificação da significância das variáveis respostas ($x_{bs(final)}$, encolhimento, CFT e EC50) com as variáveis (v e TVT).

3.1 SUBSISTEMAS ENVOLVIDOS

Para a obtenção do produto final na forma de amêndoa seca de cacau, partiu-se o fruto colhido em condições saudáveis. Seis subsistemas principais foram definidos, a saber: (1) raiz do problema, (2) subsistema de despulpamento, (3) subsistema de fermentação, (4) subsistema de secagem, (5) subsistema do tipo de escoamento do ar e (6) subsistema de modulação de temperatura do ar de secagem. A Figura 3.1 mostra a esquematização dos subsistemas.

Figura 3.1 – Subsistemas envolvidos no processamento da amêndoa do cacau

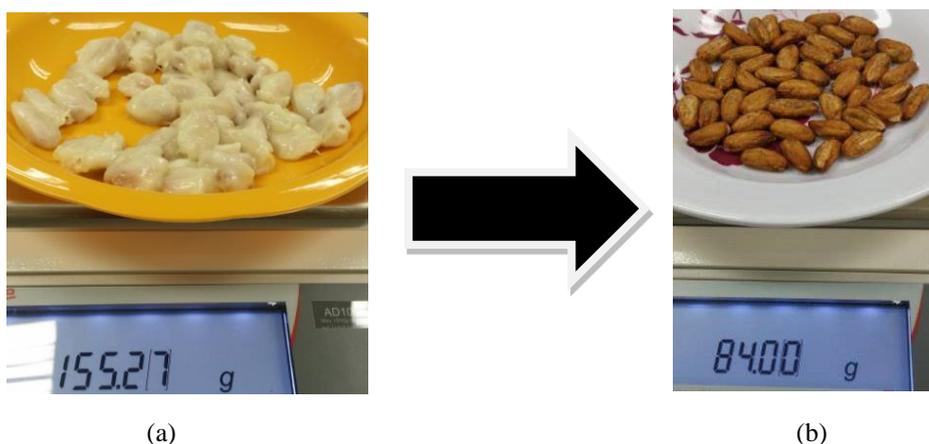


Fonte: O Autor.

3.1.1 Raiz: finalidade do Processo.

Na raiz do problema é indicado os dois extremos do processo, a matéria-prima apresentada na forma de sementes cruas conforme ilustradas na Figura 3.2(a) e o produto final que são as amêndoas secas apresentadas na Figura 3.2(b).

Figura 3.2 – Cacau: (a) Semente crua; (b) Amêndoa seca



Fonte: O autor.

As amostras de amêndoa seca de cacau e o produto de interesse neste trabalho, obtido a partir da semente mole de cacau. Naturalmente, há ainda um longo caminho antes e depois desta restrição adotada, iniciando todo o processo produtivo nas plantações de cacau, no qual se inicia na colheita do fruto de cacau maduro, na variedade escolhida para determinado fim, sem defeitos ou doenças.

3.1.2 Subsistema de Despulpamento

Ao abrir o cacau podem-se tomar dois caminhos, a de remoção total da polpa não havendo a etapa de fermentação. Para assegurar as sementes, devidamente sem polpa e enxutas, são conduzidas a etapa de secagem imediatamente. O outro caminho possível é manter a polpa nas sementes sendo submetidas à etapa de fermentação que pode variar entre três a sete dias, dependendo do cultivar.

3.1.3 Subsistema de Fermentação

A fermentação ocorre efetivamente quando se escolhe em não retirar a polpa do cacau. A fermentação, quando utilizada, ocorrerá de cinco a sete dias para o cultivar escolhido, o CCN 51, conforme sugerido pela CEPLAC. Na Figura 3.3 abaixo apresenta a fermentação ocorrendo em 48 horas depois do início do período inicial.

Figura 3.3 – Semente de cacau fermentando.



Fonte: O autor.

Nesta etapa do processamento do cacau corresponde à perda da polpa e às reações bioquímicas que provocam a morte do embrião, hidrólise de açúcares e proteínas, liberação de enzimas e substratos e difusão de compostos fenólicos que entram em contato com as enzimas (EFRAIM et al. 2010; OETTERER et al. 2006). Assim, a separação da polpa da semente pode ocorrer por um processo não fermentativo, ou seja, um processo físico, como a maceração em água, que ocorre de forma bem mais rápida do que a fermentação ideal superior a cinco dias (NASCIMENTO, 2010).

3.1.4 Subsistema de Secagem

No Brasil é muito comum a secagem solar por meio de barcaças nas fazendas cacaeiras, no entanto existem diversos secadores tanto que utilizam convecção natural bem como convecção forçada (CEPLAC, 2016).

A secagem tradicional por meio de barcaças é bem empregada pois se trata de uma tecnologia barata a ser utilizada, proporcionando uma qualidade significativa nas amêndoas

secas, no entanto é desvantajosa pois demanda cerca de 3 a 6 dias segundo a CEPLAC. Há ainda a desvantagem da disposição de muitos trabalhadores para o manejo bem como o problema do intemperismo, tendo que manter os trabalhadores mais atentos para armazenar corretamente as amêndoas em caso de dias chuvosos ou tempestades.

Em algumas fazendas já existem o método de secagem por meio de estufas solares, cujas vantagens é aumento da temperatura do meio secante, proteção contra as intempéries, redução da mão de obra em relação a secagem em barcaças e terreiros pois facilita o manejo e diminuição da possibilidade de contaminação das amêndoas, no entanto é preciso alguns dias para a secagem adequada bem como a dependência de dias ensolarados para manter uma constância na secagem.

Existe no mercado alguns secadores de convecção forçadas já aplicados para a secagem do cacau como secadores rotativos, secadores a lenha e alguns elétricos, no entanto estes dados são poucos claros para se ter uma estatística do uso destes equipamentos de secagem artificial.

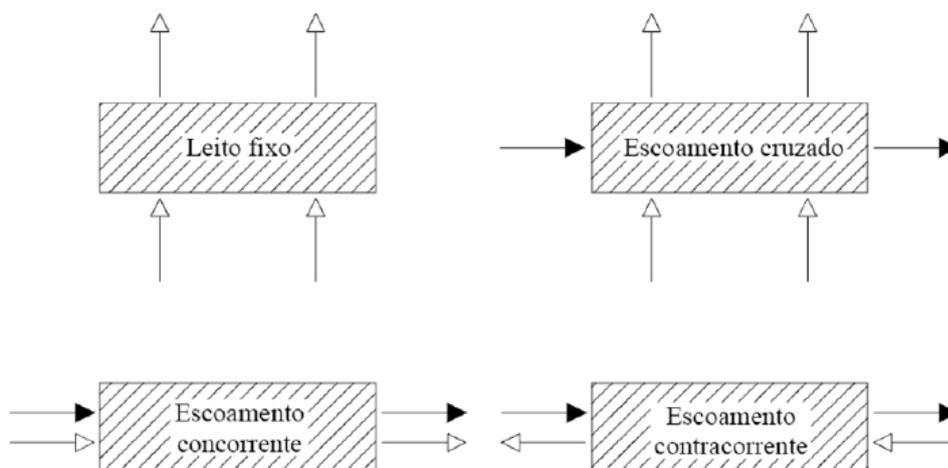
A vantagem de secadores artificiais é a diminuição do tempo de secagem podendo se reduzir a apenas algumas horas, pois há o controle da temperatura bem como o controle da velocidade do ar secante. Há ainda secadores mais específicos que se pode retirar a umidade do ar por meio de resfriamento do ar em seguida o aquecimento do ar, desenvolvendo o processo inverso do ciclo de refrigeração, equipamento este denominado de bomba de calor, conforme estudado por Hii et al. (2013). Apesar das grandes vantagens no controle deste secador, apresenta como desvantagem um grande consumo energético.

Para escolha correta do secador deve ser levado em consideração alguns fatores como tempo de secagem bem como qualidade final das amêndoas que é influenciada pela temperatura. No presente trabalho foi adotado o secador túnel de vento, devido ao seu controle de ajuste de temperatura e velocidade do fluxo de ar.

3.1.5 Subsistema do tipo de escoamento do ar

Os secadores de escoamento contínuo são usualmente classificados de acordo com as direções relativas do escoamento dos grãos (seta cheia) e do ar (seta vazia) como ilustrado na Figura 3.4 contendo o escoamento cruzado, escoamento concorrente e escoamento contracorrente. Nos secadores de escoamento cruzado, o escoamento do ar é perpendicular ao escoamento dos grãos (PARRY, 1985).

Figura 3.4 – Esquema de quatro tipos básicos de secadores convectivos.



Fonte: Adaptado de Sfredo (2002).

Vários tipos de secadores são utilizados para a secagem de grãos. O tipo de secador mais empregado faz uso do escoamento de ar por meio do leito fixo com escoamento cruzado ou paralelo para convecção forçada. Os secadores convectivos são classificados em duas categorias: secadores de batelada e secadores contínuos. O método de secagem utilizado é do tipo batelada, pois a quantidade de cacau a ser processada é pequena e para simular uma situação real em fazendas de cacau em que já se usam secadores convectivos que são em geral do tipo batelada.

Não há relatos na literatura de uso de secadores do tipo contínuo para a secagem de amêndoas de cacau. No presente trabalho foi utilizado o tipo leito fixo com escoamento paralelo.

3.1.6 Subsistema da Modulação de Temperatura do ar de secagem

Este subsistema se refere ao controle de temperatura em secadores, podendo a temperatura ser sem regulação nenhuma, que é o caso da secagem solar ou em estufas solares, estufas aquecidas a lenha entre outras. A temperatura quando possível ser regulada pode haver três tipos de procedimentos, corrida a temperatura fixa, elevação controlada da temperatura durante a secagem SU (*step up*) ou a diminuição da temperatura de forma controlada durante a secagem SD (*step down*).

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para se manter um padrão optou-se de escolher, entre os frutos existente de cacau, o cultivar CCN 51, fornecidos exclusivamente pela Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC). A escolha deste fruto foi sugerida pela CEPLAC por se tratar de um cultivar resistente. De acordo com Alexandre (2015), no seu trabalho intitulado “caracterização de frutos de clones de cacaueiros na região litorânea de São Mateus, ES” concluiu que o cultivar CCN 10 e CCN 51 sobressaiam em relação aos demais, confirmando a escolha do referido cultivar. Os frutos foram conduzidos imediatamente para experimentos após a colheita.

3.2.1 Preparo das amostras para secagem

Após recepção dos frutos, foi feita uma triagem descartando os frutos defeituosos e sem a maturação completa de forma visual. A seguir foram deixados descansando três dias para que completasse a concentração dos açúcares e outros compostos que são importantes para a fermentação (CEPLAC, 2011). Após o período de descanso, cerca cinco a seis frutos selecionados foram partidos separando apenas as sementes com aspecto sadio, com polpa, submetidas imediatamente à fermentação.

- Fermentação

Das formas existentes de fermentação foi escolhida a tradicional, sem adição de produtos químicos ou agentes biológicos para se aproximar das condições que ocorrem nas fazendas.

Acomodou-se as sementes previamente selecionadas em um recipiente perfurado, a seguir a tampou para evitar a entrada de insetos e deixou descansando por quarenta e oito horas (48 h) para que ocorresse a fermentação alcóolica. É nesta fase ainda que ocorre a morte do embrião. Após este período, realizou-se a movimentação da massa de cacau de modo que as amêndoas da parte superior fiquem na parte inferior. Após esta primeira movimentação deixou o cacau descansar por vinte e quatro horas (24 h) iniciando a fermentação acética. Repetiu-se o mesmo procedimento diariamente até completar 5 dias de fermentação ao todo. As amêndoas já fermentadas foram conduzidas para o armazenamento em pacotes contendo 44 (quarenta e quatro) amêndoas cada em congelador da geladeira disponível no laboratório da UFES a temperatura em torno de -10 °C.

Cada evento na qual se fermentavam as sementes de cacau eram registradas nos pacotes contendo as amêndoas fermentadas por número de lote do dia que se concluiu a fermentação, para fins de controle de qualidade.

3.2.2 Equipamentos utilizados no processo de secagem do cacau

Para realização dos experimentos de secagem, utilizou-se um secador do tipo túnel de vento, modelo MD018, da empresa ECO educacional. O secador possui os seguintes acessórios: um sistema de medida para as temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido (conjunto psicrométrico), um sistema de aferição de massa hidrostático, um termômetro para medir a temperatura do ar secante na saída do equipamento, localizado um pouco antes das amostras, na parte superior do túnel, além de um regulador da velocidade do giro das pás do soprador conforme a Figura 3.5.

Figura 3.5 – Secador Túnel de Vento



Fonte: O autor.

O conjunto do túnel de vento também é composto de uma balança eletrônica semianalítica MARTE modelo AD1000 com capacidade de 1010 g, precisão de 0,01 g, com microprocessador, tara subtrativa em toda a escala. Esta balança se liga a um microcomputador por meio da saída serial RS232 para importação de dados para o *software* Excel.

Utilizou-se ainda um Termo-anemômetro digital portátil TAD 500 Instrutherm para medição de temperatura cuja escala varia de 0 a 60 °C com resolução de 0,1 °C, e velocidade de deslocamento do ar cuja escala varia de 0,3 a 45,0 m.s⁻¹ com resolução de 0,1 m.s⁻¹.

Para medição das temperaturas de bulbo seco, foi empregado um Termo Higrômetro Digital Portátil Minipa Modelo MTH-1380 cuja escala varia de -20 a 60 °C com resolução de 0,1 °C. A temperatura do ar secante, após a passagem pelas amostras no interior do túnel, foi medida por meio de um termopar tipo K de escala variando de -200 a 1370 °C, com resolução de 1 °C. Já a umidade relativa de escala de 0,0 a 100,0% com resolução de 0,1% conforme manual do fabricante. Além do uso do termo higrômetro digital, foram feitas leituras de temperatura do ar de secagem, por meio de um termopar, cujos dados eram registrados no painel de controle do túnel de vento (Figura 3.6).

Figura 3.6 – Termo Higrômetro digital e painel de controle do túnel de vento.

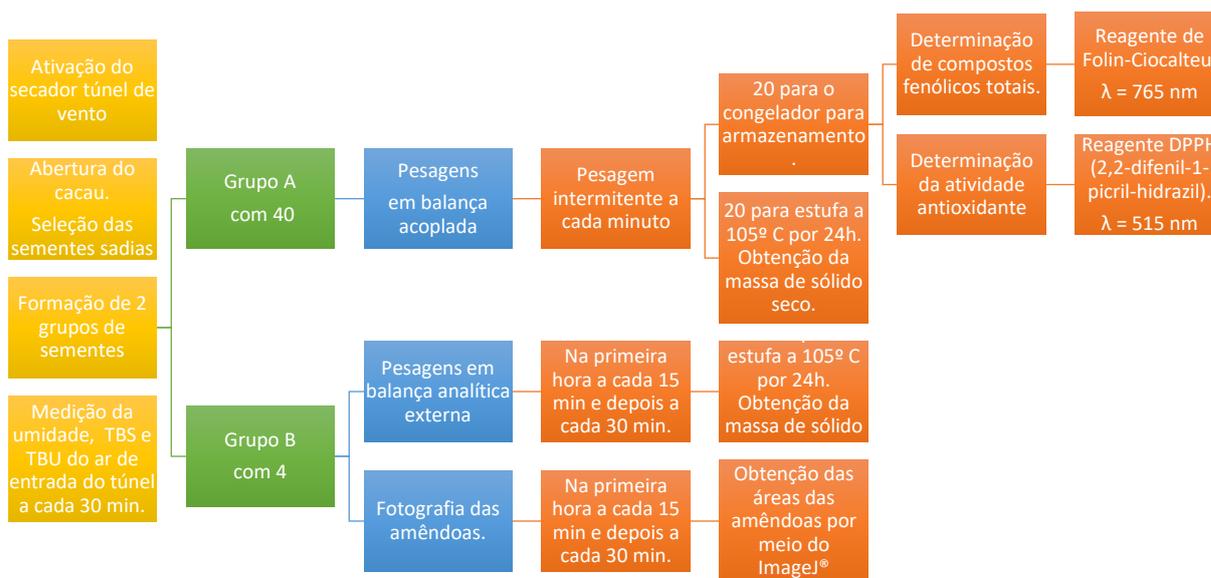


Fonte: O autor.

3.2.3 Procedimento experimental

Na Figura 3.7 apresenta o fluxograma que sintetiza as etapas dos experimentos realizados com amêndoa do cacau CCN 51.

Figura 3.7 – Síntese dos processos de secagem e análise química de amêndoa de cacau.



Fonte: O autor.

Após o preparo das amostras para secagem e definir os equipamentos a serem utilizados no processo de secagem do cacau inicia-se o processo de secagem e uma vez concluída as amêndoas secas são armazenadas e posteriormente conduzidas a determinação de compostos fenólicos e da atividade antioxidante.

Primeiramente retira-se um pacote no congelador da geladeira contendo 44 amêndoas previamente fermentadas e selecionadas na etapa anterior mantidas a temperatura de -10°C e o colocava-se sobre a bancada de mármore da pia para o descongelamento. No secador túnel de vento ajustava-se a temperatura desejada bem como a velocidade do ar no painel de controle com valores previamente definidos. Por meio do aparelho Termo-anemômetro aferia a velocidade do ar na saída do túnel em metros por segundo ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) com o ar em aquecimento.

As sementes foram separadas em dois grupos: o grupo “A” contendo 40 amêndoas e o grupo “B” com 4. O grupo “A” foi selecionado para realização da cinética de secagem e, posteriormente, as análises químicas. O grupo “B” foi utilizado para investigar o encolhimento, por meio da aquisição de imagens digitais.

Com o sistema todo operante e uma vez atingida a temperatura ajustada, as sementes do grupo “A” eram acomodadas em camada única na bandeja circular conforme a Figura 3.8. A seguir acoplava-se a bandeja circular carregada no interior do túnel na haste fixada na parte inferior da balança. Desta forma iniciava-se o registro dos valores de massa intermitentemente na planilha do Excel em que os dados eram importados a cada 10 minutos.

Em uma placa metálica se introduzia as 4 sementes do grupo “B” no interior do túnel conforme visto na Figura 3.9. Na primeira hora eram retiradas a cada 15 minutos para aferição de massa na balança analítica e fotografadas, após decorrido uma hora, eram retiradas para o mesmo procedimento a cada meia hora (30 min).

Figura 3.8 – Bandeja circular com o Grupo A



Fonte: O autor.

O tipo de escoamento no interior do túnel é paralelo à superfície da monocamada dos grupos “A” e “B”. Após a colocação do grupo “B” no interior do túnel, era aferido a temperatura de bulbo seco e bulbo úmido no painel de controle do túnel, a temperatura do ar de saída logo que perpassa nas amêndoas do grupo “A” no interior do túnel por meio do aparelho termo higrômetro digital utilizando um termopar do tipo K já fixado e posicionado na saída com as sementes. Com este mesmo aparelho se media a umidade relativa (RU%) do ar que saía no sistema de conjunto psicrométrico na parte inferior da bancada do túnel de vento.

Figura 3.9 – Placa metálica com o Grupo B

Fonte: O autor.

Os experimentos de secagem foram realizados segundo uma sequência experimental seguindo um planejamento de experimentos fatorial em 3 níveis, conforme a Tabela 3.2, investigando-se duas variáveis: a velocidade do ar de secagem variando de 1,0 a 3,0 m.s⁻¹ e a temperatura modulada em esquemas do tipo *step down* (decaimento da temperatura), *step up* (elevação da temperatura) ou temperatura fixa.

No *step down*, as variações de temperatura decresceram numa taxa de 2 °C/h iniciando a secagem a 80 °C, enquanto que no *step up* as variações aumentaram numa taxa de 2 °C/h iniciando a secagem a 60 °C. A temperatura fixa foi de 70° C, por se tratar de um valor intermediário entre as das modulações apresentadas. Os experimentos foram feitos em duplicata.

As variáveis utilizadas nos experimentos foram codificadas em três níveis (-1, 0 e +1) conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Velocidade (m/s)	1	2	3
Taxa de variação Temperatura (°C/h)	-2	0	+2

Fonte: O autor.

Tabela 3.2 – Sequência experimental.

Ensaio	Velocidade (m/s)	Taxa de Variação Temperatura (°C/h)	Velocidade codificada	TVT codificada	Modulação de Temperatura	Temperatura Inicial (°C)
1	1	-2	-1	-1	<i>step down</i>	80
2	2	-2	0	-1	<i>step down</i>	80
3	3	-2	+1	-1	<i>step down</i>	80
4	1	0	-1	0	fixa	70
5	2	0	0	0	fixa	70
6	3	0	+1	0	fixa	70
7	1	+2	-1	+1	<i>step up</i>	60
8	2	+2	0	+1	<i>step up</i>	60
9	3	+2	+1	+1	<i>step up</i>	60

Fonte: O autor.

A secagem se estendia até que atingisse uma tolerância adotada pelo autor que era uma razão da variação de massa menor que 1% em relação massa de um intervalo a meia hora atrás com o tempo expresso em minutos, conforme a Equação (3.1), pois entende-se que ao atingir esta tolerância, a umidade em base seca se encontrará em torno de 6 a 8%. Desta forma, cada experimento era finalizado em tempos diferentes.

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_{t-30}}{m_{t-30}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Uma vez encerrada a secagem, retirava-se as amêndoas no interior do túnel, pesava-se as amêndoas dos dois grupos estudados em balança analítica externa ao túnel. Todas as amêndoas do grupo “B” e a metade das amêndoas do grupo “A”, previamente com a massa aferida, eram conduzidas a estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, por 24h (Lees, 1980) para determinação da umidade existente no fim da secagem, obtendo a massa de sólido seco (m_{ss}). A outra metade das amêndoas do grupo “A” eram submetidas a aferição de massa e armazenadas no congelador da geladeira para a etapa futura de análise química.

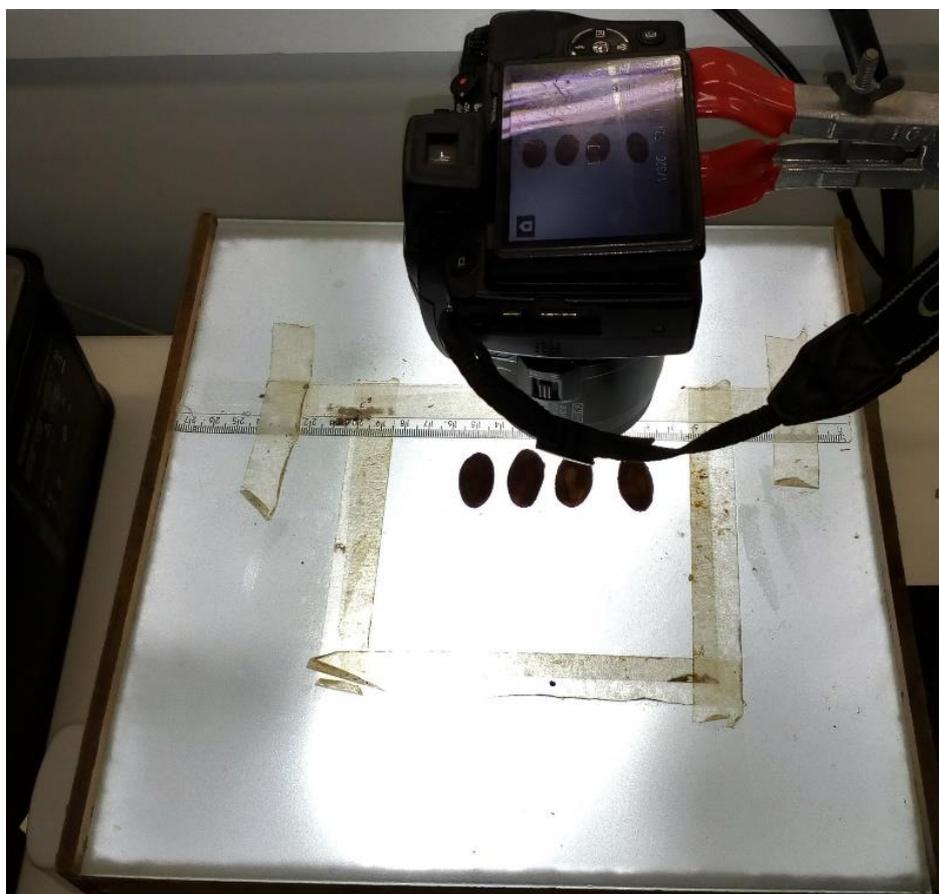
Durante a secagem das amêndoas foram coletados dados de massa das 40 amêndoas, medidas de temperaturas antes (T_g^E) e após (T_g^S) a passagem de ar aquecido nas amêndoas, temperaturas T_{bu} e T_{bs} do ar antes do aquecimento após a passagem pelo soprador e umidade relativa ($RU\%$) e também as 4 amêndoas secas eram fotografadas e sua massa aferida em balança analítica periodicamente. Com estes dados coletados foram feitas análises de encolhimento, cinética de secagem e eficiência energética.

3.2.4 Encolhimento

Desde o início da etapa de secagem, retirava-se as amêndoas do grupo B do interior do túnel de vento, de modo que se mantivessem a mesma ordem das 4 amêndoas nos respectivos lugares. A cada 30 minutos foram medidas as massas das amêndoas em balança analítica e posteriormente eram conduzidas a uma plataforma dotada de uma régua de escala em centímetros e iluminação no fundo e as fotografias foram obtidas por meio de uma câmera fotográfica digital fixada em um suporte específico mantendo a mesma altura, conforme visto na Figura 3.10. Uma vez obtidas as fotografias, foi utilizado o software freeware *imageJ*® para analisar as imagens individualmente, obtendo-se os valores de área em centímetro quadrado (cm^2) que foi diminuindo ao passo que prosseguia a secagem conforme é apresentado nas janelas do *software* ImageJ® rodando na Figura 3.11.

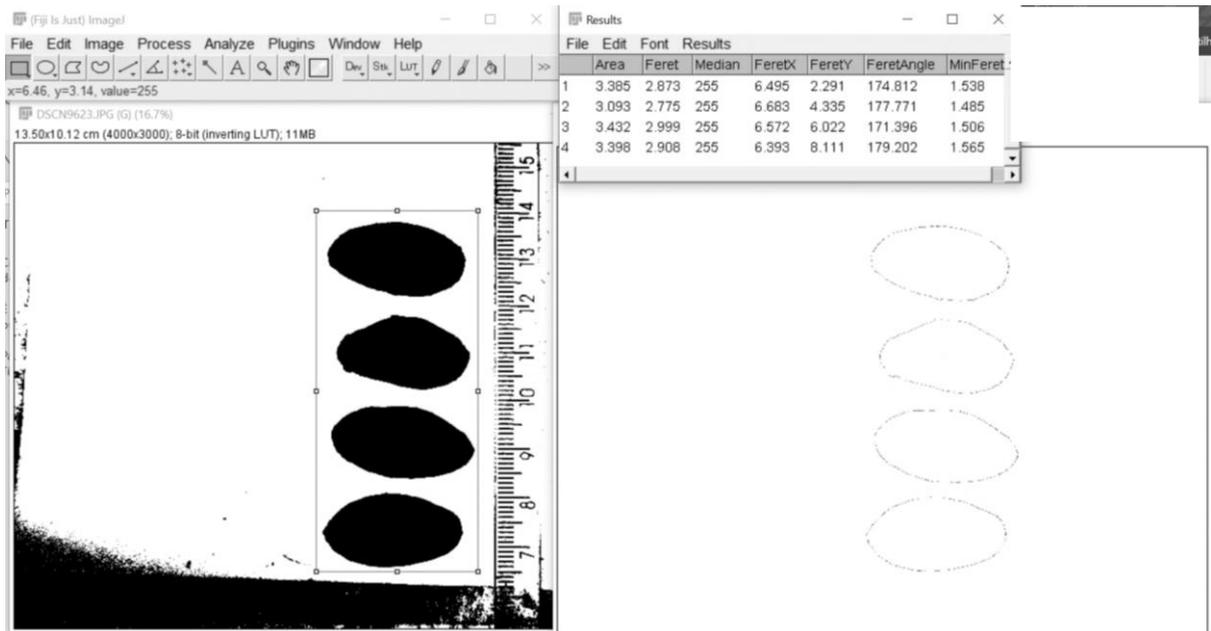
Calculou-se a área média das 4 amêndoas representando uma única amêndoa, expressando a área unitária média em metro quadrado (m^2) acompanhada com o desvio padrão.

Figura 3.10 – Aparatos de obtenção de imagens das amêndoas de cacau.



Fonte: O autor.

Figura 3.11 – Aquisição de imagens no ImageJ®.



Fonte: O autor.

O encolhimento foi calculado de forma bidimensional apenas, utilizando a razão da diferença das áreas no início ao fim do processo de secagem pela área inicial das amêndoas, conforme a Equação (3.3).

$$\Delta A(\%) = \frac{A_f - A_i}{A_i} \times 100\% \quad (3.2)$$

3.2.5 Cinética de secagem

Com os dados da cinética de secagem obtidos experimentalmente, determinou a densidade do fluxo de massa (N_w) por meio da Equação (2.5) e também a razão de umidade (RU) por meio da equação (2.11), ajustou-se os dados de RU versus o tempo para se obter a constante de secagem K com os modelos apresentados nas Equações (2.6) de Lewis e (2.7) de Brooker, pois são as únicas que são possíveis linearizar por meio do uso do logaritmo natural, simplificando a tarefa da busca dos coeficientes A, B e C.

Nas Equações (2.6) e (2.7) aplicou-se o logaritmo natural (ln) e evidenciou-se o K na Equação de Lewis e o ln(RU) na equação de Brooker, chegando às Equações (3.3) e (3.4).

Selecionou os dados que compreende a taxa de secagem constante de secagem e por meio de regressão linear ajustou o gráfico $\ln(RU)$ versus o tempo e com a equação da reta comparou-a com a equação (3.4) adquirindo assim o K de Brooker (K_B).

Tabela 3.3 – Equações de cinética de secagem modificadas.

Referência	Equação
Lewis (1921)	$K_L = -\frac{\ln(RU)}{t}$
Brooker et al. (1974)	$\ln(RU) = -K_B \cdot t + \ln(C)$

Fonte: O autor.

Com os dados de $\ln(RU)$ e tempo utilizada na Equação (3.4), aplicou-os na equação (3.3) determinar a constante de secagem K de Lewis (K_L).

3.2.6 Eficiência energética

Das diversas formas de se obter a eficiência energética, utilizou-se para a secagem das amêndoas de cacau a Equação (3.12) em que é obtido a eficiência de secagem (η_S) que pode ser definida pela razão a energia gasta para evaporar a água presente no material a ser seco pela diferença entre a energia de entrada e saída em relação a localização da amostra no interior do secador.

$$\eta_S = \frac{m_{SS} \cdot \frac{dX}{dt} \cdot \Delta H_V}{\dot{m}_g \cdot (Cp_g^E \cdot T_g^E - Cp_g^S \cdot T_g^S)} \cdot 100 \quad (3.5)$$

em que:

→ m_{SS} é a massa de sólido seco referente às 40 amêndoas no túnel de vento [kg].

→ $\frac{dx}{dt}$ é a taxa de variação da umidade na base seca com o tempo em [s^{-1}].

→ ΔH_V é entalpia de vaporização da água em função da temperatura de saída do túnel de vento, encontradas em tabela termodinâmica do Moran & Shapiro (2009), medida em [kJ/kg].

→ \dot{m}_g é o fluxo de massa ou vazão mássica do ar de secagem que flui no interior do túnel de vento medidos em [kg/s].

→ Cp_g^E e Cp_g^S são as capacidades caloríficas do ar de entrada e saída respectivamente e são obtidos por meio da Equação (3.6) medidos em [kJ/kg.K].

→ T_g^E e T_g^S são respectivamente as temperaturas do fluxo de ar de entrada e saída em relação as amostras em [K].

Na Equação (3.6) é calculado a capacidade térmica do ar em função da temperatura em Kelvin da entrada e saída do fluxo de ar.

$$C_p = 1,05 - 0,365 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right) + 0,85 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 - 0,39 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad (3.6)$$

Na Equação (3.7) é calculada a vazão mássica do ar aquecido que atinge as amêndoas. Esta equação é em função da massa específica do ar em função da temperatura, da velocidade do fluxo de ar e da área atingida das amêndoas. Todas as medidas no SI.

$$\dot{m}_g = \rho_{ar} \cdot v \cdot A \quad (3.7)$$

Após a obtenção dos valores de eficiência energética em cada intervalo de tempo de 10 minutos, utilizou-se valor máximo em comparação da média aritmética obtido em cada experimento para estimar quais experimentos obtiveram melhores eficiências de secagem.

3.2.7 Análise química das amêndoas secas

Após a etapa de secagem e armazenamento das sementes mantidas congeladas, retirou-se as amostras escolhidas do dia do congelador. De cada amostra, escolheu-se cerca de 4 amêndoas que foram descascadas e fragmentadas por meio de um gral e pistilo até estarem numa boa granulometria para aumentar a área de contato ao máximo e retirou-se resíduos da testa, película que envolve o *nibs* do cacau, e outros.

Após moagem, adicionou-se em cada amostra já fragmentada 25 ml de n-Hexano PA a 4,000 gramas de cacau moído e misturou vigorosamente por meio de um bastão de vidro para a remoção lipídica e deixou decantar por meia hora. Em seguida retirou-se a solução por meio de uma pipeta descartável deixando apenas a massa de cacau. Verteu-se mais 25 ml de n-hexano para a continuidade da extração lipídica, repetiu o mesmo procedimento deixando a massa de

cacau depositada ao fundo do béquer e utilizou-se os 5 ml restante para carrear a mistura para a filtração a vácuo equipado com um Funil de Büchner, revestido com um papel de filtro, sobre um frasco Erlenmeyer e na saída do frasco foi ligado uma mangueira que conduzia a uma bomba a vácuo para acelerar o processo de filtração retirando o solvente.

Após a extração da gordura do cacau, dentro de dois tubos de centrífuga, adicionou-se 100 mg da massa do cacau seca, reservada sobre o filtro de papel, em cada tubo. Preparou-se uma solução de propanona (70% v.v.) e adicionou-se 5 ml desta solução em cada tubo e após ter fechado os tubos foram agitados por 20 minutos em meio a um banho de gelo para manter a mistura a temperatura próxima a 0 °C para melhorar a eficiência da extração dos compostos antioxidantes para a acetona. A seguir os tubos foram conduzidos a centrifuga por mais 20 minutos. Após centrifugados, armazenou-se o sobrenadante dos dois tubos em dois vidros âmbar, vedando a tampa com fita do tipo veda rosca e conduziu os extratos ao congelador.

Posteriormente estes extratos foram conduzidos às análises de determinação de compostos fenólicos totais e determinação de atividade antioxidante, todos em triplicata.

- Determinação de compostos fenólicos totais

Para a determinação de compostos fenólicos totais (CFT) das amêndoas secas do cacau, foi utilizado o reagente de Folin-Ciocalteu, empregando o método de Singleton e Rossi (1965), com algumas adaptações. O comprimento de onda utilizado foi de 765 nm e foi utilizado como referência o ácido gálico, diluído o soluto em água destilada, nas concentrações na faixa de 60 até 300 mg/l, variando-se a concentração em 60 mg/l.

Para ser feita a curva de calibração utilizando o ácido gálico com o reagente de Folin-Ciocalteu preparou-se 5 tubos de ensaio previamente revestidos com papel alumínio e em cada tubo, com auxílio de uma micropipeta, adicionou-se 100 µl de cada solução de ácido gálico, 6 ml de água destilada, 500 µl com reagente de Folin-Ciocalteu e agitou-se manualmente a solução por 2 minutos. A seguir adicionou-se 1,5 ml de Na₂CO₃ (15 %) em massa e completou-se com 1,9 ml de água destilada. Logo a seguir revestiu a parte superior dos cinco tubos de ensaio com papel alumínio de modo que impedisse a entrada de luz no interior do tubo e conduziu-os para a mesa agitadora por 2 horas.

Após o término da agitação leu-se a absorvância do conteúdo dos 5 tubos no espectrofotômetro a um comprimento de onda a 765 nm utilizando como branco uma solução contendo 8 ml de água destilada com 1,5 ml de Na₂CO₃ (15%), em seguida elaborou-se com os

dados obtidos uma curva de calibração da Concentração de ácido gálico x Absorbância gerando a Equação (3.8).

$$Y_{AG} = a \cdot X_{AG} + b \quad (3.8)$$

Retirou-se o extrato já reservado do congelador em vidro âmbar e levou-o para bancada de experimentos, a determinação dos CFT foram feitas em triplicata, então foram preparados 3 tubos de ensaio previamente revestidos com papel alumínio e com auxílio de uma micropipeta em cada tubo lançou-se 50 µl de extrato reservado, 100 µl com reagente de Folin-Ciocalteu, 3 ml de água destilada, 300 µl da solução de Na₂CO₃ (15%) e completou o volume com 1,55 ml com água destilada. Logo a seguir, revestiu a parte superior dos três tubos de ensaio com papel alumínio e conduziu os tubos para a mesa agitadora por 2 horas.

Findada a agitação, foi feito a leitura do conteúdo dos tubos no espectrofotômetro a um comprimento de onda a 765 nm utilizando como branco uma solução contendo 4,7 ml de água destilada com 300 µl da solução de carbonado de sódio a 15 %.

Com os dados adquiridos, comparou-se com os da curva de calibração do AG, conforme a Equação (3.8) acima, substituindo o valor da absorbância média adquiridas das amostras em triplicata no Y_{AG} e tento como resultado o X_{AG} em miligrama EAG por litro (mg EAG/l).

Posteriormente o resultado foi convertido, sabendo que a solução do extrato possui concentração de 20 g Cacau/l, dividiu-se $X_{AG}/20$ e posteriormente multiplicando-se o resultado por 0,1, sendo o resultado final expressado em miligramas equivalentes de ácido gálico por 100 miligrama de extrato de cacau desengordurado (mg EAG / 100 mg cacau).

- Determinação de atividade antioxidante

A determinação de atividade antioxidante foi realizada por meio do reagente DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil). De acordo com Rufino et al. (2007) este método colorimétrico mede a concentração por meio da concentração do DPPH, um radical estável inicialmente violeta, se reduz com os antioxidantes da amostra tornando amarelo. Para o preparo da solução de DPPH foi dissolvido 6,0 mg do DPPH ao álcool metílico em um béquer, transferindo o conteúdo a um balão volumétrico de fundo chato de capacidade de 250 ml e foi feita a lavagem do béquer com o metanol até que se garantisse que todo o DPPH foi dissolvido, completando, logo após, o balão volumétrico até a marca de 250 ml.

Após o preparo da solução, imediatamente revestiu-se o balão com papel alumínio, pois esta solução se degrada na presença da luz. Utilizou-se o comprimento de onda de 515 nm e para a curva de calibração foram preparadas soluções de 25 ml de DPPH com metanol nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 μM de DPPH.

Como branco foi utilizado álcool metílico. Com os dados das leituras das absorvâncias foi traçada uma curva de Concentração de DPPH (μM) x Absorvância dela obtida a equação da curva conforme observado na Equação (3.9).

$$Y_{DPPH} = a.X_{DPPH} + b \quad (3.9)$$

No vidro âmbar contendo o extrato do cacau devidamente identificado, utilizou-se 5 balões volumétricos de capacidade de 25 ml e adicionou respectivamente 100, 200, 300, 400 e 500 μl de extrato e completou o volume com metanol. Preparou-se 16 tubos de ensaio revestindo-os com papel alumínio.

De cada diluição retirou-se 100 μl de cada balão e adicionou-se esta quantidade nos tubos, uma vez sendo realizada em triplicata foram usados 15 tubos. Como controle foi preparado uma solução de 100 μl de metanol com 3,9 ml de DPPH e vertida para o 16º tubo. Todos os tubos foram lacrados com papel alumínio e conduzido para a mesa agitadora por meia hora e logo após conduzidos para as leituras de absorvância no espectrofotômetro a 515 nm de comprimento de onda.

Com os dados obtidos, foi gerada a curva de concentração da amostra expressa em ml de extrato de cacau / litro de solução de DPPH [ml/l] x Absorvância conforme observado na Equação (3.10).

$$Y_{extrato} = c.X_{extrato} + d \quad (3.10)$$

Foi substituído nas Equações (3.9) e (3.10) em Y o valor da metade da absorvância de controle em que $Y_{DPPH} = Y_{extrato} = A_{controle}/2$ para a obtenção do X_{DPPH} e $X_{extrato}$ respectivamente.

O X_{DPPH} , inicialmente expresso em μM , multiplicou-se pela massa molecular do DPPH ($394,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e dividido por um milhão, sendo expresso em $[\text{g DPPH/l}]$.

Por meio da Equação (3.11) foi obtido o valor do EC(50) em $[\text{ml/g DPPH}]$, que representa a concentração para reduzir em 50 % a quantidade de DPPH inicial da amostra.

$$EC50 = \frac{X_{DPPH}}{X_{extrato}} \quad (3.11)$$

Posteriormente multiplicou-se o resultado pela concentração do extrato com cacau (0,02 g/ml) gerando um resultado expresso em grama de cacau por grama de DPPH $[\text{g Cacau/g DPPH}]$.

Outra forma de evidenciar a atividade antioxidante é por meio da porcentagem de DPPH que foi reduzido pela amostra AA(%) conforme é calculado pela Equação (3.12).

$$AA(\%) = \frac{A_{controle} - A_{amostra}}{A_{controle}} \times 100\% \quad (3.12)$$

Com os valores obtidos é feito a média aritmética para cada uma das 5 diluições realizadas em triplicata.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado a árvore de estados desenvolvida, cada subsistema envolvido delineando as possibilidades para as etapas para o beneficiamento das sementes de cacau, resultados dos experimentos da secagem em secador túnel de vento e análise dos compostos fenólicos e atividade antioxidante.

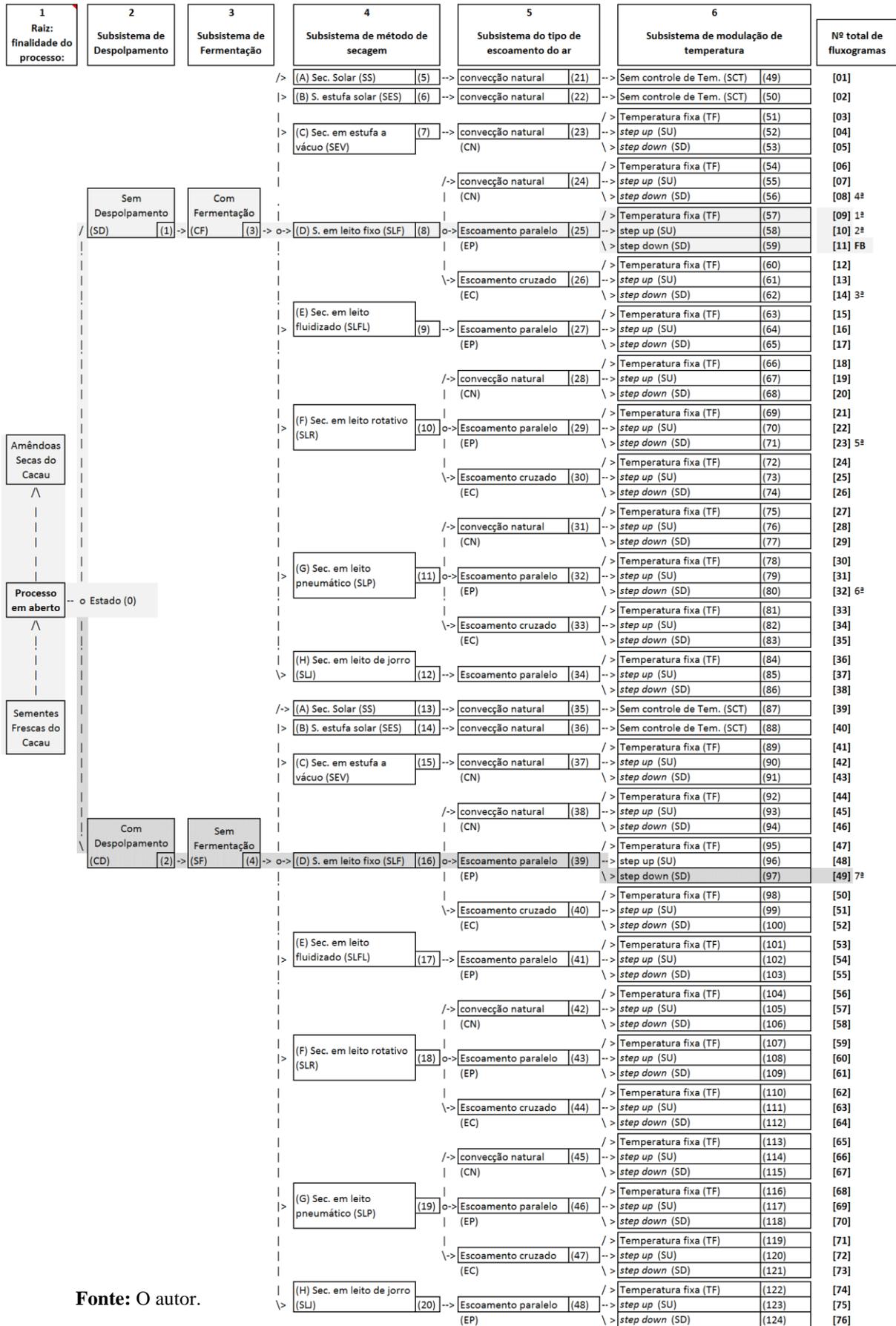
Cada remessa de cacau recebida, apesar de ser do mesmo cultivar, era visto uma diferença no aspecto visual entre as sementes, desde a geometria, tamanho e coloração, problema este sendo oriundo de diversos fatores, tais como:

- a) Falta de maturação completa;
- b) Estiagem prolongada durante o período de maturação do fruto na árvore;
- c) Composição diferente do solo em que o cacauzeiro está plantado, apesar de estarem na mesma área de cultivo, e
- d) Adubação em doses diferentes.

4.1 A ÁRVORE DE ESTADOS

Por meio da revisão bibliográfica, foram verificadas todas as rotas e etapas possíveis para a obtenção das amêndoas secas de cacau sendo possível estruturar uma árvore de estados. A partir da enumeração de equipamentos para cada subproblema, determinaram-se os fluxogramas plausíveis para a obtenção do produto final. Na etapa de análise, cada fluxograma foi avaliado para fins de comparação com os demais. A análise começou pela identificação dos equipamentos e da estrutura do fluxograma. Prosseguindo com a previsão e a avaliação do seu desempenho atribuindo-lhe um índice de mérito, que serve de critério de comparação. Pela aplicação das regras heurísticas, estruturou-se a árvore de estados sendo constituída de sete subsistemas e 76 fluxogramas conforme vistos na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Árvore de estados completa

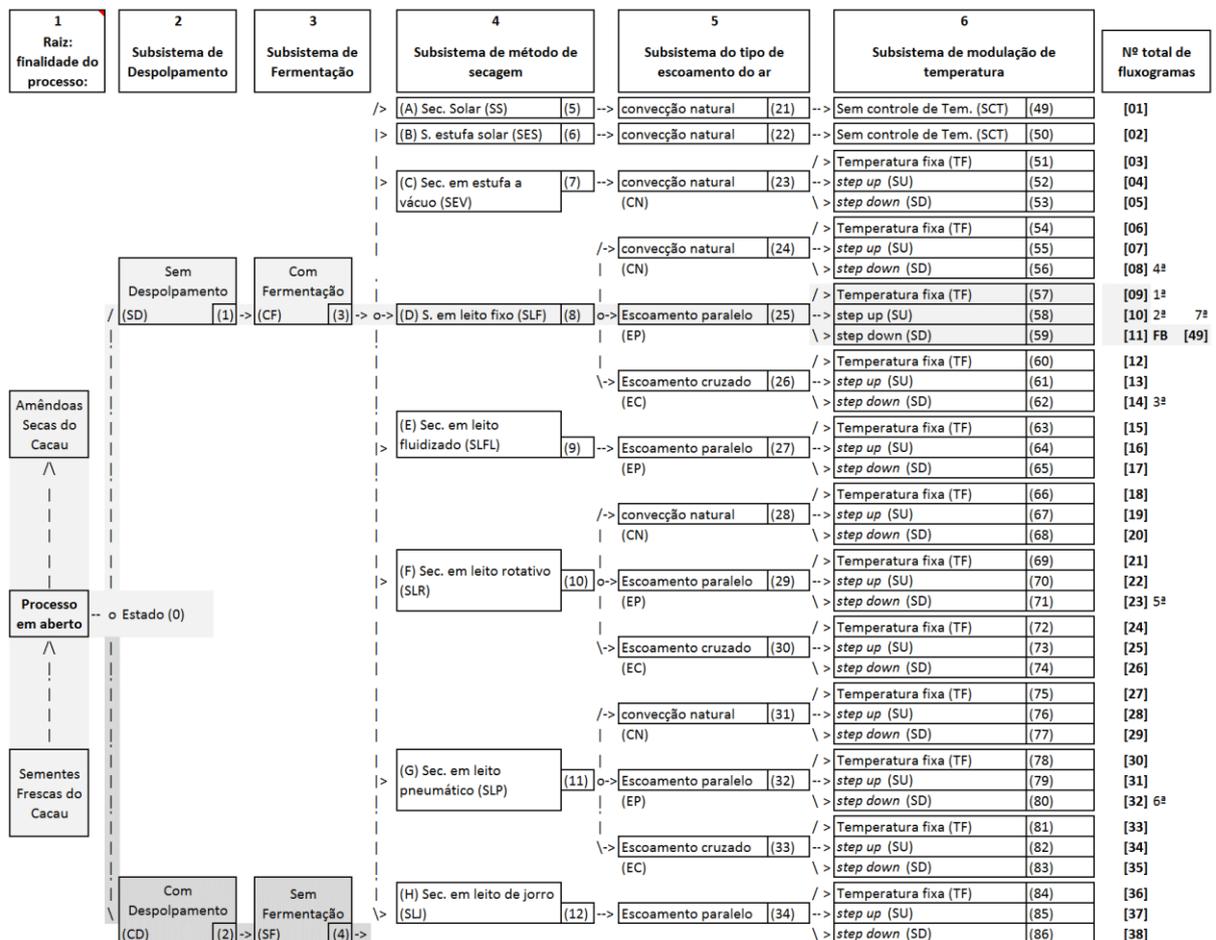


Fonte: O autor.

Nem todas as possibilidades apresentadas na árvore de estados se aplica para a secagem das amêndoas do cacau, pois objetiva-se mantê-las íntegras e com o mínimo de perdas de compostos fenólicos.

Abaixo, na Figura 4.2 encontra-se a árvore de estado reduzida, pois no subsistema 3 se escolher a rota com ou sem fermentação, os subsistemas subsequentes se repetem para ambos.

Figura 4.2 – Árvore de estados reduzida para rota com fermentação.



Fonte: O autor.

4.2 REGRAS HEURÍSTICAS E FLUXOGRAMA BASE

As regras heurísticas consistem na reunião de regras práticas, baseadas na experiência acumulada em projetos e na bibliografia científica sobre o assunto. Aplica-se em cada estado,

a partir da raiz, a regra heurística que se mostra mais apropriada nas situações em vigor naquele estado, resultando no estado seguinte. Desta forma, a busca heurística resulta em apenas um fluxograma a analisar. A solução obtida não é necessariamente a ótima, mas, dependendo da qualidade das regras utilizadas, ela pode estar próxima da ótima (Perlingeiro, 2005).

Os métodos baseados nas regras heurísticas proporcionam um meio rápido, fácil e simples de seleção. Entretanto, pode ocorrer durante a aplicação do método, contradição entre as decisões tomadas. Deve-se, portanto, optar pela decisão que parecer mais conveniente, tendo como base os princípios teóricos. A aplicação dessa prática, utilizando somente uma regra heurística, leva a resultados muito distantes da solução ótima. Por isso, é sugerido que se faça uso do método ordenado, que emprega uma sequência hierárquica pré-definida para a síntese do processo global (Carvalho, 1995).

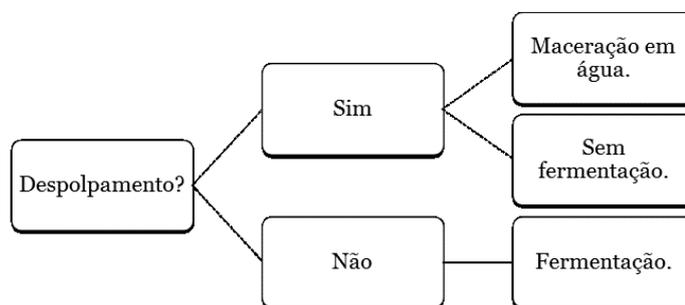
Foram criadas regras heurísticas para cada um dos subsistemas envolvidos.

Estas regras foram criadas para aperfeiçoar a árvore de estado; aperfeiçoar as regras heurísticas; encontrar o ramo promissor; encontrar os vizinhos; buscar o fluxograma promissor.

4.2.1 Subsistema de despulpamento

1ª Regra: se deseja preservar ao máximo os polifenóis, aplique a maceração com água e posteriormente não haverá a etapa de fermentação, senão conduza a etapa de fermentação, conforme a Figura 4.3.

Figura 4.3 – Regra heurística para o subsistema de despulpamento.



Fonte: O autor

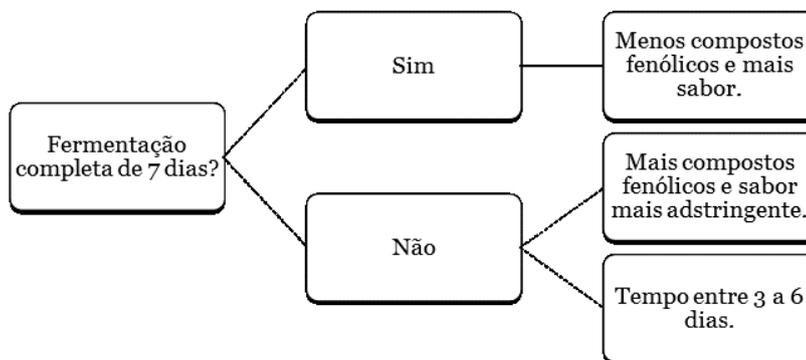
4.2.2 Subsistema de fermentação

1ª Regra: se deseja a fermentação tradicional, deixe as sementes em um recipiente protegido contra insetos e demais intempéries por 48h, após isso movimente-as em um intervalo de 24h até completar o sétimo dia.

2ª Regra: se deseja preservar mais os compostos fenólicos, reduza o tempo de fermentação para menos dias, deixando no mínimo 3 dias.

As regras 1ª e 2ª estão ilustradas na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Regra heurística para o subsistema de fermentação.



Fonte: O autor

4.2.3 Subsistema de método de secagem

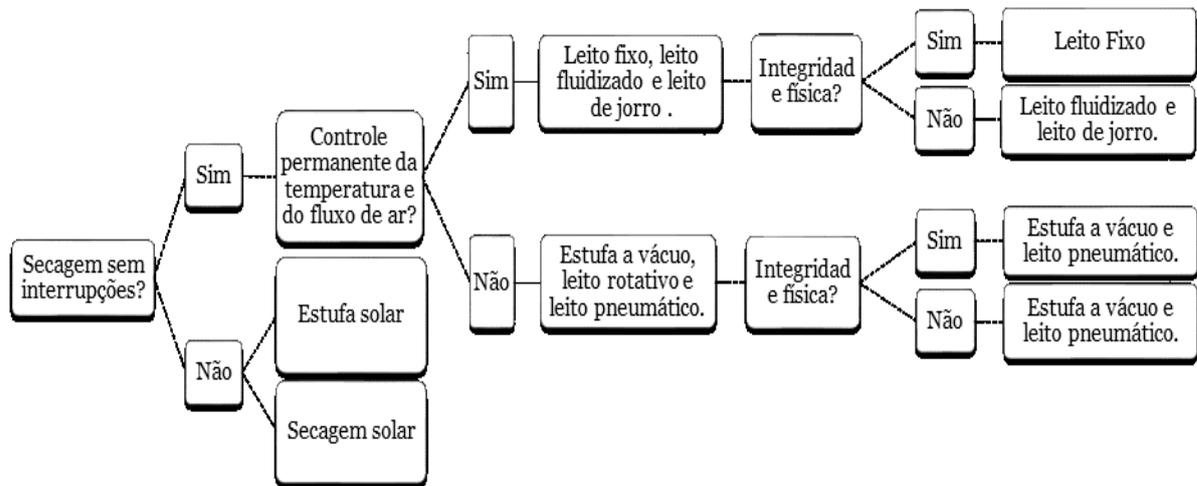
1ª Regra: se o tempo de secagem puder exceder por mais de cinco dias e não houver problemas com interrupções com fatores climáticos aplicar secagem solar senão técnicas artificiais.

2ª Regra: se necessário o controle de temperatura e do fluxo de ar, utilizar secagem artificial em secadores convectivos controláveis, senão utilizar estufas e outros.

3ª Regra: se deseja a integridade física das amêndoas, utilizar a secagem por leito fixo, estufa e solar.

As regras para o subsistema de secagem estão ilustradas na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Regra heurística para o subsistema de secagem.

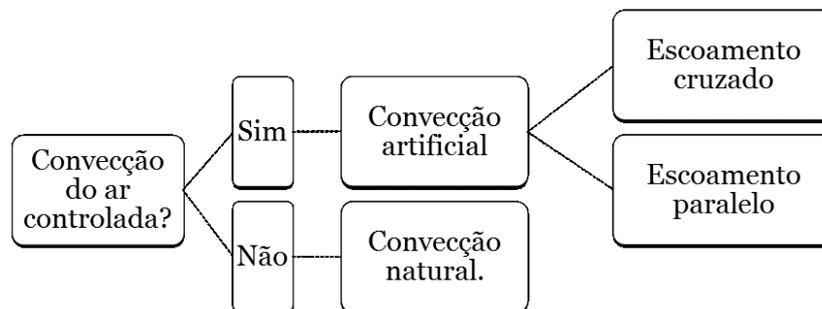


Fonte: O autor.

4.2.4 Subsistema de tipo de escoamento do ar

1ª Regra: se é desejado o controle da convecção do ar de secagem então se aplica as convecções artificiais em escoamento paralelo ou escoamento cruzado, senão utiliza-se convecção natural, conforme a Figura 4.6.

Figura 4.6 – Regra heurística para o subsistema de Convecção do Ar de Secagem.

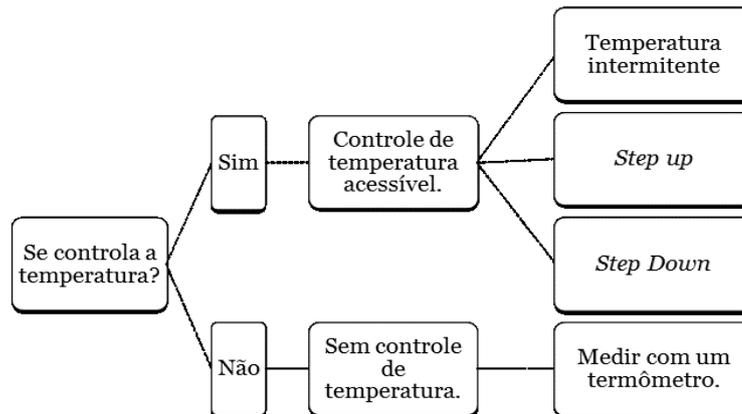


Fonte: O autor.

4.2.5 Subsistema da modulação de temperatura

1ª Regra: se for possível regular a temperatura escolha os modos de temperatura intermitente, *step up* ou *step down*, senão meça a temperatura por meio de um termômetro, conforme a Figura 4.7.

Figura 4.7 – Regra heurística para o subsistema de modulação de temperatura do ar secante.



Fonte: O autor.

4.2.6 Fluxograma-base escolhido

Foi possível determinar o fluxograma-base por meio dos algoritmos criados com as regras heurísticas de modo que maximizem a qualidade das amêndoas secas de cacau utilizando selecionando os seguintes itens de cada subsistema:

1. Subsistema de despulpamento: sem despulpamento.
2. Subsistema de fermentação: com fermentação.
3. Subsistema de método de secagem: secador em leito fixo.
4. Subsistema do tipo de escoamento do ar: escoamento paralelo.
5. Subsistema de modulação de temperatura: *step down*.

Esta sequência equivale ao fluxograma de número 11, de acordo com a Figura 4.1, cuja ordenação é SD - CF - SLF - EP - SD.

4.2.7 Vizinhos estruturais determinados

Conforme descrito do Perlingeiro (2005), os vizinhos estruturais se diferem uns dos outros apenas por um único elemento estrutural em relação ao fluxograma-base determinado.

Foram determinados 7 vizinhos estruturais que se apresentam a seguir.

1. SD – CF – SLF – EP – **TF**. Fluxograma [09]
2. SD – CF – SLF – EP – **SU**. Fluxograma [10]
3. SD – CF – SLF – **EC** – SD. Fluxograma [14]
4. SD – CF – SLF – **CN** – SD. Fluxograma [08]

5. SD – CF – **SLR** – EP – SD. Fluxograma [23]
6. SD – CF – **SLP** – EP – SD. Fluxograma [32]
7. **CD – SF** – SLF – EP – SD. Fluxograma [49]

Por meio de regras heurísticas foi possível encontrar o fluxograma-base e um dos vizinhos podem se tornar o novo fluxograma-base, dependendo o que se busca, como por exemplo, qualidade do produto final, eficiência energética ou até mesmo o menor custo possível associado às características anteriores.

4.3 ANÁLISE EXPERIMENTAL DA SECAGEM DAS AMÊNDOAS

Foram realizadas secagens conforme a sequência experimental apresentada na Tabela **3.2**, em duplicata. O procedimento experimental iniciava a partir da ruptura dos frutos, fermentação por 5 dias, separou-se 44 amêndoas, dividiu-os em grupos A (com 40) e B (com 4), conforme descrito no procedimento experimental.

Com o grupo A gerou-se as curvas de cinéticas de secagem e pode-se notar que ao longo da secagem o período decrescente foi predominante, em que houve migração da umidade do interior das amêndoas.

Barrozo (1995) observou tal comportamento na soja, porém se aplica a outras amêndoas porosas como o cacau influenciada por vários mecanismos internos de transferência, como o escoamento capilar do líquido, a difusão do vapor devido à diferença de concentração, a difusão térmica do vapor, entre outras.

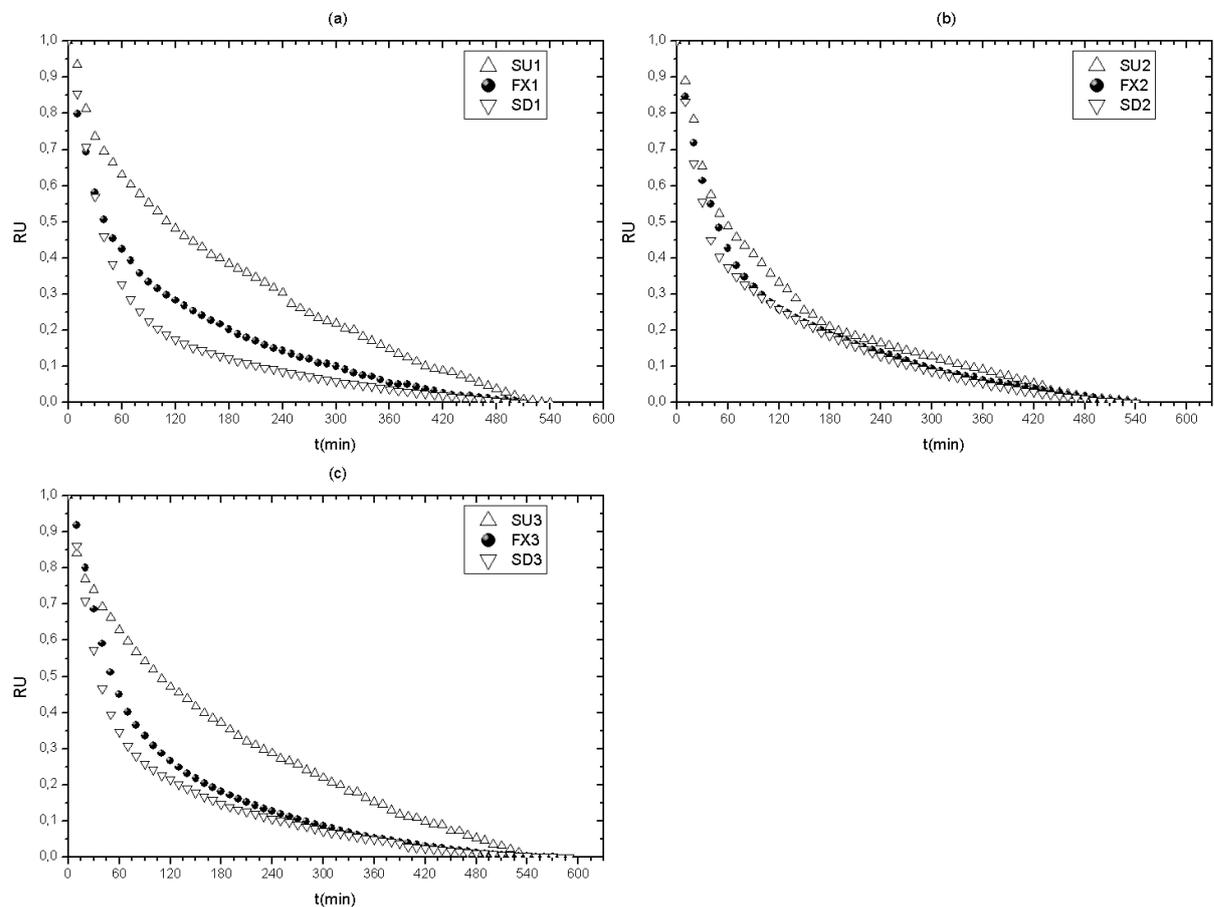
4.3.1 Cinética de secagem

Por meio da Equação (2.2) foi calculado a umidade em base seca logo após utilizado a Equação (2.11) de cada ponto por meio da massa de sólido seco e foram gerados gráficos da razão de umidade adimensional em função do tempo em minuto ($RU \times t$), parametrizado os nas modulações (SU, FX e SD) e na velocidade. No *step down*, as variações de temperatura decresceram numa taxa de 2 °C/h iniciando a secagem a 80 °C, enquanto que no *step up* as variações aumentaram numa taxa de 2 °C/h iniciando a secagem a 60 °C. A temperatura fixa foi

a 70° C, por se tratar de um valor intermediário entre as das modulações apresentadas. Os experimentos foram feitos em duplicata.

Separando os dados de RU por velocidades para melhor ser observados, foi gerado três gráficos para velocidades de 1 a 3 m.s⁻¹ utilizando em todos as modulações de temperatura fixa (FX) a 70 °C constante, *step down* (SD) decrescendo a partir de 80 °C e *step up* (SU) aumentando a partir de 60 °C conforme apresentados na Figura 4.8.

Figura 4.8 – RU em função do tempo parametrizado nas modulações SU, Fixa e SD para velocidades do ar (a) 1 m.s⁻¹, (b) 2 m.s⁻¹ e (c) 3 m.s⁻¹.



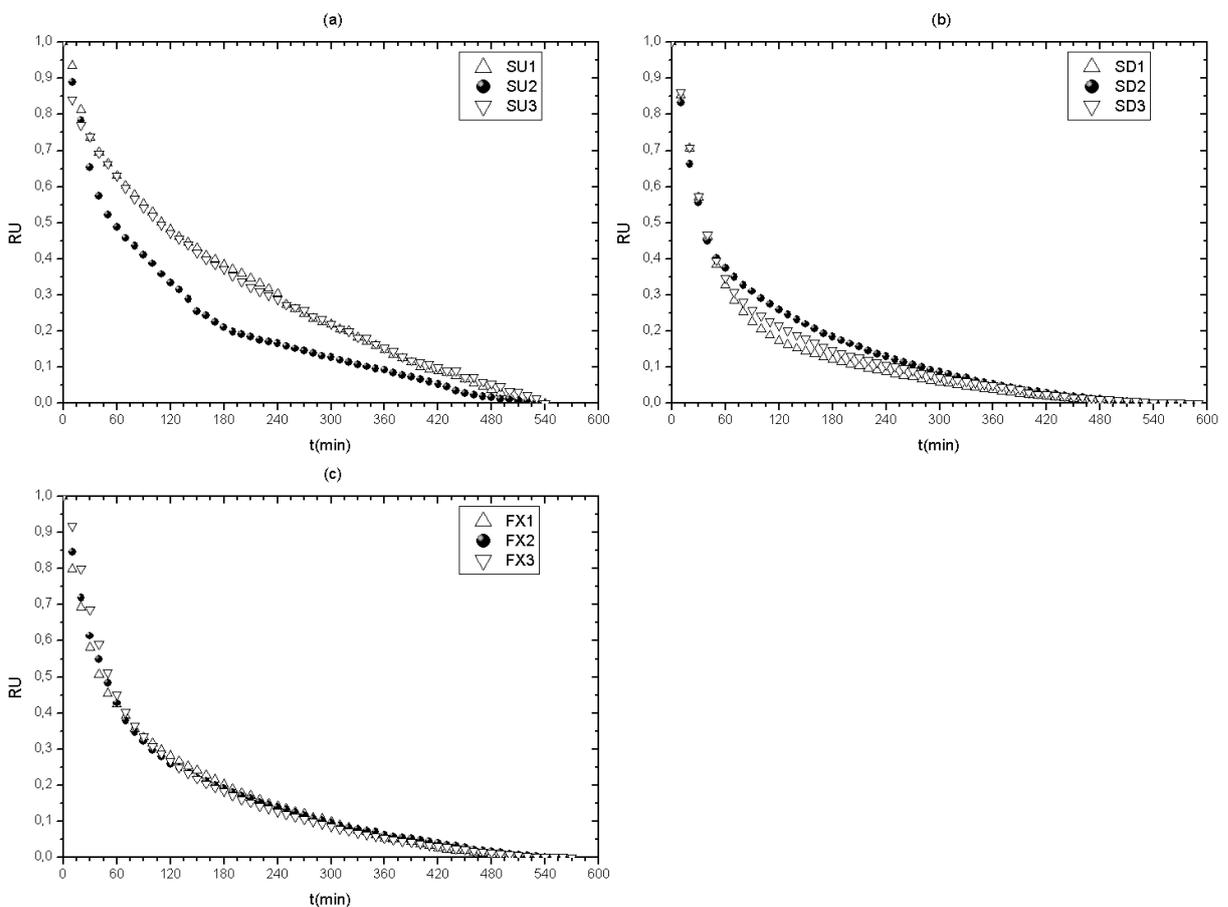
Fonte: O autor.

É observado uma grande influência da temperatura em relação a velocidade. Conforme previsto a modulação que iniciou em maior temperatura, o SD, abaixou mais rapidamente a umidade ao passo que a modulação de menor temperatura inicial, o SU, demorou mais para baixar a umidade da amêndoa. No gráfico (b) é visto quase uma sobreposição entre os pontos

pertencentes às três modulações em alguns intervalos de tempo, fato este ocorrido possivelmente por erros ao adquirir os dados de massa, principalmente no SU2.

Com os dados obtidos foi gerado também gráficos da razão de umidade adimensional pelo tempo separando por modulação de secagem em que é apresentado em cada gráfico as três velocidades utilizadas variando de 1 a 3 m.s^{-1} conforme a Figura 4.9.

Figura 4.9 – RU em função do tempo parametrizado nas velocidades do ar variando de 1 a 3 m.s^{-1} , para as modulações (a) SU, (b) SD e (c) Fixo.



Fonte: O autor.

Por meio dos gráficos da Figura 4.9 observa-se que a influência da velocidade exercida na secagem nem sempre é marcante, sendo pouco relevante, prevalecendo a influência da temperatura para se retirar a água no interior das amêndoas por meio da difusão.

Desta forma, entende-se que é possível utilizar velocidades do ar menores, não menos do que 1 m.s^{-1} , pois a secagem convectiva se torna inviável com fluxo de ar tão baixo. Esta

diferença drástica pode ter sido causada durante a aquisição de massa das amostras havendo oscilações no sistema de pesagem.

Na Tabela 4.1 apresenta a matriz de planejamento 3^2 utilizado com a velocidade do ar de secagem e taxa de variação da temperatura codificados e como variável resposta a umidade relativa em base seca de equilíbrio $x_{bs}(final)$, indicada no final do processo.

Tabela 4.1 – Matriz de planejamento fatorial 3^2 codificada com resultados da x_{bs} final.

N	Velocidade	Taxa de variação da temperatura	$x_{bs}(final)$	Modulação	tempo (min)
1	-1	-1	0,0727	SD 1	460
2*	0	-1	0,0859	SD 2	540
3	1	-1	0,0983	SD 3	590
4*	-1	0	0,1573	FX 1	540
5	0	0	0,1097	FX 2	520
6	1	0	0,1535	FX 3	480
7*	-1	1	0,0928	SU 1	540
8*	0	1	0,0702	SU 2	540
9	1	1	0,0904	SU 3	540
1'	-1	-1	0,0951	SD 1	510
2'	0	-1	0,0539	SD 2	510
3'	1	-1	0,0830	SD 3	480
4'*	-1	0	0,0427	FX 1	510
5'	0	0	0,1000	FX 2	540
6'*	1	0	0,0613	FX 3	570
7'*	-1	1	0,0375	SU 1	570
8'	0	1	0,0446	SU 2	570
9'	1	1	0,0697	SU 3	610

* Dados excluídos da análise estatística.

Fonte: O autor.

Por meio de análises estatísticas encontrou-se os resultados das estimativas dos efeitos, conforme apresenta na Tabela 4.2, considerando apenas àqueles com p-valor < 5%.

Tabela 4.2 - Tabela dos efeitos estimados do x_{bs} final.

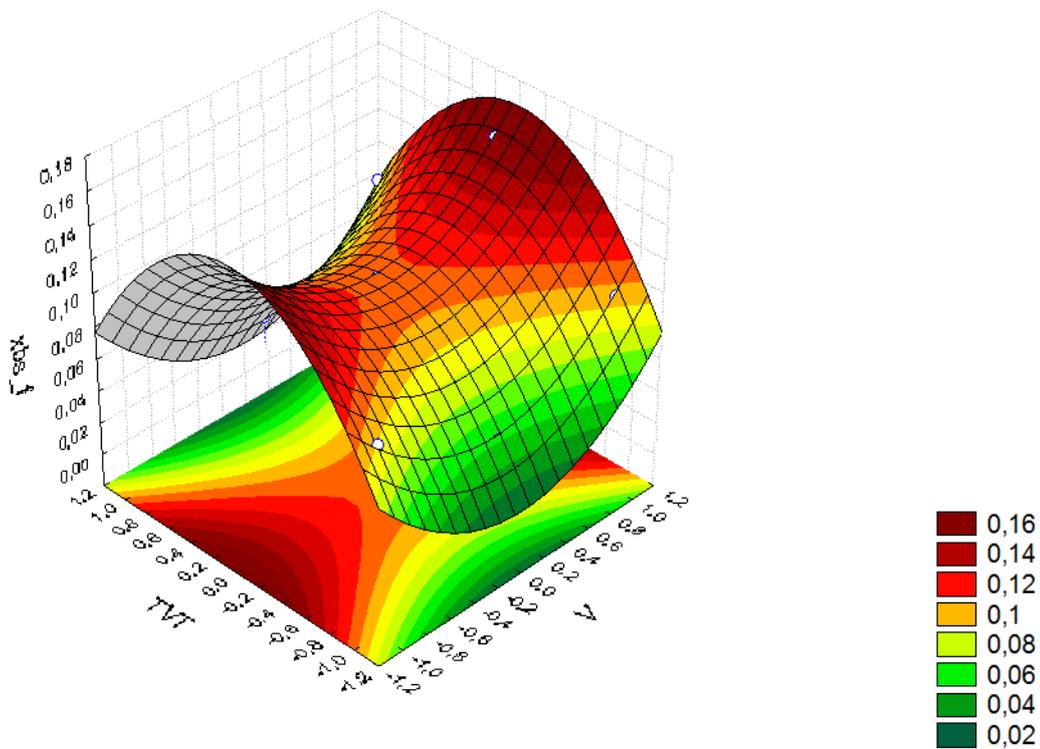
	Efeito	Erro padrão	t(8)	p
Médias/Inter.	0,0932	0,0032	29,2500	0,0000
V (Q)	-0,0396	0,0071	-5,6094	0,0005
TVT (Q)	0,0616	0,0076	8,0751	0,0000

Fonte: O autor.

Determinou-se ainda a Equação (4.1) por meio de regressão linear com os coeficientes significativos gerados na análise estatística apresentando $R^2 = 0,9006$. Verificou-se que apenas às variáveis quadráticas foram significativas que compõem da velocidade e TVT e este efeito quadrático é mostrado na superfície resposta (Figura 4.10).

$$x_{bs(final)} = 0,0932 - 0,0198.V^2 + 0,0308.TVT^2 \quad (4.1)$$

Figura 4.10 - Superfície resposta da análise da x_{bs} final.



Fonte: O autor.

Pode se notar que a influência da temperatura foi mais significativa em relação a velocidade. Neste caso a secagem na modulação fixa, a 70 °C, apresentou maiores valores de $x_{bs(final)}$ e nas modulações SU e SD apresentou menores valores.

Em suma, é possível notar na região central, referindo-se a relação TVT, uma tendência a ser mais significativa. Esse fato se deve ao encontro de dois pontos ótimos localizados em duas parábolas distintas, em uma mesma superfície retratada pela hipérbole. Em termos práticos quanto a tomada de decisões seria provável escolher operacionalmente o parâmetro velocidade

de ar o de menor nível. Essa escolha indica não ser vantajosa pelo fato de levar mais tempo secando. Já em se tratando da qualidade do produto final, tende a preservar melhor os compostos fenólicos totais por operar com menores velocidades.

Para se determinar as constantes de secagem, agrupou-se os dados de secagem para diferentes velocidades em um só conjunto, visto que a influência da velocidade foi baixa na secagem, sendo estimados os parâmetros A, B e C das Equações (2.6) e (2.7) de Lewis e Brooker respectivamente conforme apresentados na

Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros estimados das equações de Lewis e Brooker.

Equação	R ²	Parâmetro	Valor estimado
Lewis	0,9594	A	13056,6542
		B	6294,6924
Brooker	0,9505	A	17,022
		B	4067,636
		C	0,832

Fonte: O autor.

Por meio dos dados tabulados referentes aos resultados da estimativa dos parâmetros apresentados na

Tabela 4.3, a equação de Lewis apresenta melhor R² e também foi a que apresentou os melhores valores preditos e menos valor residual. Apesar do R² do Brooker ter sido relativamente bom (R² = 0,9505), os valores estimados iniciais divergiam dos valores observados, iniciando abaixo do RU = 1, conforme visto no valor do parâmetro C = 0,832.

4.3.2 Encolhimento

Por meio de imagens tratadas no *software* ImageJ® foi determinado as áreas superficiais da amêndoa e foi possível estimar o encolhimento (*Enc*) e a área média para ser utilizada nos cálculos de densidade do fluxo de secagem (*Nw*).

Os valores do encolhimento e área média estão apresentados na Tabela 4.4, acompanhado das variáveis Taxa de variação da temperatura (TVT) e a velocidade (*v*) de forma codificada acompanhados com a descrição da modulação utilizada.

Tabela 4.4 – Resultados de áreas adquiridos na análise de imagem.

(Continua)

	Velocidade	Taxa de variação da temperatura	Encolhimento das amêndoas	Área média (m ²)	Modulação	Tempo (min)
1	-1	-1	11,65%	3,3536.10 ⁻⁴	SD 1	460
2	0	-1	03,89%	3,5583.10 ⁻⁴	SD 2	540
3	1	-1	03,54%	3,4020.10 ⁻⁴	SD 3	590
4	-1	0	13,44%	3,7579.10 ⁻⁴	FX 1	540
5	0	0	02,55%	3,6203.10 ⁻⁴	FX 2	520
6	1	0	06,99%	3,4833.10 ⁻⁴	FX 3	480
7	-1	1	03,29% *	3,4415.10 ⁻⁴	SU 1	540
8	0	1	06,41% *	3,3943.10 ⁻⁴	SU 2	540
9	1	1	01,15%	3,2113.10 ⁻⁴	SU 3	540

Fonte: O autor.

(Conclusão)

1'	-1	-1	10,40%	3,5644.10 ⁻⁴	SD 1	510
2'	0	-1	18,33% *	2,9973.10 ⁻⁴	SD 2	510
3'	1	-1	18,33% *	2,9973.10 ⁻⁴	SD 3	480
4'	-1	0	06,18% *	3,2243.10 ⁻⁴	FX 1	510
5'	0	0	04,58%	3,5969.10 ⁻⁴	FX 2	540
6'	1	0	05,93%	3,3088.10 ⁻⁴	FX 3	570
7'	-1	1	07,85%	3,3060.10 ⁻⁴	SU 1	570
8'	0	1	09,05% *	3,1398.10 ⁻⁴	SU 2	570
9'	1	1	21,39% *	2,3573.10 ⁻⁴	SU 3	610

* Dados excluídos da análise estatística.

Fonte: O autor.

Com os dados apresentados na Tabela 4.4 e por meio de análises estatísticas encontrou-se os resultados das estimativas dos efeitos na Tabela 4.5. Para melhorar os resultados excluiu os dados dos experimentos 7, 8, 2', 3', 8' e 9' atingindo um $R^2 = 0,9520$. A maioria dos experimentos excluído nesta análise encontram-se na réplica (1' a 9').

Tabela 4.5 - Tabela dos efeitos estimados do encolhimento.

	Efeito	Erro padrão	t(6)	p-valor
Médias/Inter.	0,0552	0,0037	14,7197	0,0000
V (L)	-0,0685	0,0081	-8,4171	0,0002
V (Q)	-0,0526	0,0080	-6,5746	0,0006
TVT (L)	-0,0333	0,0099	-3,3563	0,0153
TVT (Q)	0,0333	0,0074	4,4807	0,0042

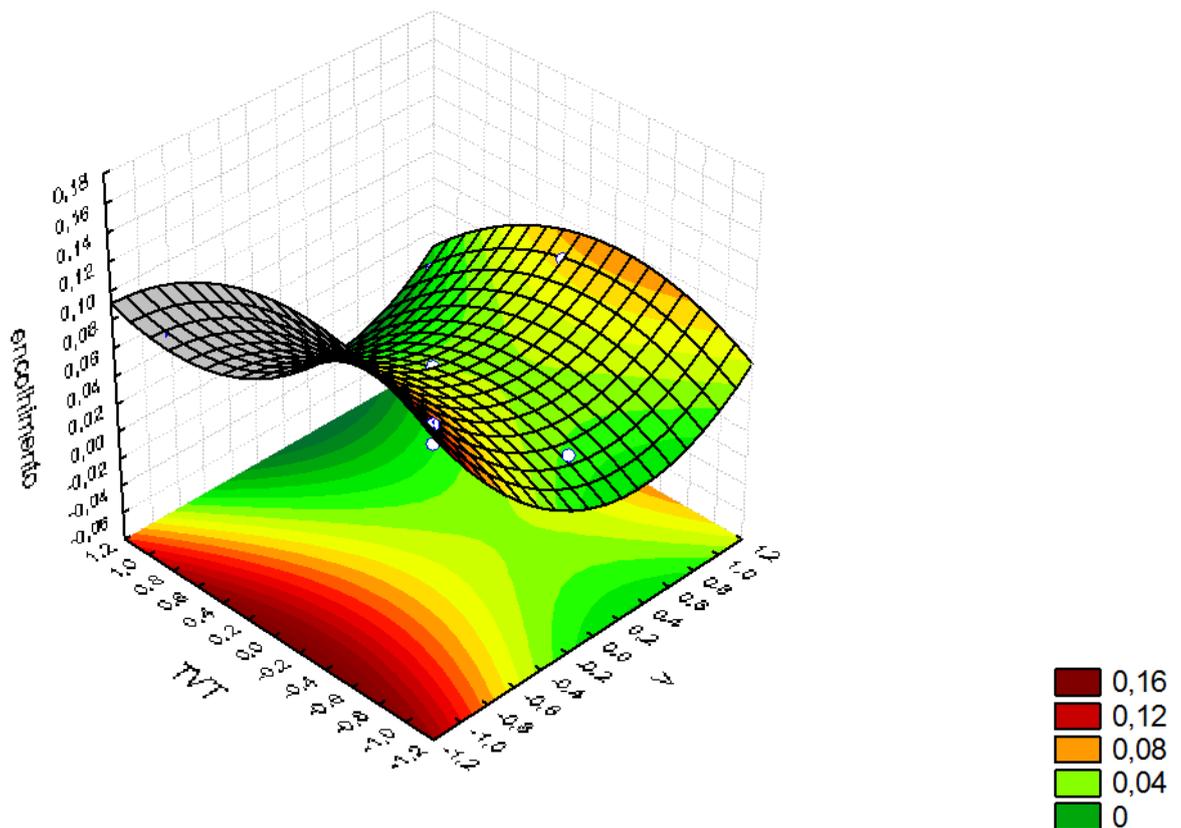
Fonte: O autor.

Ainda na análise estatística pode-se encontrar a Equação (4.2) que representa a regressão linear contendo os resultados significativos de V e TVT . Também foi determinada a superfície resposta para o encolhimento (Enc) apresentado na Figura 4.11.

$$Enc = 0,0552 - 0,0342.V - 0,0167.TVT - 0,0263.V^2 + 0,0166.TVT^2 \quad (4.2)$$

Verificou-se que tanto os resultados quadráticos quanto lineares foram significativos sendo também visualmente confirmado na superfície resposta com as curvas características.

Figura 4.11- Superfície resposta da análise do encolhimento.



Fonte: O autor.

É visto por meio da Figura 4.11 e da Tabela 4.4 a influência da temperatura e da velocidade foram significativas. Destaca-se houve menor encolhimento em $v = 1 m.s^{-1}$

acompanhada com a modulação do tipo fixa ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Vale ressaltar que neste caso a velocidade apresentou maior influência em relação a TVT.

4.3.3 Análise de CFT e EC50

Foi feito um estudo preliminar no qual foi apresentado na Tabela A.1 (APÊNDICE A), na ocasião com amêndoas de cacau não fermentadas apresentando uma correlação muito boa com os resultados de CFT. Na ocasião o tempo de secagem era constante em 10,5 horas.

A amostra de amêndoas de cacau, no presente trabalho foi seca interrompendo a secagem quando se atingia o equilíbrio, conforme mencionado na metodologia. Os resultados de CFT e EC50 estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Matriz de Planejamento Fatorial 3^2 codificada para os CFT e EC50.

N	Velocidade	Taxa de variação da temperatura	CFT (mg EAG/100 mg cacau)	EC50 (gcacau/ gDPPH)	Modulação	tempo (min)
1	-1	-1	3,5179	43,5868	SD 1	460
2	0	-1	3,4523	54,9837	SD 2	540
3	1	-1	3,5168	57,6268	SD 3	590
4	-1	0	3,0831	71,9166 *	FX 1	540
5	0	0	3,1303	64,5249	FX 2	520
6	1	0	3,1602	72,7564	FX 3	480
7	-1	1	2,8231	69,9851	SU 1	540
8	0	1	2,7244	77,1130	SU 2	540
9	1	1	2,7734	87,0147	SU 3	540
1'	-1	-1	3,3416	40,3812	SD 1	510
2'	0	-1	3,2055 *	57,6345	SD 2	510
3'	1	-1	3,6408	58,2310	SD 3	480
4'	-1	0	2,9180	53,0213	FX 1	510
5'	0	0	3,0447	63,3376	FX 2	540
6'	1	0	2,9624	67,7792	FX 3	570
7'	-1	1	2,8087	62,1850	SU 1	570
8'	0	1	2,7748	89,8006 *	SU 2	570
9'	1	1	3,0229 *	81,7585	SU 3	610

* Dados excluídos da análise estatística.

Fonte: O autor.

Com os dados de compostos fenólicos totais (CFT), foi obtido os efeitos estimados. Para melhoramento do R^2 foi excluído os dados dos experimentos 2' e 8' gerando a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Tabela dos efeitos estimados de CTF.

	Efeito	Erro padrão	t(14)	p-valor
Médias/Inter.	3,1045	0,0238	130,3522	0,0000
TVT (L)	-0,7130	0,0603	-11,8335	0,0000

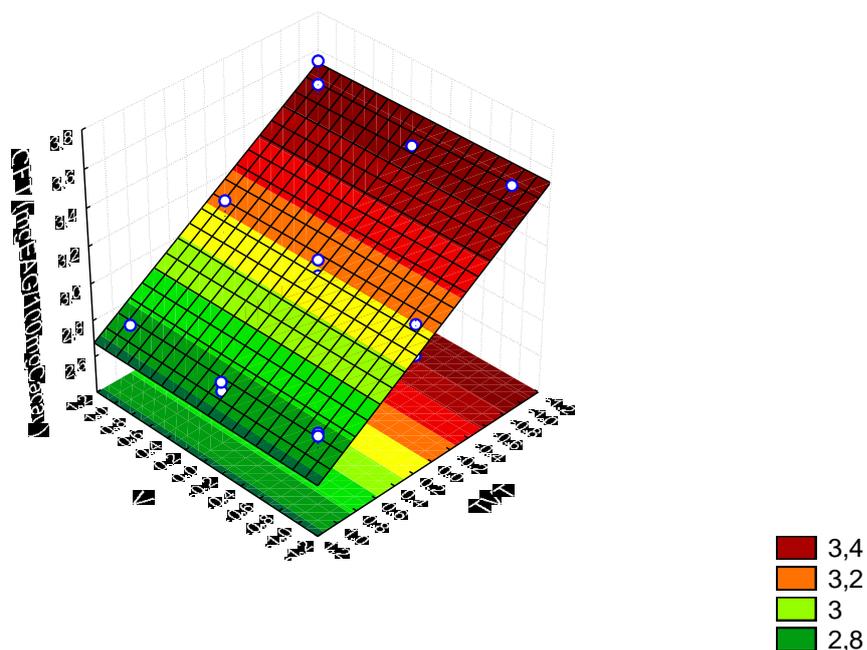
Fonte: O autor.

A variável significativa foi apenas a Taxa de Variação de Temperatura (TVT) linear, sendo seus coeficientes retratado na Equação (4.3) com $R^2 = 0,9091$, deixando claro que a velocidade não influenciou na concentração de compostos fenólicos totais e sim a temperatura.

$$CFT = 3,1045 - 0,3565.TVT \quad (4.3)$$

Confirmou-se também a forte correlação com a temperatura por meio da superfície resposta apresentada na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Superfície resposta da análise da concentração de CFT.



Fonte: O autor.

A superfície ficou totalmente plana pois só foi significativo a TVT. É visto que na modulação *step down*, independente da velocidade utilizada, a concentração de compostos fenólicos totais foi maior.

Por meio dos dados da Tabela 4.8, foi feita análise estatística excluindo os dados de EC50 dos experimentos 4 e 8' com intuito de melhorar os resultados de coeficiente de correlação e de apresentar a equação de regressão linear mais fidedigna possível, apresentando em $R^2 = 0,9613$ e apresentando a Tabela 4.8 com os efeitos estimados de EC50.

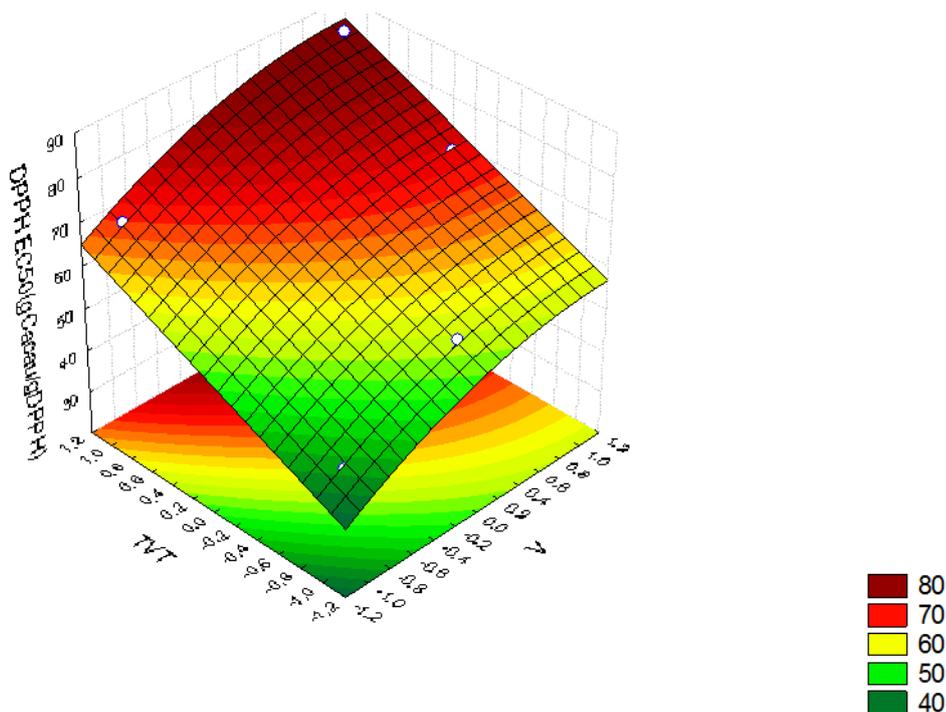
Tabela 4.8 - Tabela dos efeitos estimados do EC50.

	Efeito	Erro padrão	t(12)	p-valor
Médias/Inter.	63,5343	0,7047	90,1517	0,0000
V (L)	17,0292	1,6952	10,0457	0,0000
V (Q)	3,5636	1,5215	2,3422	0,0372
TVT (L)	23,9132	1,7037	14,0359	0,0000

Fonte: O autor.

É apresentada a superfície resposta Figura 4.13 com os dados de EC50.

Figura 4.13 - Superfície resposta da análise de EC50.



Fonte: O autor.

Ainda na análise estatística dos dados de EC50 fez a regressão linear gerando a Equação (4.4) verificando que tanto a velocidade linear quanto a quadrática foram significativas e apenas a TVT linear que foi significativa, sendo esta informação verificada também na superfície resposta da Figura 4.13.

$$EC50 = 63,5343 + 8,5146.V + 11,9566.TVT + 1,7818.V^2 \quad (4.4)$$

Quanto maior o valor de EC50, significa que houve maior atividade antioxidante, no entanto maior consumo de compostos fenólicos totais. Logo EC50 é inversamente proporcional a concentração de teores de CFT. Pela Tabela 4.8 e pela Figura 4.13 conclui-se que quando menor a velocidade associada a modulação *step down*, há menor Atividade Antioxidante, preservando mais os compostos fenólicos totais.

4.3.4 Eficiência Energética

Por meio da Equação (3.5) associadas com as equações (3.6) e (3.7) calculou-se a eficiência energética de secagem (η_S) em intervalos de 10 minutos. Haja vista que por meio de análises estatísticas realizadas anteriormente com a cinética de secagem, encolhimento, CFT e EC50 verificou-se a baixa influência da velocidade, por tanto agrupou-se os dados de diferentes velocidades para que pudesse analisar por modulação de temperatura dos tipos: *step down*, fixa e *step up* respectivamente. Dos três grupos formados por modulação de temperatura, ajustou-se a curva de regressão não-linear exponencial, conforme a Equação geral (4.5), em que, por meio dela, obteve-se a equação de cada uma, seguindo respectivamente as Equações (4.6), (4.7) e (4.8) representado o modelo de eficiência energética para as modulações *step down*, fixo e *step up*.

$$y = A1. \exp(-x/t) + y_0 \quad (4.5)$$

$$y_{SD} = 0,17471. \exp(-x/110,40633) + 0,007 \quad (4.6)$$

$$R^2 = 0,7930$$

$$y_{FX} = 0,11486. \exp(-x/202,91456) + 0,00503 \quad (4.7)$$

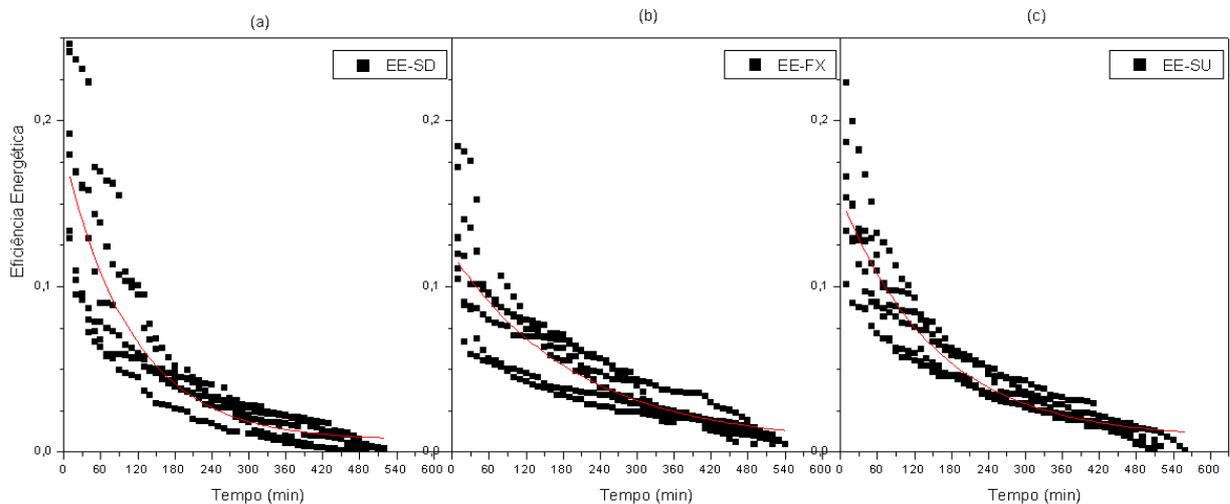
$$R^2 = 0,7641$$

$$y_{SU} = 0,14643 \cdot \exp(-x/153,30618) + 0,00836 \quad (4.8)$$

$$R^2 = 0,8768$$

É apresentado também o gráfico de cada modulação na Figura 4.14 em que se mesclou todos os experimentos por modulações (a) SD-passo abaixo, (b) FX-fixa e (c) SU-passo acima.

Figura 4.14 - Eficiência energética das modulações (a) *step down*, (b) fixo e (c) *step up*.



Fonte: O autor.

É evidenciado o decaimento da eficiência ao longo do tempo, isto se deve pois no início da secagem é retirado apenas a umidade superficial nas amêndoas, necessitando pouca energia. A medida que esta umidade fica deficiente, é necessária mais energia até que se inicia a retirada da umidade interna, exigindo mais energia, diminuindo a eficiência energética ao mínimo tendendo a zero.

Com os dados de eficiência energética apresentados na Figura 4.14, obteve-se valores médios de eficiência de secagem menores do que 10 %. Essa baixa eficiência também é relatada nos trabalhos de Hubinger (1994), Fernandes (2005) e Leonel (2014).

Esse resultado era esperado, pois o equipamento utilizado, o túnel de vento, não foi projetado para possuir boa eficiência energética, mas com a finalidade de realizar experimentos de cinética de secagem. Nesse aparato experimental, o ar de secagem é subaproveitado. Há apenas uma pequena camada de amostra e um grande volume de ar soprado, que é desperdiçado.

Isso também vem a interferir na medida de temperatura após a amostra, que é um dado coletado para o cálculo de eficiência.

Apesar do alto gasto energético, os esquemas de secagem empregados neste estudo proporcionaram resultados estatisticamente distintos, com relação à qualidade final das amêndoas. A utilização do esquema passo acima (*step down*) favoreceu os melhores resultados para a preservação dos compostos fenólicos. Assim, há a necessidade de estudos e práticas direcionados para se elevar a eficiência da secagem, considerando o esquema *step down* para um maior teor de compostos funcionais no produto final.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

No presente capítulo apresenta-se as principais conclusões tiradas por meio dos resultados diversos obtidos ao longo dos experimentos e pesquisas realizadas.

Com a construção da árvore de estados que apresentou 6 subsistemas, 76 fluxogramas e 2 rotas tecnológicas, dentre as quais metade dos ramos se encontram na rota sem despulpamento e outra metade na rota com despulpamento.

A partir da definição das regras heurísticas e utilização do método evolutivo chegou-se ao fluxograma-base de número 11 na árvore de estados desenvolvida, cuja ordenação é SD - CF - SLF - EP - SD.

A partir do fluxograma-base foi possível determinar 7 vizinhos estruturais que dependendo do que é desejado podem ser os novos fluxogramas-base, que são respectivamente os fluxogramas [09], [10], [14], [08], [23], [32] e [49].

Com os dados obtidos experimentalmente em laboratório foram feitas análises em que foi possível estimar os parâmetros A, B e C das equações de Lewis e Brooker nos quais verificou-se $R^2 = 0,9594$ para Lewis e $0,9505$ para Brooker, havendo uma melhor correlação entre os valores experimentais e os preditos para a equação de Lewis com os parâmetros $A = 13056,6542$ e $B = 6294,6924$, válidos no domínio experimental adotado neste trabalho. Com as análises obteve-se 4 variáveis respostas dentre as quais a umidade em base seca de equilíbrio (x_{bs}), encolhimento, compostos fenólicos totais (CFT) e EC50. Por meio de análises estatísticas, verificou-se que a modulação de temperatura se mostrou muito mais significativa em relação a velocidade do ar de secagem por meio da determinação das diferenças entre as amostras utilizando Tabela dos efeitos estimados e a superfície resposta.

Desta forma, observou-se que o regime de modulação *step down* (SD) se apresentou mais satisfatório, pois expõe as amêndoas menos tempo no ar, diminuindo a oxidação dos compostos fenólicos, preservando a qualidade pois ao final do processo.

Para a eficiência energética de secagem foi feita uma regressão não-linear com curva de ajuste exponencial apresentando coeficientes de correlação (R^2) entre 0,7641 a 0,8768. As

análises dos resultados de eficiência energética necessitando de mais estudos para serem aprimorados e acurados.

Dos objetivos propostos que, em síntese, abrangia o (i) desenvolvimento da árvore de estados, (ii) análise experimental de amostras de amêndoa de cacau, (iii) regras heurísticas, (iv) vizinhos estruturais e fluxograma base e (v) análise estatística. Foram majoritariamente satisfatórios.

À luz da engenharia de processos foi possível compreender a interrelação dos diversos tipos de equipamentos tendo como objetivo a produção de amêndoas de cacau secas mantendo a qualidade preservando os compostos fenólicos, cujos efeitos são benéficos a saúde bem como melhoria do sabor dos produtos de cacau como o chocolate, liquor entre outros.

Este trabalho vem a somar na área de secagem, pois aborda as modulações de temperatura (função degrau) com o tempo, refletindo na eficiência energética e qualidade de amêndoas secas de cacau, podendo ampliar para secagem de outros alimentos.

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o propósito de dar seguimento a este trabalho, sugere-se:

- Aprimorar a análise da eficiência energética de secagem como um todo.
- Aprimorar a árvore de estado e a síntese estrutural, por meio de técnicas heurística e evolutiva.
- Realizar medidas complementares durante os experimentos para se obter mais detalhes aos resultados.
- Aprimorar os estudos dos esquemas *step down* e *step up* como por exemplo iniciando em todos os ensaios na mesma temperatura.
- Realizar ensaios complementares na etapa de análise química.
- Utilizar um lote só de frutos para evitar variações de safras diferentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFOAKWA, E.O. **Chocolate Science and Technology**. Editora Wiley-Blackwell Inc., Oxford, UK., 2010.

ALEXANDRE, R. S.; CHAGAS, K.; MARQUES, H. I. P.; COSTA, P. R.; CARDOSO FILHO, J. C. **Caracterização de frutos de clones de cacauzeiros na região litorânea de São Mateus, ES**. In: REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL, Campina Grande, v.19, n.8, p.785–790, 2015.

ALMEIDA, B. V.; PINHEIRO FILHO, J. B.; HARA, T.; FORTES, M. **Determinação da porosidade para cacau em amêndoas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 9, Anais..., Campina Grande, p. 606-612, 2009.

ALMEIDA, B. V.; PINHEIRO FILHO, J. B.; HARA, T.; FORTES, M. **Determinação de Porosidade para Cacau em Amêndoas**. In: IX Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 1979, Campina Grande, PB. Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. Campina Grande, PB: Univ. Fed. Paraíba, v. 1. p.606-612, 1979.

ALONSO, L. F. T. **Algoritmos de seleção e dimensionamento de secadores**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2001.

ALVES, S. A. M. **Epidemiologia da vassoura de bruxa (Crinipellis perniciosa (STAHEL) SINGER) em cacauzeiros enxertados em Uruçuca, BA**. 2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba - SP, p. 70, 2002.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, julho - dezembro. 2006.

BACELOS, M. S., SPITZNER NETO, P. I. SILVEIRA, A. M., FREIRE, J.T. **Analysis of drying of pastes in Spouted Beds**. Drying. Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004). São Paulo, Brasil. Vol C. p 1537-1544, 2004.

BACELOS, M. S.; JESUS, C. D. F.; FREIRE, J. T. **Modelling and drying of carton packaging waste in a rotary dryer**. Drying Technology, 27, 927–937, 2009.

BARROZO, M. A. S. **Transferência de calor e massa entre o ar e amêndoas de soja em leito deslizante e escoamentos cruzados**. Tese de doutorado, PPG-EQ/UFSCar, São Carlos, SP, p. 163, 1995.

BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman and Hall, p. 408, 1994.

BECKETT, S. T. **Industrial chocolate Manufacture and use**, 4 ed. Chichester: John Wiley Sons Ltda, 2009.

BIHAIN A. L. J. **Modelagem matemática da influência da umidade do ar, sobre a dinâmica de secagem de grãos de soja em camada fina**. f. 138. Dissertação de mestrado (Modelagem Matemática) – Universidade Regional do Noroeste do estado do RS. – UNIJUI. Ijuí, 2011.

BORGES, P. A. P. **Modelagem dos processos envolvidos nos sistemas de secagem e armazenamento de grãos**. 112 f. Porto Alegre: UFRGS. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

BORTOLAIA, L. A., **Modelagem matemática e simulação do processo de secagem artificial de grãos de soja em secadores de fluxo contínuo**. f. 160. Tese de doutorado (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. – UFRGS. Porto Alegre, 2011.

BRITO, E. S. **Estudo de mudanças estruturais e químicas produzidas durante a fermentação, secagem e torração de amêndoas de cacau (Theobroma cacao L.) e propostas de tratamento para o melhoramento de sabor**. p. 134, Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2000.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying Cereal Grain**. Westport: The AVI Publishing Co. 1974.

BUSSE, B. N.; **Textos acadêmicos sobre eficiências energéticas: uma amostra quantitativa dos últimos 40 anos de pesquisa. Iluminação e Design de interiores**. Instituto de Pós-Graduação – IPOG. Textos acadêmicos sobre eficiência energética. Especialize – Revista Online. Novembro de 2010.

CAMPOS, A. T.; MELO, E. C.; SILVA, J. S. E. **Desenvolvimento e análise de um protótipo de secador de camada fixa para café (Coffea arabica L.) com sistema mecânico**. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa, MG, v. 24, n. 2, p. 37-41, 1999.

CAMPOS, M. M.; TEIXEIRA, H. **Controles típicos de equipamentos e processos**. Paraná: Edgard Blucher, 2006.

CAVARIANI, C. **Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo de ar**. f. 85, Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Esalq-USP, 1996.

CEPLAC - Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. **Melhoria da qualidade do cacau**. 2011. Disponível em

<http://www.ceplac.gov.br/restrito/publicacoes/cartilhas/CT_04.pdf>. Acesso em 29 de ago. 2016.

CEPLAC - Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. **Retomada das exportações de cacau dá novo ânimo aos produtores.** 2015. Disponível em <<http://www.ceplac.gov.br/restrito/lerNoticia.asp?id=2263>>. Acesso em 16 de ago. 2016.

CHEN, D, ZHENG, Y, ZHU, X. **In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages.** Bioresource Technology, v. 131, p. 40–46, China, 2013.

CHINENYE, N.M.; OGUNLOWO, A.S.; OLUKUNLE, O.J. Cocoa Bean (*Theobroma Cacao* L.) Drying Kinetics. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 70, n. 4, p.633-639, 2010.

COLAK, N., HEPBASLI, A. **A review of heat pump drying: Part 1 – Systems, Models and studies.** Energy Conversion and Management 50, 2180–2186, 2009.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Perspectiva para a agropecuária.** V.2 – Safra 2014/2015, Brasília, 2014.

DISSA, A. O.; DESMORIEUX, H.; SAVADOGO, P. W.; SEGDA, B. G. e KOULIDIATI, J. Shrinkage, porosity and density behavior during convective drying of *Spirulina*. **Journal of Food Engineering**. v. 97, p. 410 – 418, 2010.

EFRAIM, P., ALVES, A. B., & JARDIM, D. C. P. **Polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde.** Brazilian Journal of Food Technology, 14(3), 181-201, 2011.

EFRAIM, P.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; JARDIM, D. C. P.; NISHIKAWA, A.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N. **Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 30, p. 142-150, 2010.

FERNANDES, C. F. **Análise da Eficiência Energética da Secagem de Pasta em Leito de Jorro.** Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, p. 80, 2005.

FERREIRA, A. C. R.; AHNERT, D.; MELO NETO, B. A.; Mello, D. L. N. **Guia de Beneficiamento de Qualidade de Cacau.** 1. ed. Ilhéus: Instituto Cabruca, v. 1. p. 52, 2013.

FERREIRA, M. M. P. **Desenvolvimento, caracterização e secagem de sementes com cobertura artificial.** Doutorado, PPG-EQ/UFSCAR, 235 p., 2003.

FINE, A.M. **Oligomeric Proanthocyanidin Complexes: History, Structure, and Phytopharmaceutical Applications.** Alternative Medicine Review, v.5, n.2, p.144-151, 2000.

FRANCO, M. **Integração Energética de Sistemas de Evaporação Localizados Abaixo do Ponto Pinch**. Campinas, SP, FEQ/UNICAMP, 100p (Dissertação de Mestrado), 2001.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; MAGALHÃES, F. E. de A.; BAPTESTINI, F. M. **Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem**. Acta Scientiarum. Agronomy, Maringá, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2011.

GRABOWSKI, S., MARCOTTE, M., POIRIER, M., KUDRA, T. **Drying Characteristics of Osmotically Pretreated Cranberries – Energy and Quality Aspects**. Drying Technology. vol.20, n. 10, p.1989-2004. 2002.

HACIHAFIZOGLU, O.; CIHAN, A.; KAHVECI, K. **Mathematical modelling of drying of thin layer rough rice**. Food and Bioproducts Processing, v. 86, n. 4, p. 268-275, 2008.

HEIM, K.E.; TAGLIAFERRO, A.R.; BOBILYA, D.J. **Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships**. Journal of Nutritional Biochemistry, n.13, p. 572-584, 2002.

HENDERSON, J.M.; HENDERSON, S.M. **A Computational Procedure for Deep-Bed Drying Analysis**. Journal of Agricultural Engineering Research, v.13, p.87-95, 1968.

HII, C.L., LAW, M.C., LAW, S. **Simulation of heat and mass transfer of cocoa beans under stepwise drying conditions in a heat pump dryer** Journal of Food Engineering. 91 (2), 276–282, 2013.

Hubinger, M. D. **Modelagem, simulação e avaliação energética e exegética de secadores de leite desluzante**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1993.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA)**, julho de 2016. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp?t=1&z=t&o=26&u2=1&u3=1&u4=1&u1=35>> Acesso em: 29 de ago. 2016.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

ICCO - INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. **Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics**, Vol. XLII, No. 1, Cocoa year 2015/16. Disponível em: <<http://www.icco.org>>. Acesso em 29 de ago. 2016.

JAIAS, D. and KHANGURA, B., W., N. **Controlled atmosphere storage of grains**. Postharvest News and Information, 2(6):422-427. London, 1991.

KUDRA, T. **Instantaneous Dryer Indices for Energy Performance Analysis**. Inzynieria Chemiczna i Procesowa. Vol 19, n.1 pp.163-172, 1998.

KUDRA, T. **Energy aspects in drying**. *Drying Technology*, 22, 917-932. 325-350, 2004.

LEES, R. **Análisis de Los Alimentos: Métodos Analíticos Y de Control de Calidad**. 2 Ed, Editorial Acribia, Zaragoza, España, 1980.

LEITE, P. B. **Caracterização de chocolates provenientes de variedades de cacau Theobroma cacao L. resistentes a vassoura de bruxa**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

LEONEL, E. C. **Análise da eficiência energética e otimização de secadores rotativos**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Carlos, UFSCar, f. 64, 2014.

LEWIS, W. K. **The rate of drying of solids materials**. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.13, n° 5, p.427-432, 1921.

LIMA, L. J. R.; ALMEIDA, M. H.; NOUT, R. M. J.; ZWIETERIG, M. H. Theobroma cacao L., “The Food of the Gods”: quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of fermentation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 51, n. 8, p. 731–761, 2011.

MAO, T. K.; POWELL, J. W.; KEEN, C. L.; SHIMITZ, H. H; HAMMERSTONE, J. F.; GERSHWIN, M. E. **The effect of cocoa procyanidins on the transcription and secretion of interleukin 1 β in peripheral blood mononuclear cells**. *Life Sciences*, Elmsford, v. 66, 2000. In: EFRAIM, P.; ALVES, A.B.; JARDIM, D.C.P. Review: Polyphenols in cocoa and derivatives: factors of variation and health effects. *Braz. J. Food Technol.*, v. 14, n. 3, p. 181-201. 2011.

MATTIA, C. D.; MARTUSCELLI, M.; SACCHETTI, G.; SCHEIRLINCK, I.; BEHEYDT, B.; MASTROCOLA, D.; PITTIA, P. Effect of Fermentation and Drying on Procyanidins, Antiradical Activity and Reducing Properties of Cocoa Beans. **Food Bioprocess Technol**. v. 6, p. 3420–3432, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Indicação Geográfica-IG**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/indicacao-geografica>. Acesso em: 29 de ago. 2016.

MÖHLER, B. C. **Avaliação das características de secagem dos grãos de soja**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 35, 2010.

MORAES, R. I. d R. **Estudo numérico e experimental do armazenamento de energia por calor latente em um leito fixo**. Campinas, SP: [s.n.], 2012.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009

MUJUMDAR, A. S.; LAW, C. L. **Drying technology: trends and applications in postharvest processing**. Food and Bioprocess Technology 3 (6), 843–852, 2010.

NASCIMENTO, H. S.; **Melhoria do aroma de chocolate, por tratamento enzimático, em amêndoas de cacau de baixa qualidade**. 2010. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana-BA, 2010.

NEVES, E.; PESKE, S. T.; VILLELA, F. A.; BAUDET, L.; PERES, W. B. Secagem de sementes de milho em espiga, em função da altura da camada e fluxo de ar. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 27, n. 2, p.117-124, 2005.

NYCHAS, G.J.E. **Natural antimicrobials from plants**. In: New Methods of Food Preservation, Londres, Blackie Academic Professional, p.58-59, 1995.

NISHIYAMA, Y.; CAO, W.; LI, B. **Grain intermittent drying characteristics analyzed by a simplified model**. Journal of Food Engineering, v. 76, n. 3, p. 272-279, 2006.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ACRE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri-SP: Manole, p. 1-50, 2006.

OVERHULTS, D. G.; WHITE, G.M.; HAMILTON, H.E.; ROSS, I.J. **“Drying Soybeans with Heated Air”**. Transactions. of the American Society of Agricultural Engineer, v.16, n.2, p.195-200, 1973.

PAGE, G.E. **Factors Influencing the Maximum Rates of Air Drying Shelled Corn in Thin Layer**. 1949. Dissertação (mestrado) - Purdue University, Lafayette: Indiana, 1949.

PÁRAMO, D.; GARCÍA-ALAMILLA, P.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; ROBLES-OLVERA, V. J.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 276-283, 2010.

PARK, K.J., NOGUEIRA, R.I. **Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos**. In: Engenharia Rural, Piracicaba: ESALQ/USP. v. 3, n. 1, p.81-86, 1992.

PARK, K. J.; ANTONIO. G. C; OLIVEIRA. R. A; PARK. K. L. B. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem**. CT&EA, Campinas – SP 2007.

PARRY, J. L. Mathematical Modeling and computer Simulation of Heat and Mass Transfer in Agricultural Grain Drying: A Review. **J. Agric. Eng. Res**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 1985.

PAULI, P. A. **Avaliação da composição química, compostos bioativos e atividade antioxidante em cogumelos comestíveis**. F. 73. Dissertação (Alimentos e Nutrição). Centro de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2010.

PAVANELLI, P. E. **Controle PID Aplicado à Secagem Contínua de Pasta em Leito de jorro.** São Carlos SP, PG-EQ/UFSCar, 83p. (Trabalho de Graduação), 2003.

PEREIRA, J. A. M. **Água no grão, comportamento, disponibilidade, e reação com a tecnologia de armazenagem.** Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 1995.

PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos.** Editora Blucher, São Paulo, 2005.

PERRY, J. H. **Chemical engineer's handbook.** 6. ed. New York: Mc Graw-Hill, p. 1078, 1984.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H.; ABADIE, V. H.; ABBOTT, M. M. **Manual de engenharia química.** 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PESKE, S.T.; ROSENTHAL, M.D.; ROTA, G.R.M. **Sementes: Fundamentos científicos e tecnológicos.** 3ª edição. Pelotas: Editora rua Pelotas, 2012.

PIETTA, P.G. **Flavonols as antioxidants.** *Journal of Natural Products*, Itália, n.63, p.1035-1042, 2000.

PRADO, M. M. **Secagem de sementes de mamão papaya.** Mestrado, PPG-EQ/UFSCar, São Carlos-SP, 108 p., 1999.

RESENDE, O.; ULLMANN, R.; SIQUEIRA, V. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, L. U. **Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem.** *Engenharia Agrícola*, v.31, p.1123-1135, 2011.

RODRIGUES, M.E.A.; ALMEIDA, F.A.C.; GOUVEIA, J.P.G.; SILVA, M.M. **Avaliação da temperatura e velocidade do ar na secagem de goiaba.** *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande.* v.4, n.2, p.141-147. 2002.

ROHAN, T.H.; **El Beneficio del cacao bruto destinado al Mercado.** Roma, 1964.

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

RUSCONI, M., CONTI, A. *Theobroma cacao* L., the Food of the Gods: **A scientific approach beyond myths and claims.** *Pharmacological Research*, vol. 61 (1), pp. 5-13, 2010.

SALAS, P. G.; CARAVACA, A. M. G.; ROMÁN, D. A.; CARRETERO, A. S.; HERNÁNDEZ, E. G.; VILLANOVA, B. G.; GUTIÉRREZ, A. F. Influence of technological processes on phenolic compounds, organic acids, furanic derivatives, and antioxidant activity of whole-lemon powder. *Food Chemistry*, v. 141, p. 869-878, 2013.

SANBONGI, C.; OSAKABE, N.; NATSUME, M.; TAKIZAWA, T.; GOMI, S.; OSAWA, T. Antioxidative polyphenols isolated from *Theobroma cacao*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 46, 1998. In: EFRAIM, P.; ALVES, A.B.; JARDIM, D.C.P. Review: Polyphenols in cocoa and derivatives: factors of variation and health effects. *Braz. J. Food Technol.*, v. 14, n. 3, p. 181-201. 2011.

SANTOS, D. C.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F.; OLIVEIRA, E. N. A. **Cinética de secagem de farinha de grãos residuais de urucum**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 17, n. 2, p. 223-231, 2013.

SCHWAN, R. F.; WHEALS A. E. **The Microbiology of Cocoa Fermentation and its Role in Chocolate Quality**. *Crit.Rev. FoodSci.Nutr.* v. 44, p. 205–221, 2010.

SERRA, W. S. **Manual do Cacaucultor: com perguntas e respostas**. p177-207, 2004.

SFREDO, M. A. **Secagem de café para obtenção de bebidas finas**, 197 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.

SILVA, F. A. K.; BEZERRA, G. S.; CHAVES, M. J. L.; SÁ, D; M. A. T. BRAGA, R. C. **Características física do suco caju adicionadas de galactomanas de *Adenantha pavonina***. VII CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO (CONNEPI). Palmas, Tocantins, 2012.

SILVA, J. S.; BERBERT, P. A. **Colheita, secagem e armazenamento**. Viçosa: Aprenda Fácil, p. 145, 1999.

SILVA NETO, P. J. et al. **Sistema de produção de cacau para a Amazônia brasileira**. Belém: CEPLAC, 2001. Disponível em: <<http://www.ceplacpa.gov.br/site/wpcontent/uploads/2009/12/sistema%20producao%20cacau.pdf>>. Acesso em: 07 set. 2016

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

SIQUEIRA, J.O.; NAIR, M.G.; HAMMERSCHIMIDT, R.; SAFIR, G.R. Significance of phenolic compounds in plant-soil-microbial systems. **Critical Reviews in Plant Science**, v. 10, n.1, p. 63-121, 1991.

STEINBERG, F. M.; BEARDEN, M. M.; KEEN, C. L. Cocoa and chocolate flavonoids: Implications for cardiovascular health. *Journal of the American Dietetic Association*, Chicago, v. 103, 2003. In: EFRAIM, P.; ALVES, A.B.; JARDIM, D.C.P. Review: Polyphenols in cocoa and derivatives: factors of variation and health effects. *Braz. J. Food Technol.*, v. 14, n. 3, p. 181-201. 2011.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

TAKAMATSU, T. The nature and role of process systems engineering. **Computers & Chemical Engineering**, Kyoto, v. 7, n. 4, p. 203-218, 1983.

TARIGAN, E. et al. Drying characteristics of unshelled kernels of candle nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, p. 828-823, 2007.

TRINDADE, M. **Secagem de soja em camada espessa: Modelagem matemática e simulação numérica**. 102 f. Dissertação de mestrado (Modelagem Matemática) – Universidade Regional do Noroeste do estado do RS. – UNIJUI. Ijuí, 2013.

VALSECHI, O. A. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, p. 48, 2006.

VILLELA, F. A.; SILVA, W.R. **Curvas de secagem de sementes de milho utilizando o método intermitente**. Scientia Agrícola, Piracicaba, v.49, n.1, p.145-153,1992.

VINHÁES, J. C. **São Jorge dos Ilhéus: da Capitania ao fim do século XX**. Ilhéus: Editus, p. 352, 2001.

WEBER, E. A. **Excelência em beneficiamento e armazenamento de grãos**. Canoas, RS: Editora Salles, 2005.

PIETTA M, SHAHIDI F. **Evening primrose meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals**. J Agric Food Chem; 47 (5): 1801-12, 1999.

WOLLGAST, J.; ANKLAN, E. **Review in polyphenols in Theobroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification**. Food Research International, n. 33, p. 423-447, 2000.

APÊNDICE A

Foi observado durante os experimentos de determinação de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante no trabalho do COBEQ de Imberti et al. (2016) os dados na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Análise dos compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

Ensaio	V (m/s)	Modulação da Temperatura	Folin-Ciocalteu mg/ml	AA média - DPPH %
1	1,5	<i>Step Down</i>	0,204	10,288
2	2,5	<i>Step Down</i>	0,236	15,007
3	1,5	<i>Step Up</i>	0,283	36,424
4	2,5	<i>Step Up</i>	0,248	35,805
5	2,0	Fixo	0,245	31,83
6	2,0	Fixo	0,246	21,046
7	2,0	Fixo	0,247	18,017

Fonte: O autor.

Foi observado pouca diferença de concentração de compostos fenólicos entre um ensaio e outro é justificada pelo fato de todas as amostras terem o mesmo tempo de residência na etapa da secagem.

Nos cálculos de atividades antioxidantes, com o uso do DPPH foram verificadas que nas amostras 3 e 4 apresentaram maiores percentuais de atividades antioxidantes, indo de encontro com os resultados de compostos fenólicos. Tanto no *Folin-Ciocalteu* e DPPH foram preparadas novas soluções nos três dias de experimentos, pois estas soluções são muito reativas e modificam com o tempo.