

ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM, EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DO ÓLEO DAS SEMENTES DE MARACUJÁ DO MATO (PASSIFLORA CINCINNATA MAST.)

Julianna Karla Santana Andrade¹; Gabriel Francisco da Silva²; Lília Calheiros de Oliveira Barretto³; João Antonio Belmino dos Santos⁴

¹Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
juhandradi@gmail.com

²Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
gabriel@ufs.br

³Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
liliacalheiros@gmail.com

⁴Universidade Federal de Sergipe – UFS – São Cristóvão/SE – Brasil
joaoantonio@ufs.br

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de aproveitamento de semente de maracujá do mato (Passiflora cincinnata Mast.) para a extração de óleo. As sementes foram desidratadas em um secador convectivo, com finalidade de estudar as melhores condições de secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70° C e ajustar os dados experimentais de cinética de secagem aos modelos matemáticos propostos pelas equações de Brooker, Fick, Lewis e dos Resíduos, utilizando-se regressão não-linear. Também foram realizadas as extrações dos óleos dessas sementes, nas diferentes temperaturas estudadas, através do sistema Soxhlet. Posteriormente, foram realizadas as análises físico-químicas e de estabilidade térmica dos óleos. Os modelos de Brooker e Lewis obtiveram os melhores ajustes para a cinética de secagem na temperatura de 70°C, cujo R² foi superior a 0,9998. Os óleos extraídos das sementes apresentaram densidade entre 0,90 e 0,94; índice de refração com valores entre 1,45 e 1,48 e atividade de água entre 0,58 e 0,74. Quanto à estabilidade térmica, as curvas de TG/DTG e DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos, indicando perda de voláteis e decomposição térmica dos resíduos, sendo a amostra totalmente decomposta até 600°C.

Palavras-chave: aproveitamento de resíduos, secagem, óleo, estabilidade térmica.

Abstract

*The aim of this work was to study the feasibility of using wild passion fruit (*Passiflora cincinnata* Mast.) seeds for oil extraction. The seeds were dehydrated in a convective dryer purposing to study the best drying conditions at the temperatures of 50, 60 and 70°C. Drying kinetics experimental data was adjusted to the mathematical models proposed by Brooker, Fick, Lewis and Residues equations, using non-linear regression. Oils extractions were performed in different temperatures through Soxhlet system. Subsequently, physico-chemical analyses and thermal stability studies of the oils were carried out. Brooker and Lewis mathematical models presented the best settings for the kinetics drying at the temperature of 70°C which R^2 was higher than 0.9998. The oils extracted from the seeds presented density values between 0.90 and 0.94, refractive index between 1.45 and 1.48 and water activity from 0.58 until 0.74. Referring to thermal stability, the TG/DTG and DSC curves showed endothermic and exothermic peaks, indicating loss of volatile compounds and residues thermal decomposition. Samples were totally disintegrated over 600°C.*

Key-words: residues utilization, drying, oil, thermal stability.

1.INTRODUÇÃO

O maracujazeiro é uma planta da família Passifloraceae, originário da América Tropical, onde se destaca o gênero *Passiflora*. Cerca de 150 espécies são nativas do Brasil, das quais mais de 60 produzem frutos que podem ser aproveitados direta ou indiretamente como alimentos (ITAL, 2008). A *Passiflora cincinnata* Mast., popularmente conhecida como maracujá do mato, é uma espécie nativa das regiões semi-áridas do Nordeste que atualmente vem sendo empregada na alimentação de animais silvestres e como fonte de vitamina C para a população sertaneja (ARAÚJO, 2004).

A produção industrial de sucos de frutas contribui para a geração de grande quantidade de resíduos agroindustriais, como sementes, fibras e cascas, resultantes das atividades de processamento industrial, a exemplo da produção do suco de maracujá. A quantidade de resíduos eliminados resulta em um problema ambiental, sendo que grande parte desse resíduo é constituído das sementes de maracujá, que são fonte de óleo, o qual pode ser utilizado em indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêuticos, como alternativa para reduzir os impactos ambientais (OLIVEIRA, 2013).

A secagem de produtos agrícolas pode ser definida como um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, que consiste na remoção da umidade excessiva contida no interior do grão por meio de evaporação, geralmente causada por convecção forçada de ar aquecido, de modo a permitir a manutenção de sua qualidade durante o armazenamento, por longos períodos de tempo (JÚNIOR, 1999).

A extração por solvente é uma operação de transferência de massa amplamente utilizada na indústria de alimentos para retirar o óleo de sementes oleaginosas. Após terem seu tamanho

reduzido, estas sementes são colocadas em contato com o solvente, de maneira que ocorra a transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida (PERRY, 2008).

As técnicas de análise térmica são usadas para caracterização de óleos vegetais e gorduras, dentre outros, medindo várias propriedades como decomposição térmica, comportamento e estabilidade termo-oxidativa, calor específico, tempo de armazenamento, dentre outros (MOTHE, 2002).

Diante desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi determinar as curvas de cinética de secagem de semente do maracujá do mato nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, a fim de estudar as melhores condições de secagem, bem como a extração do óleo bruto a partir dessas sementes para a caracterização físico-química e comportamento térmico, por meio das análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Secagem das sementes de maracujá do mato

A secagem das sementes foi realizada em um secador convectivo nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, as quais foram monitoradas por meio de um termômetro. A redução do teor de água das sementes foi monitorada por gravimetria, pesando-se o conjunto bandeja-amostra em balança semi-analítica em intervalos de 20 minutos. As pesagens foram realizadas até não apresentarem variações de massa das sementes.

2.2 Modelagem do processo de secagem

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Brooker, Lewis, Fick e Resíduo, utilizando-se regressão não-linear com o auxílio do programa computacional Statistica 7.0 (2004). As equações dos modelos matemáticos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos matemáticos de secagem.

<i>Modelos</i>	<i>Designação dos modelos</i>
Brooker	$UR=c \exp(-kT)$
Lewis	$UR=\exp(-kT)$
Fick	$UR=a1 \exp(-b1T)+ a2 \exp(b2T)+a3\exp(-b3T)$
Resíduo	$UR=a \exp(-bT)+ c \exp(-dT)$

Em que:

a, b, c, d: coeficientes do modelo;

K: coeficiente de secagem;

T: tempo de secagem.

2.3 Extração do óleo das sementes de maracujá do mato

A extração foi feita utilizando-se um extrator Soxhlet com solvente n-hexano (POLYQUIM), durante 6 horas. Após este período o solvente foi evaporado em rota evaporador para obtenção do óleo.

2.4 Análises físico-químicas do óleo

A determinação do teor de água foi realizada através de um equipamento AquaLab (Série3 modelo TE). As análises de índice de refração e densidade foram determinadas de acordo com os métodos propostos pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

2.5 Estabilidade térmica do óleo das sementes de maracujá do mato

A amostra do óleo das sementes de maracujá do mato foi submetida aos ensaios de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG/DTG e DSC foram obtidas, respectivamente, por meio da termobalança TGA-60 e célula DSC-60, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min.

Os ensaios de TG/DTG foram realizados na faixa de temperatura de 25 à 900°C, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100mL/min), utilizando-se porta amostra de Alumina contendo aproximadamente 5 mg de amostra. As curvas DSC foram obtidas entre 25 a 600°C, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100mL/min), empregando-se cápsula de Al contendo cerca de 2 mg de amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de secagem e modelagem matemática

As curvas de secagem das sementes de maracujá do mato nas temperaturas de 50, 60 e 70°C estão apresentadas na Figura 1. Observa-se que a secagem das sementes de maracujá do mato ocorreu em período decrescente devido à redução do teor de água ao decorrer do tempo de secagem.

A melhor condição de secagem foi obtida na temperatura de 70°C, provocando uma diminuição no tempo total de secagem em relação às demais temperaturas inferiores estudadas.

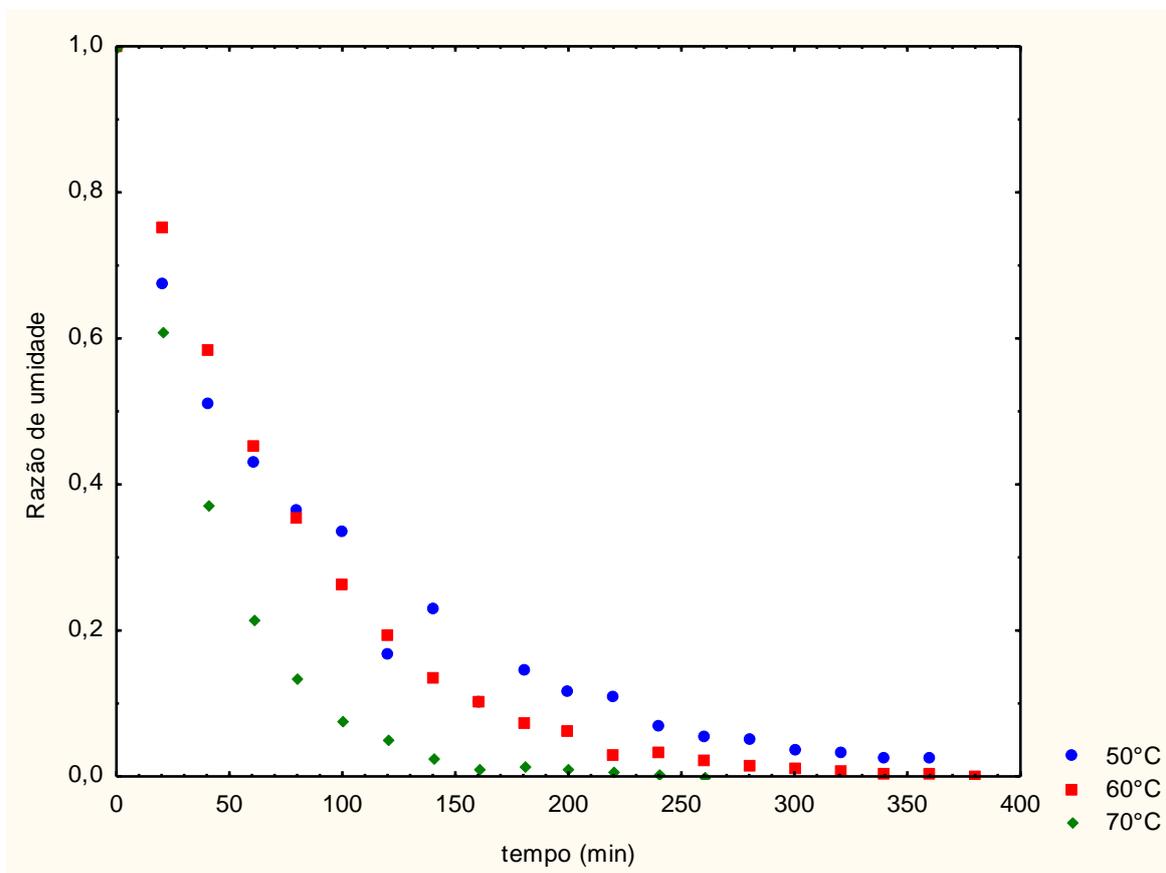


Figura 1 – Variação da razão de umidade em função do tempo nas temperaturas 50, 60 e 70°C de secagem das sementes de maracujá do mato.

Estes resultados da secagem das sementes de maracujá do mato podem ser comparados aos obtidos por Mendonça *et al.* (2009), que estudaram a secagem em camada delgada do resíduo de maracujá (*Passiflora edulis*), em diferentes condições de temperatura (50 a 70°C). Com base nos dados de secagem, para atingir umidade de equilíbrio em base seca (b.s.), foram necessários 450, 400 e 300 minutos, nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, respectivamente e velocidade do ar de secagem 2,5 m/s.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de secagem de semente do maracujá em diferentes temperaturas.

Conforme os dados apresentados na Tabela 2, observa-se que, para todas as temperaturas avaliadas, os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais apresentaram coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,9846.

Todos os modelos obtiveram ajustes próximos em relação ao coeficiente de correlação, porém, os resultados indicam que os modelos de Brooker e Lewis representam os melhores ajustes dos parâmetros ao processo de secagem, pois apresentaram baixos valores do erro médio relativo, (ϵ médio, %).

Tabela 2 – Parâmetros das equações obtidos com o ajuste de diferentes modelos matemáticos para cinética de secagem de semente de maracujá do mato.

Parâmetros	Temperaturas (°C)			Equação
	50	60	70	
k	0,0117	0,0137	0,0251	BROOKER
c	0,9231	1,0041	1,0025	
R ²	0,9882	0,9994	0,9999	
ϵ médio (%)	0,0164	0,0039	0,0020	
a1	0,0947	-1,6284	0,3398	FICK
b1	0,0071	0,0193	0,0251	
a2	0,2207	1,3103	0,3318	
b2	0,0951	0,0167	0,0251	
a3	0,6849	1,3103	0,3308	
b3	0,0104	0,0167	0,0251	
R ²	0,9947	0,9997	0,9999	
ϵ médio (%)	0,1117	730,5024	5038,0371	
a	0,2286	0,5031	2,5626	RESÍDUO
b	0,0909	0,0137	0,0230	
c	0,7717	0,5009	-1,5610	
d	0,0098	0,0137	0,0218	
R ²	0,9947	0,9994	0,9999	
ϵ médio (%)	0,0005	0,0068	2,0041	
k	0,0128	0,0136	0,0250	LEWIS
R ²	0,9846	0,9994	0,9998	
ϵ médio (%)	0,0000	0,0000	0,0000	

De acordo com os resultados para todos os dados experimentais, os parâmetros dos modelos de Brooker e Lewis obtiveram melhores ajustes para a cinética de secagem da semente na temperatura de 60 e 70°C, cujo coeficiente de correlação foi 0,999; podendo ser utilizado na estimativa das curvas de secagem de semente de maracujá do mato.

3.2 Características físico-químicas do óleo das semente de maracujá do mato.

A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas dos óleos da semente de maracujá do mato extraído por sistema Soxhlet em diferentes temperaturas de secagem.

Analisando os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas dos óleos, percebe-se uma variação entre valores encontrados nas determinações de densidade, índice de refração e atividade de água o que pode estar relacionado ao solvente n-hexano e as diferentes temperaturas utilizadas para a extração.

Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo das sementes de maracujá do mato.

Determinações	Temperaturas (°C)		
	50	60	70
Densidade	0,9349±0,0142	0,9433±0,0278	0,9087±0,0228
Índice de refração	1,4850±0,0025	1,4625±0,0050	1,4750±0,0025
Atividade de água	0,7445±0,0105	0,6000±0,0130	0,5885±0,0235

Malacrida *et al.* (2012), Liu *et al.* (2009) e Oliveira *et al.* (2013), ao estudarem as características físico-químicas do óleo das semente de maracujá amarelo extraído por solvente, obtiveram valores de índice de refração igual a 1,4682; 1,4680 e 1,4772; respectivamente. Observa-se que os valores foram semelhantes aos valores obtidos para o óleo de semente de maracujá do mato. Liu *et al.* (2009) também determinou a densidade do óleo, cujo valor encontrado (0,9171) foi próximo ao obtido para o óleo do maracujá do mato na temperatura de 70°C.

Em relação à atividade de água, observa-se que o resultado obtido foi inversamente proporcional à temperatura empregada, ou seja, quanto maior a temperatura de secagem para extração do óleo, menor foi o teor de água livre presente no produto.

Para a temperatura de 50°C houve uma maior intensidade de atividade de água e índice de refração, o que pode promover uma degradação e auto-oxidação dos compostos em um período de tempo inferior às demais temperaturas analisadas, além do favorecimento de crescimento de microrganismos.

3.3 Estabilidade térmica do óleo

Analisando as curvas de TG/DTG (Figura 2) observa-se a ocorrência de dois eventos de perda de massa. O primeiro evento a 408°C, onde houve liberação de água e voláteis, com perda de massa de 31%. O segundo evento ocorreu a 419°C, apresentando uma perda de 66,9% em relação aos intervalos de temperatura.

Na Figura 2, a curva de TG mostra que o óleo sofreu uma degradação completa em aproximadamente 520 °C, portanto não há resíduo no final do ensaio.

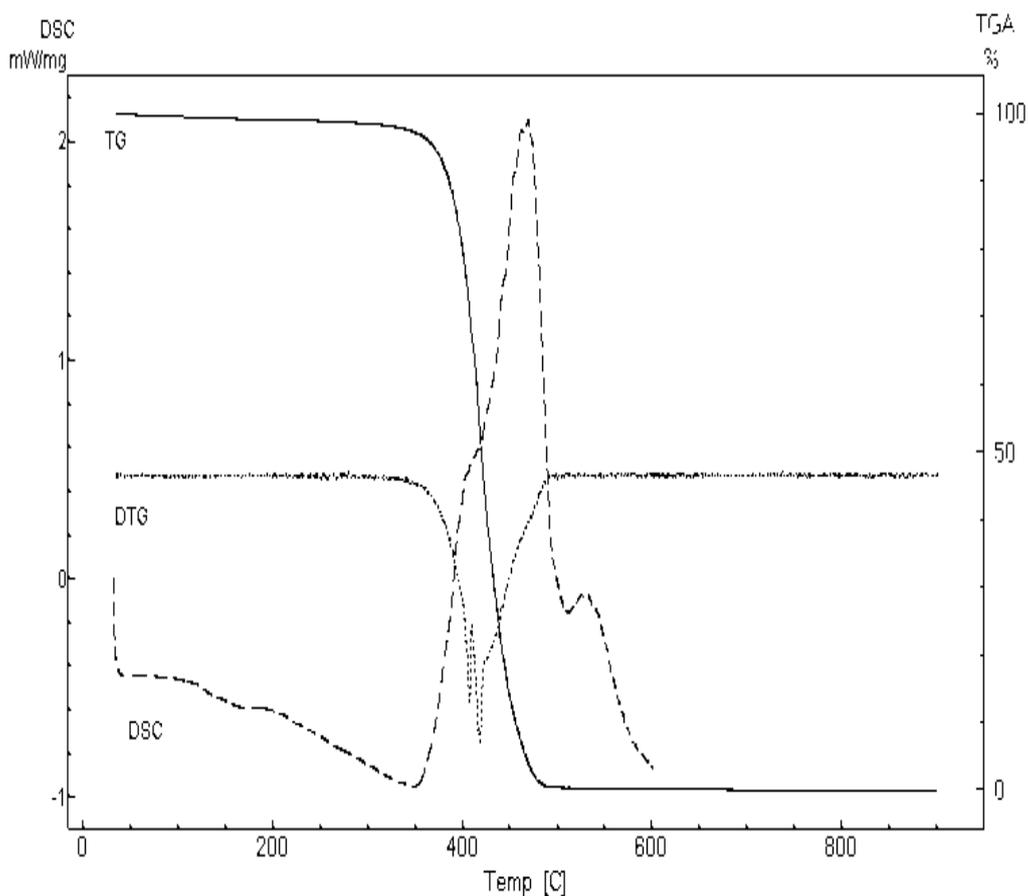


Figura 2 – Curvas TG/DTG e DSC da amostra de óleo da semente de maracujá do mato.

Na curva DSC pôde-se observar que a amostra apresenta dois eventos consecutivos. Em que o primeiro evento ocorreu em faixa de temperatura de 90 a 390°C, apresentando um pico endotérmico na temperatura de 346°C, indicando perda de água e voláteis. O segundo evento, que ocorreu em região de temperatura entre 390 e 507°C correspondeu a um pico exotérmico a 470°C que foi atribuído à decomposição térmica dos resíduos. Até 600°C a amostra está totalmente decomposta.

4. CONCLUSÕES

Os modelos de Brooker e Lewis obtiveram os melhores ajustes para a cinética de secagem na temperatura de 70°C, cujo R^2 foi superior a 0,9998; podendo ser utilizados na estimativa das curvas de secagem das sementes de maracujá do mato.

As análises físico-químicas dos óleos das sementes de maracujá do mato apresentaram valores próximos aos resultados da literatura científica descrita para óleos de semente de maracujá.

Quanto à estabilidade térmica, as curvas de TG/DTG e DSC demonstraram, através da temperatura de decomposição, que o óleo de maracujá do mato apresenta alta estabilidade térmica.

5. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, F. P. de; SANTOS, C. A. F. dos; MELO, N. F. de. **Propagação vegetativa do maracujá do mato**: Espécie resistente à seca, de potencial econômico para agricultura de sequeiro. Instruções Técnicas da Embrapa Semi-Árido – Petrolina-PE, 2004.
- ITAL, Frutas tropicais v. 9 **Maracujá** – da cultura ao processamento e comercialização. ITAL, v.9, 207 p., 1980.
- JÚNIOR, P. C. A.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.3, n.3, p.349-353, 1999.
- LIU, S.; YANG, F.; ZHANG, C.; JI, H.; HONG, P.; DENG, C. Optimization of process parameters for supercritical carbon dioxide extraction of Passiflora seed oil by response surface methodology. **The Journal of Supercritical Fluids** 48 (2009) 9–14.
- MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Yellow Passion Fruit Seed Oil (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*): Physical and Chemical Characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.55 n.1: pp. 127-134, Jan/Feb 2012.
- MENDONÇA, N. B.; PENA, R. da S. **Secagem em camada delgada da fibra residual do maracujá**. B.CEPPA, Curitiba, v. 27, n. 2, p. 257-270, jul./dez. 2009.
- MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. de **Análise térmica de materiais**. – São Paulo: Editora, 2002.
- OLIVEIRA, R. C. de; BARROS, S. T. da V. de ; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering** 117 (2013) 458–463.
- PERRY, R. H., BENSCHOW, L. R., BEIMESCH, W. E., et al. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.

Recebido: 01/10/2013

Aprovado: 01/11/2013