



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA SECAGEM DO CORANTE
HIDROSSOLÚVEL DE URUCUM (*Bixa orellana* L.) EM LEITO DE JORRO**

ADRIANO GOMES PAIXÃO DA SILVA

Belém

2016

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA SECAGEM DO CORANTE
HIDROSSOLÚVEL DE URUCUM (*Bixa orellana* L.) EM LEITO DE JORRO**

ADRIANO GOMES PAIXÃO DA SILVA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Maria Leal Costa.

Coorientação: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de
Faria

Belém

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Silva, Adriano Gomes Paixão da, 1990-
Análise experimental da secagem do corante
hidrossolúvel de urucum (bixa orellana l.) em leito de
jorro / Adriano Gomes Paixão da Silva. - 2016.

Orientadora: Cristiane Maria Leal Costa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Belém, 2016.

1. Secagem. 2. Corantes- Secagem. 3. Urucum.
4. Planejamento experimental. I. Título.

CDD 22. ed. 660.28426

ADRIANO GOMES PAIXÃO DA SILVA

ANÁLISE EXPERIMENTAL DA SECAGEM DO CORANTE
HIDROSSOLÚVEL DE URUCUM (*Bixa orellana* L.) EM DE LEITO DE JORRO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

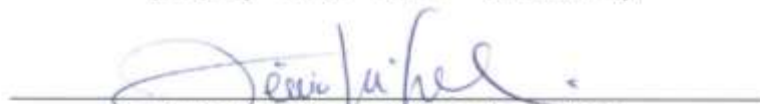
DATA DA AVALIAÇÃO: 15/02/2016

CONCEITO: Aprovado

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra. Cristiane Maria Leal Costa
(PPGEQ – ITEC – UFPA – Orientadora)



Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(PPGEQ – ITEC – UFPA – Coorientador)



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto
(FEQ – UNICAMP – Membro)



Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPGEQ – ITEC – UFPA – Membro)



Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues
(PPGCTA – ITEC – UFPA – Membro)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela concessão da vida, saúde e das oportunidades, como esta, de poder aprender e crescer constantemente.

Agradeço ao meu pai Gilberto Almeida da Silva e a minha mãe Solange Gomes Paixão da Silva pela constante apoio, amor e disponibilidade em todos os momentos.

Ao DeeJay e companheiro de todas as horas Hélio Diangelles.

A Dra. Professora Cristiane Maria Leal Costa por todo o suporte como orientadora oferecido a mim e a todo grupo de pesquisa que foram primordiais para que este trabalho tivesse andamento. Agradeço a ela também pelas horas de sono perdidas.

Agradeço ao Professor Dr. Lênio José Guerreiro de Faria pela enorme ajuda como coorientador em todo o processo de andamento deste trabalho.

Agradeço a todos os amigos de laboratório que de alguma forma contribuíram muito para o aumento de informações importantes para este trabalho Lorena Corumbá, Daniela Souza, Maria Valente e Hellen Furtado.

Agradeço a futura doutora Elza Brandão Santana que foi de enorme ajuda na execução e planejamento deste trabalho.

Agradeço aos Professores Doutores Osvaldir Pereira Taranto, Sandra Cristina dos Santos Rocha e a doutoranda Kaciane Andreola pela recepção e ajuda na FEQ – UNICAMP.

Agradeço a CAPES (Projeto Casadinho/Procad) pelo apoio financeiro e ajuda de custo para a realização deste trabalho e a UNICAMP pelo apoio na infraestrutura disponibilizada.

RESUMO

O corante hidrossolúvel do urucum sal de norbixina é usado na indústria de fármacos, cosméticos e principalmente no setor industrial de alimentos em aplicações na panificação, embutidos, iogurtes, confeitos, massas alimentícias, queijos, biscoitos recheados, sucos concentrados e outros. A baixa toxicidade e a sua capacidade de coloração fazem deste um corante natural muito atrativo e conveniente, em substituição a muitos corantes sintéticos. Essas características estimulam buscar formas de viabilizar a utilização dos corantes naturais na indústria de diversos segmentos, além de fomentar pesquisas acerca de sua obtenção de modo que se tenha um produto com as características e qualidades desejadas. Neste trabalho realiza-se a análise experimental da secagem do corante hidrossolúvel de urucum (*bixa orellana*) em leite de jorro, utilizando a fécula de mandioca como agente carreador e partículas de poliestileno de baixa densidade (PEBD) como material inerte. A extração do corante foi realizada por imersão e agitação das sementes de urucum em solução hidróxido de potássio a 5%. São avaliadas estatisticamente a influência das variáveis de entrada do processo de secagem temperatura (70, 80 e 90 °C), pressão de atomização (10, 15 e 20 Psi) e vazão de atomização da suspensão (10, 7 e 8,5 mL/min) nas respostas: rendimento de coleta do pó (η), teor de umidade (U) e teor de sal de norbixina do corante em pó (S), utilizando o aplicativo Statistica®7.0. A estimativa da condição ótima de secagem dentro do domínio experimental analisado é determinada em função das variáveis de entrada aplicando o conceito de desejabilidade global. A partir das condições estabelecidas neste trabalho, alcançou-se um valor ótimo da Função de Desejabilidade considerado como muito bom e que corresponde à temperatura do ar de secagem de 82,6 °C, pressão de atomização de 13,7 Psi e a vazão da suspensão corante de 10 mL/min, gerando valores satisfatórios para as variáveis de resposta correspondentes a 71,69% de rendimento, 0,06161 g H₂O/g sólidos secos de umidade e 2,3605% de teor de sal do norbixina do corante em pó.

Palavras Chaves: secagem, leite de jorro, corante natural, urucum, função desejabilidade

ABSTRACT

The water-soluble dye annatto norbixin salt is mainly used in the pharmaceuticals industry, cosmetics and especially in industrial food sector in breads, sausages, yogurts, confectionery, pasta, cheese, sandwich cookies, juice concentrates and others. The low toxicity and its coloring ability make the annatto norbixin salt a very attractive and convenient dye, replacing many synthetic dyes. These characteristics encourage to seek ways to facilitate the use of natural dyes in the various segments of industry, as well as promoting research about obtaining in order to get a product with the desired characteristics and qualities. This work it is carried out experimental analysis of water-soluble dye drying annatto (*Bixa orellana* L.) in spouted bed, using cassava starch as a carrier agent and particles of low-density poliestileno (LDPE) as an inert material. The extraction of the dye was carried out by immersion and agitation of annatto seeds in 5% potassium hydroxide solution. It is statistically evaluated the influence of the drying process input variables, temperature (70, 80 and 90 ° C), atomization pressure (10, 15 and 20 psi), and atomization of the suspension flow (10, 7 and 8.5 mL/min) one the response variables: efficiency (η), moisture content (U) and norbixin salt content of the dye powder (S), using Statistica®7.0 application. The estimate of the optimum condition of drying within the analyzed experimental area is determined based on the input variables applying the concept of global desirability. The conditions in this work, it was reached a optimum value of Desirability Function considered as very good and that matches the temperature of the drying air 82.6 °C, atomization pressure of 13.7 psi and flow of suspension dye 10 ml / min, generating satisfactory values for the response variables corresponding to 71.69 % yield, 0.06161 g H₂O/g dry solids of moisture and 2.3605 % dye of norbixin salt powder.

Key words: drying, spouted bed, natural dye annatto, desirability function

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Árvore de urucum	20
Figura 2.2 Cachopas e sementes	20
Figura 2.3 Estrutura da bixina (a) e norbixina (b).	22
Figura 2.4 Esquema da acidificação do extrato alcalino do corante das sementes de urucum.	23
Figura 2.5 Esquema de secagem por convecção	27
Figura 2.6 Leito de jorro convencional	27
Figura 2.7 Leito de jorro e suas regiões características	28
Figura 2.8 Curvas características do leito de jorro para diferentes alturas do leito.	29
Figura 2.9 Ciclo de recobrimento, secagem e rompimento do filme da suspensão no inerte	31
Figura 2.10 Sistema de um leito de jorro utilizado na secagem de pastas e suspensões	32
Figura 3.1 Partículas de PEBD utilizadas como inertes	35
Figura 3.2 Sementes de urucum utilizadas	38
Figura 3.3 Variação do teor de bixina em função da concentração de KOH e da temperatura de extração.	40
Figura 3.4 Viscosímetro rotacional modelo Haake VT 550	42
Figura 3.5 Ângulo de contato do sistema sólido – líquido – vapor	43
Figura 3.6 Goniômetro	44
Figura 3.7 Leito de jorro	44
Figura 3.8 Sistema experimental	45
Figura 4.1 Tensão e viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento	55
Figura 4.2 Curva fluidodinâmica das partículas de PEBD com carga de 1kg	57
Figura 4.3 Curvas fluidodinâmicas das partículas de PEBD sob influência das pressões de atomização de 10, 15 e 20 Psi.	58
Figura 4.4 Gráfico de barras ou de Pareto para a variável de resposta rendimento (η)	60
Figura 4.5 Gráfico de barras ou de Pareto para a variável de resposta teor de umidade (U)	63

Figura 4.6 Gráfico de barras ou de Pareto para a variável de resposta teor de sal de norbixina (S)	65
Figura 4.7 Distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos (a) e observados (b) para a variável η	68
Figura 4.8 Distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos (a) e observados (b) para a variável U	69
Figura 4.9 Distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos (a) e observados (b) para a variável S	69
Figura 4.10 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Teste de Kolmogorov-Smirnov) pra a resposta η .	70
Figura 4.11 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Teste de Kolmogorov-Smirnov) pra a resposta U.	70
Figura 4.12 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Teste de Kolmogorov-Smirnov) pra a resposta S.	71
Figura 4.13 Gráfico da função desejabilidade para as variáveis codificadas X_1 , X_2 e X_3	72
Figura 4.14 Corante em pó obtido nas condições ótimas de secagem	73
Figura 4.15 Isoterma de adsorção a 30 °C para corante de sal de norbixina em pó ajustada ao modelo de GAB	76
Figura 4.16 Microscopia ótica do corante de sal de norbixina em pó	77
Figura 4.17 Imagens MEV do corante em pó de sal de norbixina produzido nas condições ótimas de secagem: ampliações: 100 x (a), 50 x (b), 500 x (c) e 1000x (d).	77
Figura 4.18 Imagens de MEV e os respectivos espectros de EDS para diferentes pontos de análise. Ponto 1 (a); Ponto (b); Ponto 3 (c)	78
Figura 4.19 Espectro de infravermelho do corante de sal de norbixina	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Tipos de corantes empregados na produção de alimentos e bebidas	17
Tabela 2.2 Tipos de corante orgânico natural	18
Tabela 2.3 Tipos de corantes orgânicos sintéticos idênticos aos naturais	18
Tabela 2.4 Tipos de corantes artificiais	19
Tabela 2.5 Tipos de corantes inorgânicos	19
Tabela 2.6 Tipos de extração dos corantes de urucum	25
Tabela 3.1 Tipo de escoabilidade para os respectivos ângulos de repouso	37
Tabela 3.2 Teor de sólidos secos para cada proporção semente:solvente analisada	41
Tabela 3.3 Variáveis de controle, suas notações e seus respectivos níveis	50
Tabela 3.4 Matriz de experimento de Box-Behnken para três variáveis de entrada	50
Tabela 4.1 Características físicas das partículas de PEBD	53
Tabela 4.2 Caracterização física da suspensão	54
Tabela 4.3 Dados experimentais do comportamento reológico da suspensão de sal de norbixina	54
Tabela 4.4 Parâmetros reológicos, coeficiente de determinação e desvio médio relativo para os modelos analisados.	55
Tabela 4.5 Parâmetros Característicos do jorro em função das pressões de atomização avaliadas	58
Tabela 4.6 Matriz de experimentos Box-Behnken e os resultados das variáveis de resposta	59
Tabela 4.7 Estimativa dos efeitos para a variável de resposta rendimento (η)	60
Tabela 4.8 Análise de variância ANOVA para a variável de resposta rendimento (η)	61
Tabela 4.9 Estimativa dos efeitos para a variável de resposta teor de umidade (U)	62
Tabela 4.10 Análise de variância ANOVA para a variável de resposta teor de umidade (U)	64
Tabela 4.11 Estimativa dos efeitos para a variável de resposta teor de sal de norbixina (S)	65
Tabela 4.12 Análise de variância ANOVA para a variável de resposta teor de sal de norbixina (S)	66

Tabela 4.13 Coeficientes para os modelos propostos	66
Tabela 4.14 Modelos matemáticos para cada variável de resposta em função das variáveis de entrada codificadas	67
Tabela 4.15 Parâmetros utilizados na otimização das respostas no processo de secagem da suspensão de sal de norbixina	72
Tabela 4.16 Variáveis de entrada codificadas, originais e suas respostas	73
Tabelas 4.17 Dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio e atividade de água para o corante de sal de norbixina em pó na temperatura de 30°C	74
Tabela 4.18 Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico do corante em pó, obtidos por adsorção	75
Tabela 4.19 Teores dos elementos químicos majoritários obtidos por EDS nos pontos mostrados na Figura 4.20	79

SUMÁRIO

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 CORANTES	16
2.1.1 Corantes alimentícios	16
2.2 O URUCUM	19
2.2.1 Corante de urucum	21
2.2.1.1 Aplicação do corante de urucum	23
2.2.1.2 Métodos de extração	24
2.3 SECAGEM	25
2.3.1 Secagem convectiva	26
2.3.2 Leito de jorro	27
2.3.2.1 Características do leito de jorro	28
2.3.2.2 Regiões do jorro	28
2.3.2.3 Parâmetros fluidodinâmicos do leito de jorro	29
2.3.2.4 Secagem de suspensões e pastas em leito de jorro.	30
2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	33
2.4.1 Planejamento Box-Behnken (PBB)	33
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 PARTÍCULAS INERTES	35
3.1.1 Caracterização das partículas	35
3.1.1.1 Diâmetro médio	36
3.1.1.2 Esfericidade	36
3.1.1.3 Massa específica real e aparente e bulk	36
3.1.1.4 Porosidade	37
3.1.1.5 Ângulo de repouso	37
3.2 SEMENTES DE URUCUM	37
3.2.1 Teor de bixina	38
3.2.2 Teor de umidade	39

3.3 EXTRAÇÃO DO CORANTE, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO	40
3.3.1 Método de extração	40
3.3.2 Ajuste do pH	41
3.3.3 Ajuste do teor de sólidos	41
3.3.4 Massa específica	42
3.3.5 Reologia	42
3.3.6 Ângulo de contato do sistema PEBD – suspensão - ar	42
3.4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	44
3.4.1 Sistema experimental	44
3.4.2 Procedimento experimental	45
3.4.3 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD	46
3.4.4 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD com pressão de atomização	47
3.4.5 Medição da vazão do ar de secagem	47
3.5 OBTENÇÕES DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA	48
3.5.1 Cálculo do teor de umidade do corante em pó	48
3.5.2 Cálculo do rendimento de coleta do corante em pó	49
3.5.3 Cálculo do teor de sal de norbixina no corante em pó	49
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN	49
3.7 DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM	50
3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ OBTIDO NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE SECAGEM	51
3.8.1 Solubilidade	51
3.8.2 Higroscopicidade	51
3.8.3 Análise de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)	52
3.8.4 Análise de infravermelho	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 PARTÍCULAS DE PEBD	53
4.1.1 Caracterização das partículas de PEBD	53
4.2 SEMENTES DE URUCUM	53
4.2.1 Caracterização das sementes de urucum	53

4.3 SUSPENSÃO	53
4.3.1 Caracterização da suspensão	53
4.3.1.1 Caracterização reológica da suspensão	54
4.3.2 Ângulo de contato do sistema PEBD – suspensão - ar	56
4.4 ESTUDOS FLUIDODINÂMICOS	56
4.4.1 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD	56
4.4.2 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD com pressão de atomização	57
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE BOX-BEHNKEN	58
4.5.1 Análise estatística das variáveis de resposta	59
4.5.1.1 Análise da variável de resposta rendimento de coleta do corante em pó (η)	59
4.5.1.2 Análise da variável de resposta teor de umidade do corante em pó (U)	61
4.5.1.3 Análise estatística da variável de resposta teor de sal de norbixina (S)	64
4.5.2 Proposta dos modelos matemáticos	65
4.5.2.1 Avaliação dos modelos matemáticos	67
4.6 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM	71
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ OBTIDO NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE SECAGEM	73
4.7.1 Solubilidade	73
4.7.2 Higroscopicidade	73
4.7.3 Análise de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)	76
4.7.4 Análise de infravermelho	79
5 CONCLUSÕES	81
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE A	90
APÊNDICE B	93
APÊNDICE C	100

1 INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias que conferem, intensificam ou restauram a cor de tecidos, fármacos, cosméticos, tintas e que quando utilizados em alimentos são classificados como aditivos alimentares. A utilização de corantes naturais que possam substituir corantes artificiais é relevante tendo em vista que corantes artificiais são potencialmente tóxicos e podem causar reações adversas nos consumidores.

O corante natural do urucum (*Bixa orellana* L.) é muito usado em vários setores industriais. O baixo custo de produção e a baixa toxicidade fazem deste um pigmento muito atrativo e conveniente, em substituição a muitos corantes sintéticos (AGNER et al., 2004).

A secagem é uma das principais operações de pré-processamento das fontes naturais, influenciando nas propriedades químicas e físicas dos compostos extraídos dessas fontes. Devido à complexidade inerente de se trabalhar com produtos naturais, o desenvolvimento do processo de secagem e dos requisitos necessários para a armazenagem assim como a quantificação das relações entre as variáveis operacionais de entrada com as respostas, devem ser realizados mediante métodos estatísticos apropriados, com os quais é possível analisar adequadamente os efeitos das variáveis estudadas.

Uma das tecnologias mais utilizadas e conhecidas para a secagem de pastas é o sistema spray-dryer. Porém, a construção envolvida nesse tipo de equipamento é bastante complexa e tem o custo de investimento inicial elevado. Além disso, o sistema de spray-dryer não pode ser usado para a secagem de substâncias muito consistentes (SPITZNER NETO, 2001).

O processo de secagem de produtos líquidos (pastas ou suspensões) em leito de jorro envolve um leito de partículas inertes que são recobertas pela presença da pasta inserida no equipamento. O filme de recobrimento, após seco, se rompe e é recolhido na forma de pó em ciclones (ROCHA e TARANTO, 2008). Dentre os outros métodos de secagem de pastas, a que utiliza secador de leito de jorro se destaca por produzir produtos de qualidade similar a secagem spray, possuindo amplas vantagens, como baixos custos de investimento, montagem e manutenção (PASSOS E MUJUMDAR, 2000).

O objetivo geral deste estudo é verificar a viabilidade da secagem de uma suspensão alcalina de urucum em secador de leito de jorro utilizando partículas inertes de poliestileno de baixa densidade (PEBD), por meio das seguintes etapas:

- Avaliar a influência das variáveis de entrada temperatura do ar de secagem, pressão de atomização da suspensão e vazão da suspensão no produto obtido em função das variáveis de resposta: Rendimento de coleta do pó, Teor de umidade do pó e Teor de sal de norbixina no pó;
- Estimar a condição ótima de secagem da suspensão corante de urucum com base nos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada Função Desejabilidade;
- Realizar a caracterização do pó corante obtido a partir da condição otimizada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORANTES

Corantes são substâncias obtidas por síntese química ou extraída de fontes naturais, isoladas ou derivadas, com algumas modificações sem atingir uma mudança final da identidade, que quando seja utilizado como aditivo ou nutriente transmita cor. Aplica-se em solução ou dispersão e o substrato onde é aplicado deve ter certa afinidade química para absorver. Os corantes foram amplamente utilizados na preparação de alimentos e bebidas e continua sendo em nível mundial, com uma contribuição significativa na preparação e processamento dos mesmos. Assim, desde os primeiros séculos, antes do desenvolvimento da indústria de síntese de corantes, o tingimento das fibras se fazia com plantas que continham corantes naturais, chamadas espécies tinturas. Desde as primeiras civilizações, o homem utilizou materiais corantes. Os pigmentos ou substâncias corantes são extraídos das plantas, animais e minerais. Estas substâncias eram utilizadas para tingir roupas, pintar a pele e fabricar objetos religiosos e recreativos (Gamarra, 2006).

2.1.1 Corantes alimentícios

Segundo a Resolução nº 44, de 25 de novembro de 1977, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde, é considerado corante alimentício “a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida)”. Não são incluídos nessa definição os sucos, extratos de vegetais e outros ingredientes utilizados na elaboração de alimentos que já possuam coloração própria, a menos que haja uma adição de uma substância com a finalidade de intensificar a coloração própria do produto (Dossiê Técnico: Corantes e Pigmentos, 2012).

De acordo com (GAVA, 1998) as razões consideradas como tecnicamente válidas para o uso de corantes, são as seguintes:

- Restabelecer o aspecto inicial dos gêneros alimentícios cuja cor foi alterada pelos processos de transformação, estocagem, embalagem e/ou distribuição e cujo aspecto visual encontra-se prejudicado.
- Dar aparência mais atrativa.
- Dar cor a alguns gêneros alimentícios que sem eles, não teria nenhuma.
- Manter e reforçar a cor dos alimentos durante armazenamento.
- Padronizar a cor dos alimentos, evitando a sua variação. Porém não deve ser utilizado para induzir o consumidor ao erro, engano ou confusão.

Na Tabela 2.1 encontram-se os tipos de corantes empregados na produção de alimentos e bebidas.

Tabela 2.1 Tipos de corantes empregados na produção de alimentos e bebidas

Corantes	Descrição
Corante orgânico natural	Obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
Corante orgânico sintético	Obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;
Corante artificial	É o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;
Corante orgânico sintético idêntico ao natural	É o corante orgânico sintético cuja estrutura química é a mesma do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;
Corante inorgânico	É o obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimento.

Fonte: Resolução - CNNPA nº 44, de 1977

Os tipos de corantes naturais mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e as betalaínas. (Dossiê corantes - Food Ingredients Brasil Nº 9 - 2009).

Além destes, uma ampla variedade de corantes é permitida pela legislação brasileira, como se observa a seguir:

Tabela 2.2 Tipos de corante orgânico natural

INS	Nome do Aditivo Alimentar
100 i	Cúrcuma, curcumina
101 i	Riboflavina
101 ii	Riboflavina 5' fosfato de sódio
120	Carmim, cochonilha, ácido carmínico, sais de Na, K, NH ₄ e Ca
140 i	Clorofila
140 ii	Clorofilina
141 i	Clorofila cúprica
141 ii	Clorofilina cúprica, sais de Na e K
150 ^a	Caramelo I – simples
153	Carvão vegetal
160a ii	Carotenos: extratos naturais
160b	Urucum, bixina, norbixina, annatto extrato e sais de Na e K
160c	Páprica, capsorubina, capsantina
160d	Licopeno
160e	Beta-apo-8' - carotenal
160f	Ester metílico ou etílico do ácido beta-apo-8' carotenóico
161b	Luteína
161g	Cantaxantina
162	Vermelho de beterraba, betanina
163 i	Antocianinas (de frutas e hortaliças)
163 ii	Extrato de casca de uva

Fonte: Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015

Tabela 2.3 Tipos de corantes orgânicos sintéticos idênticos aos naturais

INS	Nome do Aditivo Alimentar
160a i	Beta-caroteno (sintético idêntico ao natural)
150b	Caramelo II – processo sulfito cáustico
150c	Caramelo III – processo amônia
150d	Caramelo IV – processo sulfito-amônia

Fonte: Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015

Tabela 2.4 Tipos de corantes artificiais

INS	Nome do Aditivo Alimentar
102	Tartrazina, laca de Al
104	Amarelo de quinoleína
110	Amarelo sunset, amarelo crepúsculo FCF, laca de Al
122	Azorrubina
123	Amaranto, bordeaux S, laca de Al
124	Ponceau 4R, laca de Al
127	Eritrosina, laca de Al
128	Vermelho 2G
129	Vermelho 40, vermelho allura AC, laca de Al
131	Azul patente V, laca de Al
132	Indigotina, carmim de índigo, laca de Al
133	Azul brilhante FCF, laca de Al
143	Verde rápido FCF, verde indelével, fast green FCF, laca de Al
151	Negro brilhante BN, negro PN
155	Marrom HT
180	Litol rubina BK

Fonte: Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015

Tabela 2.5 Tipos de corantes inorgânicos

INS	Nome do Aditivo Alimentar
171	Dióxido de titânio
172 i	Óxido de ferro, preto
172 ii	Óxido de ferro, vermelho
172 iii	Óxido de ferro, amarelo
173	Alumínio
174	Prata
175	Ouro

Fonte: Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015

2.2 O URUCUM

O urucum (Figura 2.1) é uma árvore pequena, geralmente inferior a 6 metros, podendo atingir até 8 metros, com diâmetro na base do caule de 15 a 20 cm. A planta apresenta uma copa ampla, abundantemente ramificada. O tronco geralmente é reto e de casca lisa, íntegra, de coloração cinza-clara. As folhas são ricas em glândulas coloridas

não visíveis a olho nu. As flores são grandes, ornamentais, hermafroditas, de coloração rósea e branca, de 3 a 5 cm de diâmetro. Os frutos são cápsulas ovoides (cachopas, Figura 2.2) achatadas, ovaladas, hemisféricas elipsóides ou cônicas, contendo numerosas sementes, rodeadas de uma polpa mole e vermelha. As sementes podem ser numerosas por fruto. São angulares, com 3 a 4 mm de comprimento, cobertas com uma substância resinosa de coloração vermelho-alaranjada, a qual torna-se seca, dura e de coloração escura com o amadurecimento. (Franco et al., 2002).



Figura 2.1 Árvore de urucum
Imagem: Jorge Ré



Figura 2.2 Cachopas e sementes
Imagem: Adriana Franzin

Fonte: www.ebc.com.br

O urucum ou urucuzeiro também é conhecido como: Urucu, urucum (Brasil), atole, achiote e bija (Peru, Colômbia e Cuba), achiote, bija, onoto (Venezuela), urukú (Paraguai), rocou e rocoyer (República Dominicana e Guiana francesa), rocuyer (França), changuaricá, pumacué e K'u-zub, (México). Outras denominações encontradas na literatura são: uñañé,eroyá, chagerica, orelana, ranota, annatto.

O urucuzeiro pertence à família Bixaceae e ao gênero Bixa. De acordo com Franco et al. (2002), sua classificação botânica é:

- Subdivisão: Angiosperma
- Classe: Dicotyledoneae
- Ordem: Parietales
- Sub-ordem: Cistianeae
- Família: Bixaceae

- Gênero: *Bixa*

- Espécies: *Bixa orellana* L. (tipo mais cultivado), *Bixa arborea*, *Bixa Americana*, *Bixa urucurana*, *Bixa purpurea*, *Bixa upatensis*, *Bixa tinetoria*, *Bixa oviedi*.

2.2.1 Corante de Urucum

O corante natural do urucum é muito usado em vários setores industriais. O baixo custo de produção e a baixa toxicidade fazem deste um pigmento muito atrativo e conveniente, em substituição a muitos corantes sintéticos (Agner et al., 2004). O corante, que é constituído por vários carotenoides, está localizado na superfície externa das sementes de urucum e se apresenta principalmente de duas formas: a bixina e a norbixina. Cerca de 80% desse corante está presente na forma de bixina em sua configuração estereoquímica *cis* (*cis*-bixina). Sua concentração varia com o tipo de cultivo, solo, clima, tratamentos culturais e com as operações de pós-colheita, secagem e beneficiamento.

A bixina foi citada pela primeira vez em 1825 por Boussingault. Sua cristalização foi obtida com sucesso em 1878 por Etti. A análise elementar e determinação de sua fórmula empírica foram realizadas em 1917 por Heiduschka e Panzer e em 1928–1933 Kuhn e colaboradores propuseram a fórmula estrutural a qual foi confirmada posteriormente por Karrer e colaboradores através da síntese total da per-hidronorbixina (Faria, 1998).

As diferenças estruturais conferem à bixina características lipossolúveis, devido à presença do éster metílico na molécula, enquanto a norbixina apresenta maior hidrossolubilidade em razão da presença do grupamento carboxila (Figura 2.3), sítio de interações com moléculas de água (Lima et al., 2001). Rios & Mercadante (2004) citam a bixina como carotenóide de maior concentração nas soluções coloríficas lipossolúveis do urucum, enquanto a norbixina é predominante nas preparações hidrossolúveis.

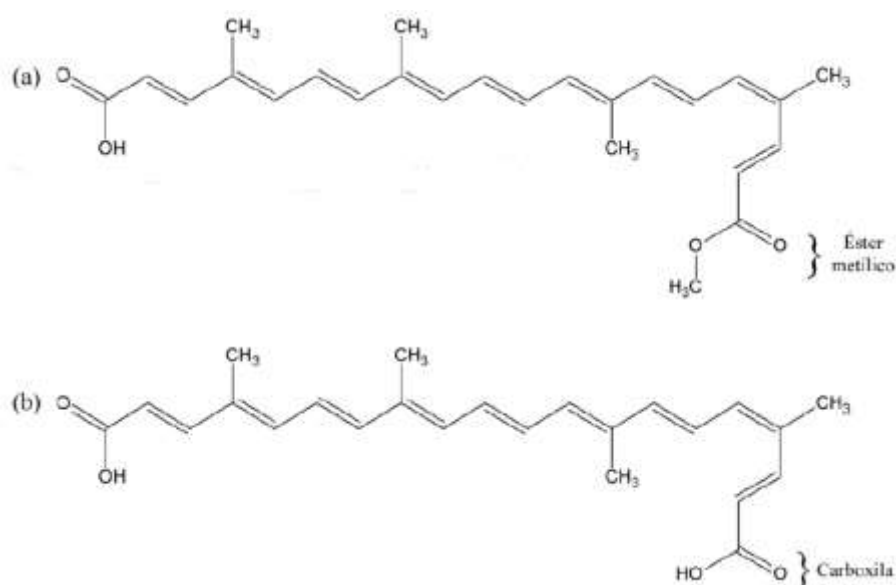


Figura 2.3 Estrutura da bixina (a) e norbixina (b).

(Fonte: Rocha Garcia, 2010).

A bixina também é conhecida como α -bixina ou bixina lábil, é um éster monometílico do ácido carboxílico da *cis*-norbixina, que tem nove ligações olefínicas conjugadas, uma das quais tendo a configuração *cis* (Toledo et al., 2004). Nos extratos em condições normais pode predominar a *cis*-bixina ou a *cis*-norbixina, mais instáveis. Em solução sob aquecimento a *cis*-bixina ou a *cis*-norbixina são parcialmente transformadas para a configuração *trans*, mais estável, conhecidas como isobixina e isonorbixina.

Estudos de Wood et al. (1991) explicaram que, na extração e no processamento do pigmento de urucum, vários produtos de rearranjo ou degradação podem ser formados. Uma cuidadosa hidrólise alcalina da bixina forma o ácido dicarboxílico livre, a norbixina, que, da mesma forma que a bixina, pode existir em ambas as formas *cis* e *trans*. Todos esses compostos têm valor como corante para alimentos e podem estar presentes num extrato ou em uma formulação de urucum, dependendo de como tenha sido preparado. Isso poderá determinar os produtos alimentícios em que o corante poderá ser utilizado.

Em excesso de álcali, o ácido dicarboxílico dissocia-se para formar um sal, geralmente de potássio ou sódio, sendo esta forma de pigmento solúvel em água. Para aplicações em produtos aquosos esta é a forma de pigmento normalmente empregada (Collins, 1992; Pimentel, 1995).

Deve-se ressaltar que o corante hidrossolúvel do urucum é o sal da norbixina, que pode ser convertido em norbixina pela precipitação ácida. As diferenças na estrutura química da bixina, norbixina e sal de norbixina são mostradas na Figura 2.4.

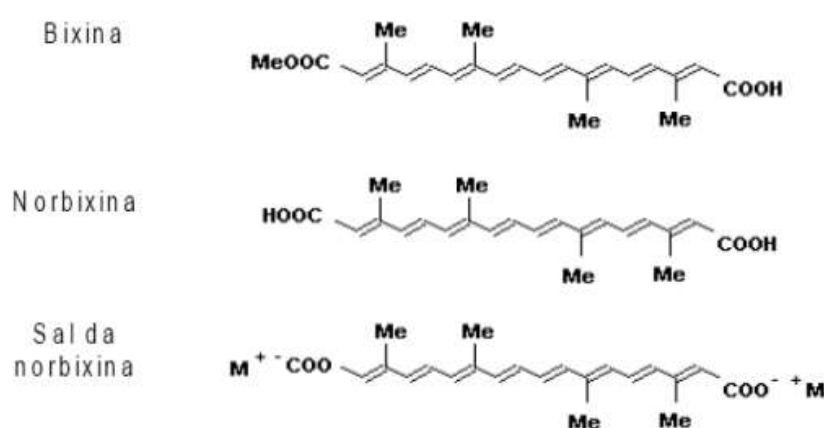


Figura 2.4 Esquema da acidificação do extrato alcalino do corante das sementes de urucum.

(Fonte: Constant; Stringheta; Sandi, 2002)

2.2.1.1 Aplicação do corante de urucum

A principal aplicabilidade das sementes de urucum concentra-se na indústria de alimentos, onde é empregado como corante (Sandi, Cuen e Bacerra, 2003). Neste setor, a demanda por corantes naturais vem crescendo na medida em que se provam a toxicidade dos sintéticos, e a não toxicidade do corante do urucum. Deste modo, o corante de urucum é um dos poucos permitidos pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) para aplicação em alimentos (Barbosa-Filho et al, 1998).

Em geral, os corantes são utilizados pelas indústrias em seus produtos, com o objetivo de torná-los atrativos ao público consumidor. O consumo dos corantes naturais,

além de colorir o produto final (Nazaré et al, 1996) ainda possui ação vitamínica, podendo atuar como precursor de vitamina A (Shuhama et al, 2003).

O corante hidrossolúvel tem sido, por sua vez, tradicionalmente empregado em queijos, como o queijo prato. Apresenta aplicação também em produtos cárneos como salsichas, peixes defumados e, quando na forma em pó, em bebidas instantâneas e misturas secas (CONSTANT, STRINGHETA e SANDI, 2002).

Outro importante mercado dos pigmentos do urucum é a indústria de condimentos para fabricação de coloríficos, temperos e outros produtos usados na gastronomia brasileira, que representam cerca de 60% do volume total de urucum comercializado no Brasil. De acordo com Tocchini e Mercadante (2001) o colorífico pode ser uma mistura de urucum em pó com fubá de milho ou de mandioca. Este produto pode ter adição de sal e/ou óleos comestíveis.

2.2.1.2 Métodos de extração

Comercialmente os métodos de extração mais utilizados para a produção de corantes de urucum a partir das sementes envolvem a produção de bixina ou, através da hidrólise aquosa, extração simultânea do sal de norbixina.

- a) Extração alcalina, que resulta na conversão do carotenóide de uma forma de éster monometílico lipossolúvel a hidrossolúvel, ou seja, sal de norbixina
- b) Extração em óleo, que resulta na remoção da bixina das sementes além de pequenas quantidades de outros materiais coloridos.
- c) Extração com solvente, que resulta na forma mais pura do pigmento bixina.

Na Tabela 2.6 observam-se estes e outros tipos de extração dos corantes de urucum.

Tabela 2.6. Tipos de extração dos corantes de urucum

PROCESSO	DESCRIÇÃO	PRODUTO OBTIDO
Recristalização	Extração mecânica à quente	
	Centrifugação de pigmento após filtragem	Bixina cristalizada
	Secagem e recristalização com ácido acético	
Químico	Extração direta com óleos vegetais	Bixina lipossolúvel
	Extração exaustiva com solvente: clorofórmio	Pigmentos totais
	Extração com carbonato de sódio	Pigmentos totais
	Extração com hidróxido de sódio ou potássio	Norbixato de sódio ou potássio (sal de norbixina)
Físico	Lixiviação das sementes com água e agitação a 60°C. Centrifugação da suspensão obtida. Secagem da pasta.	Pigmentos totais
	Raspagem por escova de nylon.	
	Peneiramento	Pigmentos totais
	Atrição e secagem em leito de jorro a 60°C.	Pigmentos totais
	Extração com fluídos pressurizados (CO ₂ supercrítico)	Bixina

Fonte: Modificado de KATO et al. (1998).

2.3 SECAGEM

O processo de secagem visa à redução do teor de água fazendo com que a atividade da água dos produtos *in natura* diminua drasticamente, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento (Park, 2001).

Para que ocorra a secagem é necessário o fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e também deve haver um sorvedor de umidade para remover o vapor água, formado na superfície do material seco (Park, 2007). De acordo com (Mujumdar, 2006), observa-se dois fenômenos ocorrendo simultaneamente:

- Transferência de Energia (calor) do ambiente para evaporar a umidade superficial. Esta transferência depende das condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção do ar, área e exposição do sólido e pressão.

- Transferência de Massa, do interior para a superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo. O movimento interno da umidade do material no sólido é função da natureza física do sólido, sua temperatura e conteúdo de umidade. Logo, se faz necessário um bom entendimento da cadeia de fenômenos de transporte.

Existem três estágios na secagem de um material. No primeiro estágio é a etapa do aquecimento do material, onde a energia absorvida pelo material é utilizada na forma de calor sensível. No segundo estágio ocorre o período de taxa constante, onde a transferência de massa e calor são equivalentes. Este período continua enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto seja suficiente para suprir a perda por evaporação de água na superfície. (Park, 2007).

No terceiro estágio há uma predominância das forças resistivas a transferência de massa, tendo como efeito imediato o surgimento de pontos secos na superfície da partícula e conseqüentemente ocorre o decrescimento da taxa de secagem.

2.3.1 Secagem convectiva

De acordo com o mecanismo de transferência de calor predominante no processo, a secagem pode ser classificada como convectiva, condutiva ou radiativa. Na secagem convectiva, como ilustra a Figura 2.5, o ar aquecido em contato com o material a ser seco, transfere calor para a superfície do material sólido, aquecendo-o e criando um gradiente de temperatura com o interior do material. Tal gradiente promoverá a transferência de calor por condução, sendo tal calor utilizado para aquecer tanto o material sólido como a água nele contida. O aquecimento da água, por sua vez, aumentará a sua pressão de vapor, criando condições favoráveis para a transferência de massa de água do interior do material para o ar externo. Assim, é criado também um gradiente hídrico nas camadas do material e, através do mecanismo de difusão molecular, o líquido mais interno migra para a superfície, onde evapora e é carregado pelo ar de secagem externo, criando novos gradientes de umidade. (MILMAN, 2002).

Este é um dos métodos mais comuns, onde o agente de secagem (ar pré-aquecido) passa sobre ou através do sólido, evaporando a umidade e transportando-a para fora do secador, como mostra a Figura 2.5. As condições de secagem podem ser controladas pela temperatura e umidade do ar aquecido.

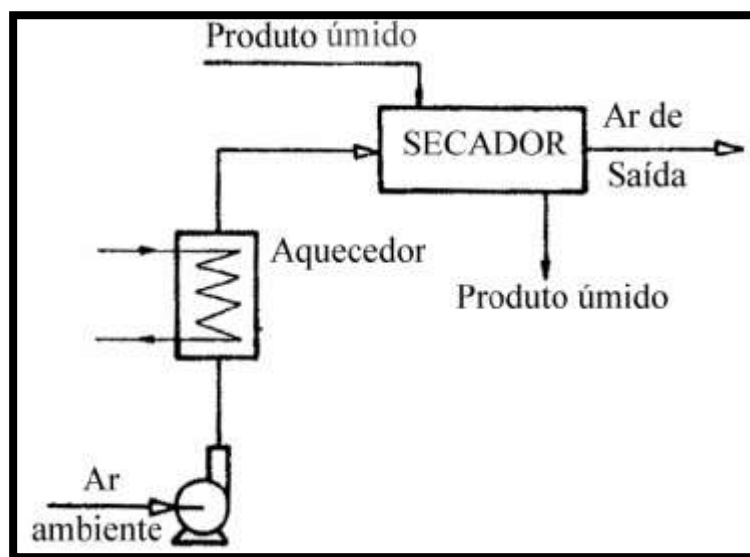


Figura 2.5 Esquema de secagem por convecção

2.3.2 Leito de jorro

O leito de jorro, na forma como foi concebido, é conhecido como leito de jorro convencional e consta basicamente de uma coluna cilíndrica de base troco-cônica, como mostra a Figura 2.6. A geometria convencional possui limitações relativas ao aumento de escala e à capacidade de processamento.

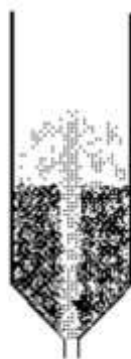


Figura 2.6 Leito de jorro convencional

O sistema leito de jorro foi desenvolvido por Gishler e Mathur em 1954, quando testavam um leito fluidizado com maior capacidade para secagem de trigo. O primeiro leito de jorro comercial foi instalado em 1962 no Canadá, para secagem de ervilhas e

lentilhas, e desde então, unidades de leito de jorro são instaladas em vários países para uma variedade de outras aplicações, incluindo cristalização evaporativa, granulação, mistura de sólidos, resfriamento e recobrimento de partículas (Mathur e Epstein, 1974).

2.3.2.1 Características do leito de jorro

As principais características do leito de jorro são: Altas taxas de recirculação de sólidos no leito, mistura intensa das partículas, contato íntimo gás-partículas, e altas taxas de transferência de massa e calor.

O equipamento consiste de um vaso recheado com partículas relativamente grossas (diâmetros de partículas maiores que 1 mm), no qual se injeta um fluido verticalmente pela base. Se a vazão for suficientemente elevada, resultará um fluxo de partículas subindo rapidamente na região central do leito, formando uma fonte no topo e, posteriormente, caem de volta à região periférica, descendo junto à parede do recipiente, onde elas viajam lentamente para baixo até reencontrarem o fluxo central e recomeçarem o trajeto.

2.3.2.2 Regiões do jorro

O leito de jorro é composto por três regiões distintas como mostra a Figura 2.7.

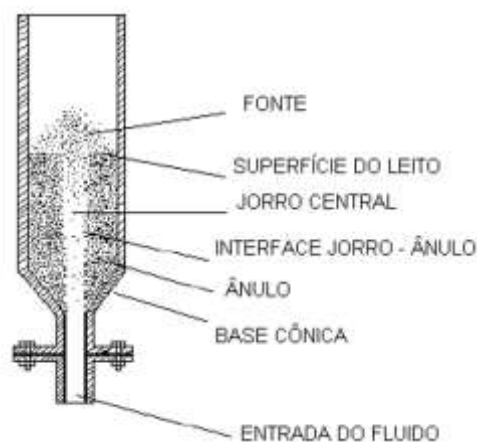


Figura 2.7 Leito de jorro e suas regiões características.

- a) Região anular: conhecida como ânulo, apresenta porosidade equivalente à de um leito expandido. Corresponde a fase onde as partículas caem da região da fonte e deslizam em parte até a base.

- b) Região do jorro: conhecida também como região central apresenta alta porosidade ($\varepsilon > 0,7$). Nessa região ocorre o transporte pneumático das partículas com movimento concorrente do fluido;
- c) Região de fonte: é a região superior ao ânulo onde as partículas se movimentam em regime desacelerado do jorro, caindo sobre o ânulo.

2.3.2.3 Parâmetros fluidodinâmicos do leito de jorro

A curva característica do leito de jorro mostra valores de queda de pressão em função da velocidade ou da vazão do fluido. A Figura 2.8 apresenta curvas características do leito de jorro para diferentes alturas do leito.

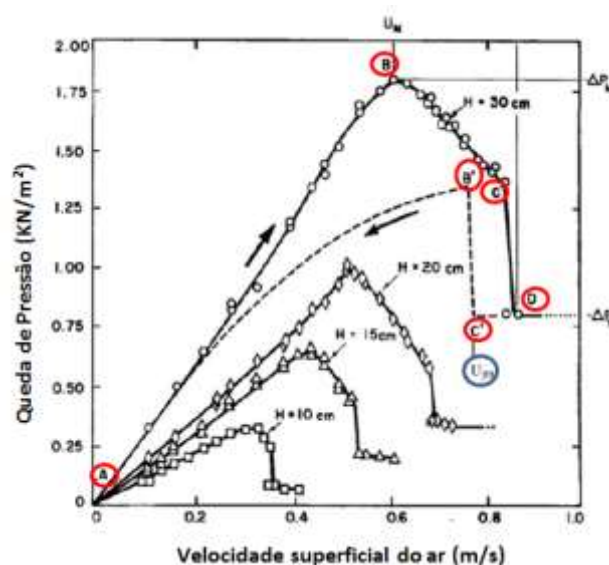


Figura 2.8 Curvas características do leito de jorro para diferentes alturas do leito.

(Fonte: Mathur & Epstein, 1974. Modificado)

As seguintes etapas são observadas quando se inicia a alimentação do fluido no leito de jorro:

- a) Inicialmente o gás percola o leito de partículas sem perturba-las (sentido AB), como em um leito fixo de partículas;

- b) Com o aumento da velocidade do gás a queda de pressão aumenta até atingir um valor máximo de queda de pressão ΔP_M (ponto B). A velocidade superficial correspondente é chamada de U_M .
- c) Ultrapassando ΔP_M e aproximando-se do ponto C, o fluido desloca as partículas causando uma expansão considerável do leito, resultando num decréscimo da queda de pressão.
- d) Com um leve acréscimo na vazão após o ponto C, conhecido como jorro incipiente, a concentração de sólidos logo acima ao jorro interno decresce abruptamente, resultando em uma redução notável na queda pressão até o ponto D que representa o início do jorro estável.
- e) Com mais um aumento na taxa de escoamento do gás, o fluxo adicional passa simplesmente pela região do jorro, o qual se encontra estável com a mínima resistência, formando a fonte, que não fornece efeito significativo na queda de pressão. A queda de pressão após o ponto D permanece praticamente constante.
- f) O leito permanece em estado de jorro até o ponto C', que representa a região de mínima velocidade de jorro U_{mj} . Uma ligeira redução na velocidade do gás nestas condições causa o colapso do jorro e a queda de pressão aumenta subitamente para o ponto B'. Ao diminuir a taxa de escoamento tem-se um decréscimo contínuo da queda de pressão ao longo de B'A.

2.3.2.4 Secagem de suspensões e pastas em leito de jorro

Segundo Passos e Mujumdar (2000), o leito de jorro pode ser uma alternativa bastante atrativa para a secagem de pastas em pequena escala. Quando aplicada em laboratório, esta técnica possui como vantagem o baixo custo de montagem, de operação e manutenção, demanda de espaço físico pequeno e produto final com baixa umidade (3-10%) na forma de pó. O extrato na forma de pó apresenta inúmeras vantagens frente à forma líquida convencional, entre elas estão o menor espaço necessário para o armazenamento, a maior concentração e principalmente a estabilidade,

o que aumenta o valor agregado do produto. A secagem de pastas utilizando partículas inertes é uma técnica que foi desenvolvida na antiga União Soviética, e foi aplicada industrialmente para a secagem de produtos químicos e biológicos. Essa técnica é adequada para secagem de uma grande variedade de pastas e suspensões, produzindo pós finos e homogêneos, que podem competir com os pós obtidos em spray drying (ROCHA e TARANTO, 2008).

Nesse processo, a pasta é inserida no leito de jorro de forma contínua ou em batelada, e recobre as partículas inertes (contidas no leito), de um modo praticamente uniforme, formando um filme. Após a aderência da pasta sobre a superfície dos inertes, o filme passa a ser seco, por condução, devido ao próprio contato com as partículas aquecidas, e por convecção, pela passagem ascendente do fluido. À medida que o filme seca, o mesmo vai se tornando quebradiço e o atrito das partículas entre si e com a parede do leito promovem energia suficiente para romper o filme que se solta e é carregado pelo ar, sendo coletado normalmente por ciclones. As partículas inertes são novamente recobertas pela suspensão reiniciando o ciclo de secagem como mostra a Figura 2.9. Na Figura 2.10 é apresentado um esquema do leito de jorro e do sistema utilizado neste processo.

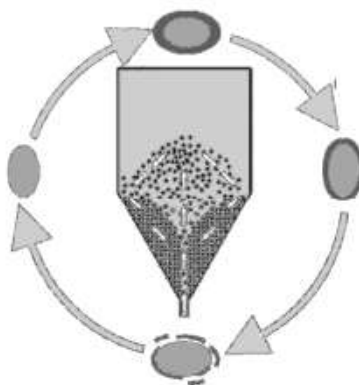


Figura 2.9 Ciclo de recobrimento, secagem e rompimento do filme da suspensão no inerte. (Fonte: TRINDADE, 2004).

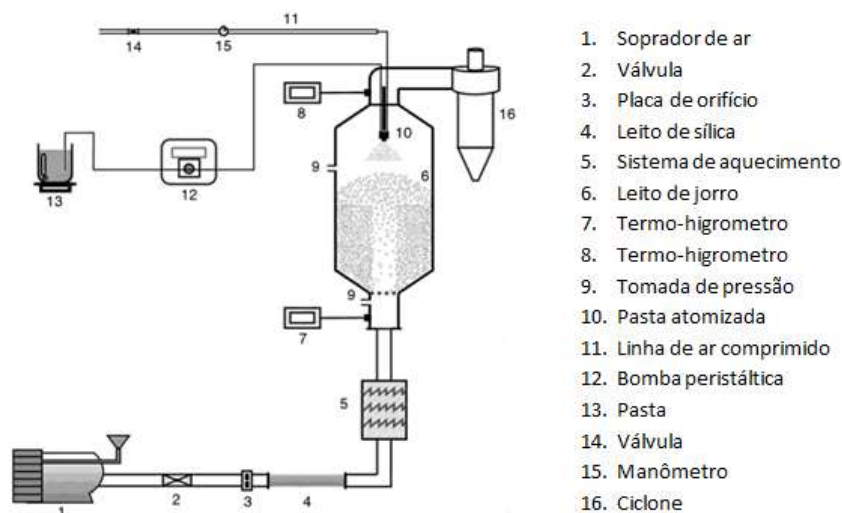


Figura 2.10 Sistema de um leito de jorro utilizado na secagem de pastas e suspensões (Fonte: Modificado de Rocha e Taranto, 2008).

Entre os trabalhos de secagem de produtos líquidos em leito de jorro está o de COSTA et al. (2015) que estudou a influência das condições de operação no rendimento e qualidade do produto da secagem da polpa de açaí em secador de leito de jorro, utilizando maltodextrina como agente carreador e partículas de poliestileno de alta densidade como inertes. Verificou que o aumento da temperatura causou um aumento no rendimento do processo e diminuição do teor de umidade em pó. O fluxo de ar foi a variável que mais influenciou na degradação das antocioninas. A condição de secagem ideal encontrada foi: temperatura do ar em 66 °C; vazão do ar de secagem igual a 24% acima da vazão de jorro mínimo e concentração de maltodextrina de 20,5% m/m.

A secagem de extratos a partir das sementes de urucum em leito de jorro utilizando partículas inertes de vidro foi estudada por SHUHAMA et al. (2003) que trabalhou com um extrato alcalino e outro acidificado. Foi verificado que este método produziu um pó ultrafino com alto teor de corante de urucum quando comparado com produtos comerciais. Obtiveram curvas de alimentação dos de 1 a 3 ml/min e mostraram que o conteúdo de bixina nas temperaturas de 60 a 80°C estavam perto de 13%, enquanto o conteúdo de bixina para temperaturas entre 100 e 120°C foi cerca de 6.5%, indicando que ocorreu um alto decréscimo no conteúdo de bixina entre 80 e 100°C. Sugeriu que o processo poderia não somente ser utilizado em escala industrial na preparação de pigmentos de urucum, como também em fazendas produtoras de urucum,

em pequena escala, de forma que os produtores de urucum possam comercializar um pó com elevado teor de corante, ao invés da matéria-prima *in natura*.

BRAGA E ROCHA (2013) analisaram a secagem de uma pasta contendo leite e amora preta em leito de jorro utilizando inertes de poliestireno e polipropileno. Verificaram a influência da alimentação da pasta por atomização e por gotejamento. Os melhores resultados foram obtidos alimentando a pasta por gotejamento em esferas de poliestireno, obtendo-se a eficiência da produção em pó maior que 60 %, baixo teor de humidade do pó final e degradação de antocianina abaixo de 15 %.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Em um planejamento experimental é realizada uma série de testes nos quais são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de controle do processo, com o objetivo de observar e identificar as variações na resposta. Através de experimentos estatisticamente planejados pode-se determinar:

1. Variáveis, ou fatores, do processo que são mais influentes no(s) parâmetro(s) de resposta de interesse;
2. Níveis de ajuste das variáveis do processo influentes na resposta, de modo que a variabilidade do parâmetro de resposta seja mínima;
3. Níveis de ajuste das variáveis influentes do processo, de modo que o valor do resultado seja próximo do valor nominal;
4. Níveis de ajuste das variáveis influentes na resposta, de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

2.4.1 Planejamento experimental de Box-Behnken (PBB)

Box, G. E. P. e Behnken, D. W. (1960), desenvolveram um novo arranjo de três níveis (3^k) para o estudo da quantificação de variáveis, em um planejamento de experimentos. Esse arranjo é formado pela combinação fatorial 2^k e um delineamento de bloco incompleto, o que resulta em um projeto que faz uso eficiente das unidades

experimentais e que também é rotacional. (Box e Behnken, 1960; Mason, Gunst e Hess, 1989).

O número de experimentos necessários para o desenvolvimento do PBB é definido através da Equação 2.1, onde N é o número de experimentos, k é o numero de variáveis, e C_0 é o número de pontos centrais.

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (2.1)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Secagem e Recobrimento de Partículas e no Laboratório de Corantes, ambos pertencentes à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA) e contou com a parceria da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) através do Projeto Casadinho, PROCAD/CNPQ.

3.1 PARTÍCULAS INERTES

Os inertes utilizados nos ensaios de secagem foram partículas virgens de poliestileno de baixa densidade (PEBD), Figura 3.1, que foram obtidas na empresa Plasticobre Reciclagem de Grarulhos - SP. Esta escolha foi baseada nos trabalhos de Donida (2004) e Adeodato (2003) os quais verificaram que, para as suspensões avaliadas, as partículas de PEBD são favoráveis ao processo de secagem de pasta, devido o ângulo de contato suspensão-sólido (inerte) ter apresentado valores elevados ($\theta > 90^\circ$). A seleção do inerte baseou-se também no fato de que o PEBD começa a perder massa apenas a temperaturas elevadas, valores bem acima da faixa de temperatura utilizada neste trabalho, o que garante a não contaminação do produto em pó obtido.



Figura 3.1 Partículas de PEBD utilizadas como inertes

3.1.1 Caracterização das partículas

A caracterização das partículas foi realizada pelas seguintes propriedades: diâmetro médio, esfericidade, massa específica aparente, massa específica real, massa específica bulk, porosidade e ângulo de repouso.

3.1.1.1 Diâmetro médio

O diâmetro médio das partículas foi determinado através de análise granulométrica com a utilização de peneiras do tipo Tyler/mesh. O diâmetro médio foi expresso de acordo com a equação de Sauter, Equação 3.1.

$$d_p = \frac{1}{\sum_1^n \frac{x_i}{d_i}} \quad (3.1)$$

3.1.1.2 Esfericidade

O método utilizado para a medida de esfericidade foi desenvolvido por Peçanha e Massarani (1986). A determinação foi feita com o auxílio de um paquímetro para a tomada do diâmetro inscrito (D_{IC}) e circunscrito (D_{CC}) e o valor da esfericidade foi obtida através da Equação 3.2.

$$\varphi = \frac{D_{IC}}{D_{CC}} \quad (3.2)$$

3.1.1.3 Massa específica real e aparente e bulk

A massa específica real e aparente das partículas de PEBD foi realizada através do método de picnometria de comparação recomendado por Webb e Orr (1997), utilizando-se álcool etílico absoluto. A massa específica real exclui tanto os poros quanto os espaços interpartículas. A massa específica aparente é definida pela razão entre a massa de sólidos e o volume total das partículas, que inclui os poros, mas exclui os espaços interpartículas. A massa específica bulk é definida como a razão entre a massa de partículas e o volume por elas ocupado e foi determinada através de um balão volumétrico de 100 mL.

3.1.1.4 Porosidade

A porosidade das partículas de PEBD, razão do volume de poros da partícula sobre o volume total da partícula foi determinada através da relação entre as densidades aparente e real, de acordo com a Equação 3.3.

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) 100 \quad (3.3)$$

3.1.1.5 Ângulo de repouso

O ângulo de repouso das partículas foi estimado pelo método do tambor rotativo e é classificado quanto ao grau de escoabilidade, de acordo com a Tabela 3.1, conforme recomendado por Jong, Hoffmann e Finkers (1999).

Tabela 3.1 Tipo de escoabilidade para os respectivos ângulos de repouso

Ângulo de Repouso (°)	Escoabilidade
<10	Aerado
10 – 30	Excelente fluidez
30 – 45	Boa fluidez
45 – 60	Fluidez regular
=60	Coesivo
>60	Sem fluidez

3.2 SEMENTES DE URUCUM

As sementes de urucum, Figura 3.2, utilizadas neste trabalho foram obtidas no município de Dom Eliseu no estado do Pará no mês de abril de 2015 e foram armazenadas em freezer à aproximadamente -18°C imediatamente após chegarem a UFPA.



Figura 3.2 Sementes de urucum utilizadas

3.2.1 Teor de bixina

Com o objetivo de se padronizar no país uma metodologia de análise das sementes de urucum, foi criado um grupo de estudos durante o I Seminário de Corantes Naturais para Alimentos (1988), que conseguiu uniformizar as metodologias existentes e apresentar os resultados no II Seminário de Corantes Naturais para Alimentos (1991). Foram então estabelecidos dois métodos para a determinação do teor de bixina em grãos de urucum: Método do Clorofórmio e Método do KOH. O primeiro método utiliza clorofórmio em sementes moídas e o segundo utiliza solução de KOH em sementes inteiras (Faria 1998). A metodologia utilizada neste trabalho foi a do Método do KOH que é descrito a seguir:

Método do KOH

Pesar com precisão de mg, cerca de 25 g de amostra em um erlenmeyer de 500 mL. Adicionar 150 mL de solução de KOH a 5% fervente. Aquecer até ebulição mantendo por um minuto. Esfriar em água corrente. Filtrar através de lã de vidro para um balão volumétrico de 1000 mL e lavar o resíduo com 100 mL de água destilada. Repetir o processo de lavagem por mais sete vezes. Completar o volume com água destilada. Retirar uma alíquota de 2 mL desta solução e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, completando com solução de KOH a 0,5%. Fazer a leitura em espectrofotômetro a 453 nm, em célula de 1 cm de percurso óptico, usando como branco

a solução de KOH a 0,5%. Segundo este método, a concentração encontrada é a de norbixina usando-se o coeficiente específico de extinção abaixo:

$$E_{1cm}^{1\%} = 3473$$

O percentual encontrado de norbixina pode ser expresso como bixina multiplicando-se pelo fator 1,037, porém o pigmento analisado pelo método de extração alcalina é o sal da norbixina e não a norbixina. O valor correto deste fator para a transformação em bixina é a divisão do valor obtido, como sal de potássio da norbixina, por 1,16 ou por 1,076 quando o valor obtido é expresso como sal de sódio, uma vez que o fator é encontrado pela divisão do peso molecular da bixina pelo peso molecular do sal de potássio ou sódio e não pelo peso molecular da norbixina pura, de acordo com Alves (2005).

A quantidade de bixina em percentagem, em função da absorção lida em espectrofotômetro, pode ser estimada pela Equação 3.3:

$$Bi(\%) = \frac{A \cdot f_D \cdot V}{m_{ss} E} 1,16 \quad (3.3)$$

Onde:

A é a absorbância

f_d é o fator de diluição

V é o volume inicial do extrato (1000 mL)

m_{ss} é a massa da amostra seca

E é o coeficiente específico de extinção

3.2.2 Teor de umidade

O teor de umidade das sementes de urucum foi realizado por gravimetria, onde amostras de sementes em triplicata foram submetidas a 105°C por 24 horas (AOAC, 1997). O teor de umidade foi expresso em base seca de acordo com a Equação 3.4:

$$U = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (3.4)$$

Onde:

U é o teor de umidade em base seca: g H_2O /100 g de sólidos secos

m_u é a massa úmida

m_s é a massa seca

3.3 EXTRAÇÃO DO CORANTE, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO

3.3.1 Método de extração

A extração da bixina das sementes de urucum teve como base o método de quantificação do teor de bixina das sementes de urucum pelo método do KOH (descrito no item 3.2.1) e também pelo trabalho de Nachtigall et al. (2009) que concluiu (como mostra a figura Figura 3.3) que a melhor concentração de KOH para a produção do sal de norbixina é de 5% associada ou não com a temperatura.

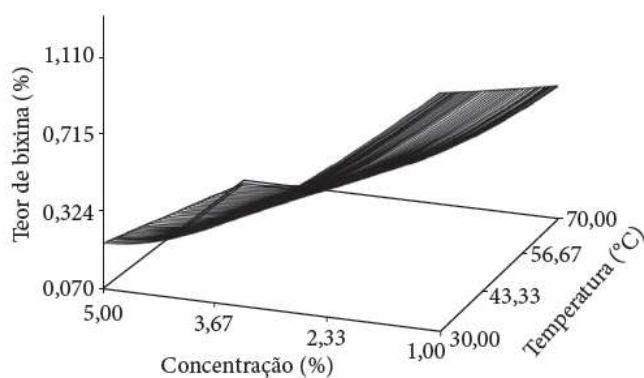


Figura 3.3 Variação do teor de bixina em função da concentração de KOH e da temperatura de extração.

Fonte: Nachtigall et al. (2009)

Em relação a proporção sementes:solvente (massa/volume) foram realizados testes com 3 proporções diferentes, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Teor de sólidos secos para cada proporção semente:solvente analisada

Semente:Solvente (m/v)	Teor de sólidos secos (%)
1/4	2,50
1/5	2,75
1/6	3,01

m/v: massa / volume

Verifica-se que a melhor relação semente/solvente é a proporção 1/6 (m/v) já que esta rendeu um maior teor de sólidos secos. Portanto a extração do corante das sementes de urucum foi com solução de KOH 5%, proporção semente:solvente de 1/6 (p/v), à temperatura ambiente e com o auxílio de um agitador mecânico de bancada.

3.3.2 Ajuste do pH

O extrato obtido apresentou elevado pH e para isso adicionou-se ácido clorídrico para diminuir a concentração alcalina da suspensão e consequentemente obter um pó com menor quantidade de álcali livre. O pH da suspensão de urucum foi determinado utilizando leitura direta em potenciômetro da marca Bel Engineering, modelo W3B.

3.3.3 Ajuste do teor de sólidos

A obtenção do teor sólidos secos do extrato de urucum foi realizada em estufa a 105 °C por 24h (AOAC, 1997) e com o auxílio da Equação 3.5.

$$\text{Teor de Sólidos Secos (\%)} = \frac{m_s}{m_t} \quad (3.5)$$

Onde:

m_s = massa da amostra seca

m_T = massa total da amostra

A fim de se obter melhores rendimentos no processo de secagem foi feita a adição de fécula de mandioca como agente carreador por ser de origem natural e de

baixo custo. Tonon, Brabet e Hunbiger (2013) utilizaram fécula de mandioca na secagem de produtos funcionais a partir do açaí e verificaram que o pó obtido por atomização utilizando a fécula apresentou teor de umidade inferior frente a maltodextrina e goma arábica.

3.3.4 Massa específica

Para determinar a massa específica da suspensão foi empregado o método de picnometria líquida, usando picnômetros de 25mL previamente calibrados. A massa específica foi obtida pela relação entre a massa da suspensão e o volume do picnômetro.

3.3.5 Reologia

A análise reológica da suspensão de urucum foi realizada no laboratório de reologia da UFPA. O ensaio foi realizado à temperatura de 25°C em viscosímetro rotacional modelo Haake VT 550 (Figura 3.4), acoplado ao sistema de configuração de cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV1.



Figura 3.4. Viscosímetro rotacional modelo Haake VT 550

3.3.6 Ângulo de contato do sistema PEBD – suspensão – ar

O ângulo de contato é o ângulo formado entre a superfície da partícula e a linha tangente onde a gota cai, como mostra a Figura 3.5. O ângulo depende da energia de superfície da partícula e da tensão superficial do líquido. A molhabilidade de um sólido

por um líquido é caracterizada em função do ângulo de contato que a gota do líquido faz no sólido e da tensão superficial do líquido.

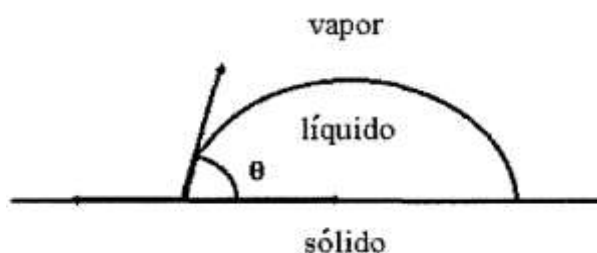


Figura 3.5. Ângulo de contato do sistema sólido – líquido – vapor

Considera-se que os líquidos que molham a superfície do sólido possuem $\theta < 90^\circ$, enquanto os que não molham têm valores de $\theta > 90^\circ$. Desta forma, os limites para o ângulo de contato são: $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ definidos como molhamento completo, onde o espalhamento se dá de forma espontânea, e o não molhamento completo, onde as gotas se aglutinam em contato com a superfície do sólido. O ângulo de contato é uma propriedade do sistema sólido-líquido-vapor. Operações como secagem de pastas e recobrimento de partículas utilizam medidas de ângulo de contato como um indicativo de qual operação será favorecida, de um modo geral quanto maior o ângulo de contato melhor será o processo de secagem, em contrapartida menores valores do ângulo favorecem operações de recobrimento. Este comportamento foi observado por Donida (2004) em seu trabalho de análise das influências das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro.

O ângulo de contato do sistema sólido-pasta-ar foi determinado utilizando um goniômetro da marca Tentec Contact Angle Meter USA. Nesse equipamento, uma gota de líquido é depositada sobre a superfície de uma lâmina do sólido a ser utilizado como inerte e sua imagem é projetada em um plano devidamente graduado, e a partir desta imagem o ângulo de contato é medido com um transferidor, como mostra a Figura 3.6.



Figura 3.6. Goniômetro

3.4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.4.1 Sistema experimental

O leito de jorro (Figura 3.7) consiste em um leito cônico-cilíndrico feito de acrílico. A parte cônica, com ângulo de 60° , possui 15 cm de altura e diâmetro de entrada do ar de 2,54 cm e saída de 16 cm. O corpo cilíndrico, a cima da parte cônica, possui 16 cm de diâmetro interno e altura de 80 cm. Verifica-se também a presença de um ciclone construído de resina acrílica, que tem por objetivo separar o pó arrastado pela da corrente de ar.



Figura 3.7. Leito de jorro

A Figura 3.8 ilustra o sistema experimental, onde o leito de jorro [1] era abastecido com as partículas inertes de PEBD que logo em seguida teve o fluxo de ar acionado a partir do controlador [2] de um soprador centrífugo de 7 CV. O aquecimento do ar era realizado por meio de um conjunto de resistências elétricas em série e ajustado por um controlador de temperatura [3]. Após o sistema entrar em equilíbrio, a suspensão contendo o corante [4] era atomizada no interior do leito por meio de um bico atomizador de duplo fluido, modelo JBC SSU11, adquirido junto a Spraying Systems, sendo a linha de ar comprimido [5] proveniente de um compressor e a alimentação da suspensão realizada por uma bomba peristáltica [6], Masterflex, modelo L/S 7518-10. Já a pressão na linha foi mantida/lida por um manômetro de Bourdon.



Figura 3.8. Sistema experimental

3.4.2 Procedimento experimental

Os procedimentos experimentais no leito de jorro tiveram início com a definição das etapas abaixo:

a) Definição da carga de inertes a ser utilizada com base na obtenção de uma boa estabilidade do jorro. Foi utilizada a carga de 1 Kg de material inerte durante todos os experimentos.

b) Fluidodinâmica do leito contendo apenas os inertes para a definição dos parâmetros de queda máxima de pressão e velocidade de mínimo jorro.

c) Ajuste da altura do bico de atomização em relação à altura do jorro dos inertes de aproximadamente 19 cm, que foi obtido experimentalmente, baseando-se no fato de que o jorro deveria permanecer o mais estável possível na presença do ar de atomização e que com a presença da suspensão, as gotas atomizadas fossem direcionadas o mínimo possível para a parede do leito. Nesta etapa definiu-se a faixa de pressão de atomização da suspensão utilizada nos experimentos de secagem.

d) Escolha da faixa de temperatura utilizada durante os experimentos de secagem.

e) Alguns testes de secagem, na faixa de pressão de atomização estabelecida, foram feitos na presença da suspensão de urucum para verificar a estabilidade do jorro, a fim de se estabelecer a faixa de vazão da suspensão a ser atomizada. Todas as corridas experimentais foram realizadas com a atomização de 350 g de suspensão, que foi definido com base na quantidade de matéria prima que se tinha disponível.

f) A partir das observações experimentais e dos dados fluidodinâmicos do leito de jorro na presença do ar de atomização e da suspensão corante foi possível estabelecer a faixa de vazão do ar de secagem a ser utilizada durante os experimentos. É importante salientar que não foi possível estabelecer um valor constante para a velocidade do ar de jorro durante os testes preliminares, pois o leito entrava em colapso à medida que a suspensão era atomizada, prejudicando a continuidade da operação de secagem. Desta forma, visando estabelecer condições favoráveis à dinâmica do leito de jorro foi estabelecida uma faixa de velocidade de 27,5 a 33 m/s, que era ajustada através do valor correspondente de velocidade com a rotação por minuto do soprador.

3.4.3 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD

Inicialmente foi realizado o estudo do comportamento das partículas de PEBD no leito com o objetivo de se conhecer os parâmetros de velocidade de mínimo jorro e queda de pressão máxima, o que foi importante para o conhecimento da faixa de vazão de ar necessária para gerar e manter o jorro de partículas durante o processo de secagem. Inicialmente foram coletados dados de queda de pressão no leito à velocidade crescente até o início do arraste das partículas. Em seguida, os dados de queda de

pressão foram registrados para medidas decrescentes de velocidade, até a interrupção completa do ar de entrada. A partir desses dados foram construídos os gráficos de queda de pressão em função da velocidade superficial do gás.

3.4.4 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD com pressão de atomização

Os estudos fluidodinâmicos na presença do ar de atomização foram fundamentais para auxiliar no estabelecimento da faixa de pressão de atomização da suspensão a ser utilizada, tendo em vista que a presença da atomização modifica a estabilidade e movimento do leito de partículas e que se não bem estabelecida pode influenciar de forma negativa o processo de secagem. Nesta etapa os experimentos foram realizados apenas com medidas de velocidade decrescente do ar de entrada registrando-se os respectivos valores de queda de pressão no leito

3.4.5 Medida da vazão do ar de secagem

Na medida da vazão do ar de secagem utilizou-se o modelo desenvolvido por Ower e Pankhurst (1977):

$$Q_{ar} = K \cdot \xi \cdot \alpha \cdot A_2 \sqrt{\frac{1}{1 - m^2} (\Delta H_{PO}) \frac{P_b}{c + T}} \quad (3.6)$$

Onde:

Q_{ar} - vazão mássica do ar de secagem (kg/min)

A_1 - a área interna do tubo (cm²)

A_2 - a área do orifício da placa (cm²)

ΔH_{PO} - deflexão manométrica devida o orifício da placa (cm H₂O)

T - temperatura do ar na entrada do orifício (°C)

P_b - pressão barométrica local (mm Hg)

α - coeficiente de descarga e é igual a :

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312m^{1,05} - 0,184m^4 \quad (3.7)$$

Onde:

$$m = \frac{A_2}{A_1} \quad (3.8)$$

ξ - fator de compressibilidade e que é igual a:

$$\xi = 1 - \beta \frac{\Delta P}{P_1 + b} \quad (3.9)$$

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4089m^3 \quad (3.10)$$

P_1 - pressão estática na linha de entrada do ar (cm H₂O)

Para a temperatura em °C e a pressão barométrica em mm Hg, os valores de c e K são, respectivamente, 0,0573 e 273. O diâmetro do orifício utilizado é 6,33 mm e do tubo é 15,2 mm.

$$Q_m = 2,7072 \frac{\Delta H_{PO}^{1/2}}{(273 + T)} - 0,8519 \left[\frac{\Delta H_{PO}^{3/2}}{(P_1 + P_b)(273 + T)^{1/2}} \right] \quad (3.11)$$

3.5 OBTENÇÕES DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA

3.5.1. Cálculo do teor de umidade do corante em pó

No processo de secagem a determinação de umidade é fundamental e é uma das medidas mais importantes e utilizadas na análise de produtos. A umidade está relacionada com sua estabilidade, qualidade e composição, e pode afetar características desse produto. A umidade é o principal fator para os processos microbiológicos, como o desenvolvimento de fungos, leveduras e bactérias. O conhecimento do teor de umidade das matérias primas é de fundamental importância na conservação e armazenamento, na manutenção da sua qualidade e no processo de comercialização.

A quantidade de umidade do pó foi realizada via estufa, onde amostras do pó em triplicata foram submetidas a 105°C por 24 horas (AOAC, 1997). O cálculo da umidade do pó foi expresso em base seca de acordo com a Equação 3.4:

3.5.2 Cálculo do rendimento de coleta do corante em pó

O cálculo do rendimento da coleta de pó foi realizado através da Equação 3.13, de acordo com Rocha e Taranto, 2008.

$$\eta (\%) = \frac{m_{pó}(1 - U_{pó})}{m_{susp}(1 - U_{susp})} \times 100 \quad (3.13)$$

Onde:

$m_{pó}$ é a massa de pó coletada

$U_{pó}$ é a umidade do pó em base seca (gH₂O/100g sólidos secos)

m_{susp} é a massa da suspensão adicionada ao leito

U_{susp} é a umidade da suspensão em base seca (gH₂O/g sólidos secos)

3.5.3 Cálculo do teor do sal de norbixina no corante em pó

O procedimento experimental para a obtenção dos teores de sal de norbixina no pó foi realizado através dos seguintes passos de acordo com Smith, 2006:

Transferiu-se de 0,1 a 1 g de amostra, pesada com precisão, para um balão volumétrico de 100 mL, que foi dissolvida e diluída em 0,5% de hidróxido de potássio. Transferiu-se 1 mL da solução para outro balão volumétrico de 100 mL e diluiu-se para 100 ml de água destilada. A absorvância A da solução foi medida no comprimento de 482 nm. O teor de sal de norbixina foi obtido de acordo com a Equação 3.14.

$$Sal\ de\ norbixina\ (\%) = \frac{A}{2870} \times \frac{100.000}{m_{amostra}(mg)} \times 100 \quad (3.14)$$

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN

As faixas de pressão de atomização e de vazão da suspensão foram determinadas com base nas observações dos procedimentos experimentais (item 3.4.2) e com o auxílio dos resultados fluidodinâmicos. A faixa de temperatura utilizada durante os experimentos de secagem foi estabelecida com base na degradação de suspensões de sal de norbixina, que foi estudada por Ferreira et al. (1999). A Tabela 3.3 sumariza os

valores das variáveis de entrada em suas formas originais e codificadas, assim como seus respectivos níveis. A Tabela 3.4 mostra a matrix de experimentos Box-Behnken construída através da Equação 2.1 e com três repetições no ponto central.

Tabela 3.3 Variáveis de controle, suas notações e seus respectivos níveis

Variáveis	Notação	Níveis		
		-1	0	1
T (°C)	X ₁	70	80	90
P _{atomização} (psi)	X ₂	10	15	20
Q _{suspensão} (ml/min)	X ₃	7	8,5	10

Tabela 3.4 Matriz de experimento de Box-Behnken para três variáveis de entrada

Corrida	Variáveis codificadas			Variáveis originais		
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	P _{atomização} (psi)	Q _{suspensão} (mL/min)
1	-1	-1	0	70	10	8,5
2	1	-1	0	90	10	8,5
3	-1	1	0	70	20	8,5
4	1	1	0	90	20	8,5
5	-1	0	-1	70	15	7
6	1	0	-1	90	15	7
7	-1	0	1	70	15	10
8	1	0	1	90	15	10
9	0	-1	-1	80	10	7
10	0	1	-1	80	20	7
11	0	-1	1	80	10	10
12	0	1	1	80	20	10
13	0	0	0	80	15	8,5
14	0	0	0	80	15	8,5
15	0	0	0	80	15	8,5

3.7 DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM

A determinação da condição ótima de secagem foi feita através da função desejabilidade global de acordo com Derringer e Suich (1980). Foram consideradas desejáveis as seguintes condições: o maior rendimento de coleta do corante em pó, o menor teor de umidade e o maior teor de sal de norbixina no corante em pó obtidos durante as corridas experimentais.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ NA CONDIÇÃO ÓTIMA

O corante em pó produzido foi avaliado utilizando amostras de pó obtidas nas condições ótimas de secagem. O pó foi caracterizado quanto à sua morfologia, higroscopicidade (isoterma de adsorção), solubilidade e ainda foi submetido à análise de infravermelho.

3.8.1 Solubilidade

A solubilidade foi determinada pelo método descrito por Eastman e Moore (1984), modificado por Cano-Chauca et al. (2005), que consiste na adição de 0,5 g de amostra em um recipiente contendo 50 mL de água destilada, sob agitação magnética de 1.000 rpm, por 5 minutos, seguida por centrifugação a 4.500 rpm, por 5 minutos. Uma alíquota de 12,5 mL do sobrenadante foi levada à estufa a 105 °C, até peso constante, e a solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 3.15:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{Peso do pó no sobrenadante}}{\text{peso da amostra}} \times 100 \quad (3.15)$$

3.8.2 Higroscopicidade

Para avaliar a higroscopicidade do corante em pó foi determinada experimentalmente a isoterma de adsorção da umidade na temperatura de 30 °C. Isotermas de adsorção de umidade relacionam graficamente o teor de umidade de equilíbrio de um produto *versus* a atividade de água deste ou umidade relativa do ar, para uma determinada condição de temperatura. A atividade de água, denominada a_w (*activity water*), é uma medida qualitativa que permite avaliar a disponibilidade de água livre susceptível a diversas reações, é também um fator intrínseco de cada produto (SCOTT, 1957).

Foi utilizado o equipamento AQUALAB que permite a medição de uma grande quantidade de dados de umidade de equilíbrio em um pequeno intervalo de tempo. As leituras destes dados são efetuadas após um sinal sonoro, onde os sensores do equipamento indicam que o equilíbrio de transferência de calor e massa foi estabelecido. Esta metodologia experimental também foi utilizada por Chen (2000),

Waughon (2006) e Costa (2010), entre outros, para avaliar o comportamento higroscópico de produtos biológicos.

Na execução do experimento foi necessário inicialmente determinar a massa de sólido seco do material, em estufa com circulação de ar a 105 °C por 24 h.

Para a construção da isoterma de adsorção primeiramente foram pesados $1 \pm 0,05$ g do corante em pó em frascos de polietileno apropriados ao equipamento, e colocadas em estufa, a 60 °C, por 24 h, para remoção da umidade da amostra, de modo a alcançar valores de atividade de água em torno de 0,10. Em seguida foi preparado um dessecador contendo água no lugar de sílica gel que primeiramente foi colocado em estufa para a condução do experimento na temperatura de 30 °C.

Após o período de 24 h em estufa as amostras foram postas no dessecador e o conjunto levado novamente à estufa na temperatura de trabalho de 30°C para alcançar o equilíbrio térmico. Utilizou-se 15 amostras. Após o período de estabilização iniciou-se as leituras de atividade de água no AQUALAB que foram realizadas utilizando uma amostra por vez e em seguida pesadas em balança analítica. Após a coleta dos dados foi construída a isoterma de adsorção na temperatura de 30 °C.

3.8.3 Análise de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)

A morfologia do corante em pó foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um equipamento de EDS, da marca LEO Electron Microscopy e modelo LEO 1450 VP. A morfologia também foi analisada utilizando-se um microscópio ótico da marca Nikon Eclipse, modelo LV150.

3.8.4 Análise de infravermelho

O espectro no infravermelho do corante em pó foi obtido com amostra preparada em pastilhas de brometo de potássio anidro (KBr) comprimidas em equipamento Bomem - Hartmann & Braum MB-Serie. A varredura foi feita de 400 a 4000 cm^{-1} , leitura de transmitância e detector DTGS. As amostras foram pastilhadas com brometo de potássio (KBr).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTÍCULAS DE PEBD

4.1.1 Caracterização das partículas de PEBD

Os resultados da caracterização das partículas de poliestileno de baixa densidade, PEBD, utilizadas como inertes estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Características físicas das partículas de PEBD

Característica	Valor $\pm$ Desvio padrão
Diâmetro médio (mm)	$3,56 \pm 0,35$
Esfericidade (adm.)	$0,785 \pm 0,12$
Massa específica aparente (g/cm^3)	$0,9718 \pm 0,07$
Massa específica real (g/cm^3)	$0,9972 \pm 0,8$
Massa específica bulk (g/cm^3)	$0,627148 \pm 0,04$
Porosidade (%)	$2,54 \pm 0,09$
Ângulo de repouso ($^\circ$)	$35 \pm 1,5$

4.2 SEMENTES DE URUCUM

4.2.1 Caracterização das sementes de urucum

O teor de bixina encontrado nas sementes de urucum utilizadas neste trabalho foi de 3,37%, este valor é maior que o encontrado por Verissimo (2003) que foi em torno de 2,1%, e é equivalente ao verificado por Silva (2007) que encontrou 3,4% de bixina. O valor do teor de umidade em base seca das sementes de urucum foi de 14 $\text{gH}_2\text{O}/100\text{g}$ sólidos secos.

4.3 SUSPENSÃO

4.3.1 Caracterização da suspensão

A Tabela 4.2 apresenta os valores do teor de sólidos, pH e massa específica da suspensão de sal de norbixina utilizada nos experimentos de secagem.

Tabela 4.2 Caracterização física da suspensão

Teor de sólidos (%)	pH	Massa específica (g/cm ³)
15	8,00	1,103 ± 0,03

4.3.1.1 Caracterização reológica da suspensão

Para a determinação dos parâmetros reológicos ajustou-se os dados experimentais de tensão *versus* taxa de cisalhamento, presentes na Tabela 4.3, aos modelos de Lei da potência, Herschel-Bulkley e Plástico de Bingham. A Tabela 4.4 sumariza os valores dos parâmetros reológicos para cada modelo bem como os valores dos coeficientes de determinação e do desvio médio relativo.

Tabela 4.3 Dados experimentais do comportamento reológico da suspensão de sal de norbixina

Tensão de cisalhamento (Pa)	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Viscosidade aparente (Pa.s)
0,506	7,122	0,071
0,506	14,41	0,0351
0,759	122,6	0,00619
0,759	140,3	0,00541
1,012	194	0,00522
1,265	229,5	0,00551
1,518	258,7	0,00587
1,771	294,9	0,00601
1,771	309	0,00573
2,024	327,1	0,00619
2,277	376,3	0,00605
2,53	426	0,00594
2,783	461,9	0,00602
3,036	494,5	0,00614
3,289	523,5	0,00628
3,542	566,1	0,00626

Segundo LOMAURO, BAKSHI e LABUZA (1985), valores de DMR menores que 5 %, correspondem a um bom ajuste da equação aos dados experimentais. De acordo com a Tabela 4.4, verifica-se que os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley por apresentar não apenas valor de DMR

menor que 5%, mas também pelo maior coeficiente de determinação e distribuição de resíduos aleatória (Apêndice B). O resultado obtido para o parâmetro n (índice de comportamento do escoamento do fluido) no modelo de Herschel-Bulkley.

Tabela 4.4 Parâmetros reológicos, coeficiente de determinação e desvio médio relativo para os modelos analisados

Lei da potência $\tau = k\gamma^n$		Herschel-Bulkley $\tau = \tau_0 + k_H\gamma^n$		Plástico de Bingham $\tau = \tau_0 + \mu_p\gamma$	
k	0,003	τ_0	0,432	τ_0	0,116
n	1,078	k_H	0,0004	μ_p	0,0058
-		n	1,396	-	
R ²	0,987	R ²	0,997	R ²	0,987
DMR(%)	13,316	DMR(%)	4,924	DMR(%)	13,962
R	T	R	A	R	A

τ_0 : tensão inicial; μ_p : viscosidade dinâmica plástica; k : índice de consistência; k_H : índice de consistência de Herschel-Bulkley; n : índice de comportamento; R^2 : coeficiente de correlação; DMR: desvio relativo médio; R: resíduo (A-aleatório, T-tendencioso)

A Figura 4.1 ilustra a curva de tensão *versus* taxa de cisalhamento já ajustada ao modelo de Herschel-Bulkley, bem como a curva de viscosidade aparente *versus* taxa, indicando um decréscimo na viscosidade da suspensão quando submetida a uma taxa de cisalhamento, que é característico de fluidos denominados pseudoplásticos.

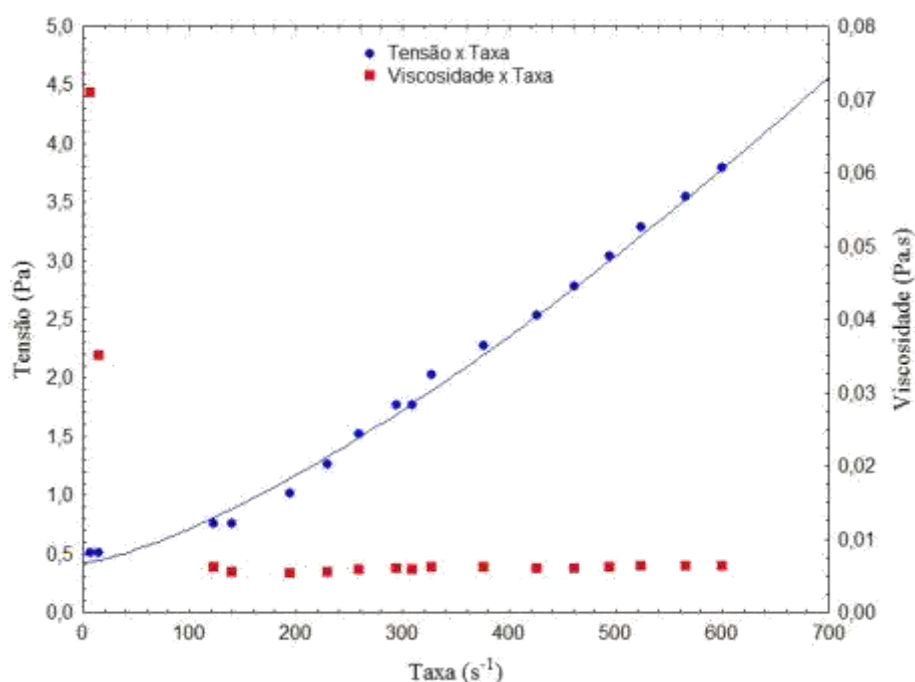


Figura 4.1 Tensão e viscosidade *versus* taxa de cisalhamento

Ainda na Figura 4.1, também se verifica que em taxas superiores a aproximadamente 100 s^{-1} a viscosidade aparente da suspensão apresenta valores bastante próximos, característicos do comportamento de fluidos newtonianos. Isto mostra a não necessidade de agitação da suspensão durante o processo de secagem, já que a viscosidade de fluidos newtonianos não varia com o tempo de aplicação de um gradiente de tensão de cisalhamento.

4.3.2 Ângulo de contato do sistema PEBD – suspensão - ar

O valor da medida do ângulo de contato do sistema PEBD – suspensão - ar foi de $76^\circ \pm 1,4$. Pelo valor do ângulo verifica-se que ocorre a molhabilidade das partículas de PEBD com a suspensão de sal de norbixina, favorecendo assim a operação de recobrimento. No entanto, durante os experimentos de secagem alcançou-se um rendimento de coleta do corante em pó de aproximadamente 79%, o que indica que mesmo as partículas de PEBD tendo favorecido o recobrimento pela suspensão verifica-se que ainda assim foi possível um rendimento em coleta do pó satisfatório.

4.4 ESTUDOS FLUIDODINÂMICOS

4.4.1 Fluidodinâmica das partículas de PEBD

A Figura 4.2 ilustra a curva fluidodinâmica das partículas de PEBD com a carga de 1kg a temperatura de 25°C . A escolha desta carga foi decidida depois de se verificar uma boa estabilidade do leito de partículas. Com o auxílio dos dados experimentais da fluidodinâmica e do que mostra a curva, verificou-se que o valores de máxima queda de pressão e de velocidade de mínimo jorro foram de 6328,209 Pa e 21,818m/s, respectivamente.

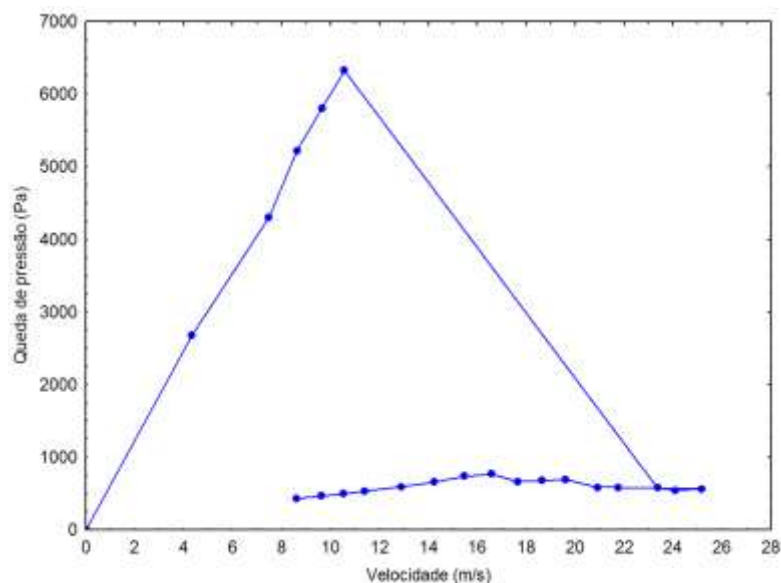


Figura 4.2 Curva fluidodinâmica das partículas de PEBD com carga de 1kg

4.4.2 Estudo fluidodinâmico das partículas de PEBD com pressão de atomização

A Figura 4.3 ilustra as curvas fluidodinâmicas do leito de partículas de PEBD, em velocidades de ar decrescentes, e a Tabela 4.5 sumariza os valores de velocidade de mínimo jorro, sob as pressões de atomização de 10, 15 e 20 psi. Observa-se a partir da análise da Figura 4,3 e da Tabela 4.5 que as partículas de PEBD, na ausência da atomização, apresentam maior resistência ao jorro em função das forças de coesão e interações interpartículas, consequentemente maior velocidade de jorro mínimo (U_{jm}). Já na presença da atomização a U_{jm} diminui, sugerindo que a quebra da resistência interpartícula é favorecida e o jorro estabelecido com maior facilidade, com tendência a se aproximar da U_{jm} para valores adjuntos a pressão de atomização máxima avaliada (20 Psi). Infere-se que pressões de atomização elevadas, acima de 15 Psi, favorece o empacotamento do leito, dificultando as partículas a jorrar e consequentemente ocasionando aumento da U_{jm} .

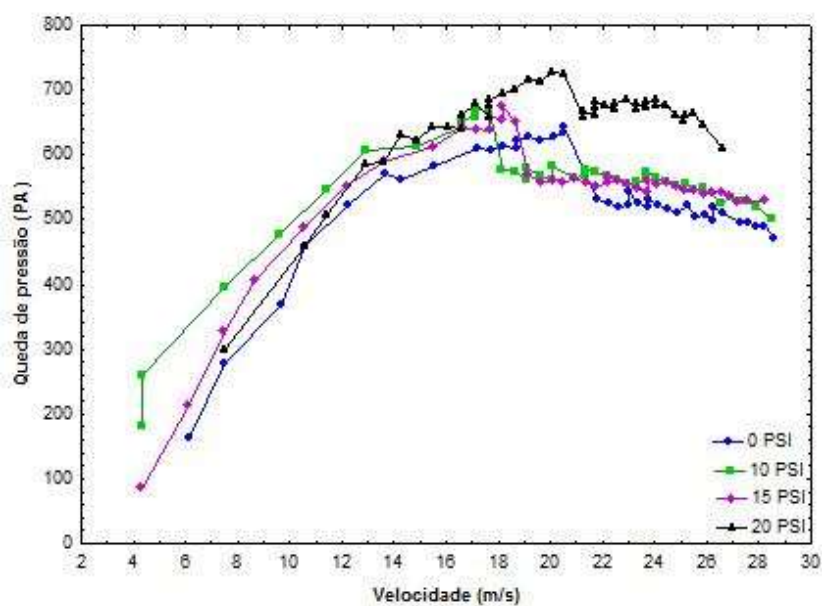


Figura 4.3 Curvas fluidodinâmicas das partículas de PEBD sob influência das pressões de atomização de 10, 15 e 20 psi.

Tabela 4.5 Parâmetros Característicos do jorro em função das pressões de atomização avaliadas

Pressão de atomização (Psi)	Velocidade de mínimo jorro (m/s)
0	21,818
10	18,146
15	19,147
20	21,304

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN

Os valores obtidos das variáveis de resposta referentes ao produto em pó obtido estão sumarizados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Matriz de experimentos Box-Behnken e os resultados das variáveis de resposta

Corrida	Variáveis codificadas			Variáveis originais			Respostas		
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	P (psi)	Q (mL/min)	η(%)	U (g H ₂ O/g sólidos secos)	S (%)
1	-1	-1	0	70	10	8,5	33,22	0,108	1,17
2	1	-1	0	90	10	8,5	33,78	0,088	0,87
3	-1	1	0	70	20	8,5	38,21	0,0745	1,85
4	1	1	0	90	20	8,5	49,79	0,0706	0,84
5	-1	0	-1	70	15	7	53,89	0,0883	1,24
6	1	0	-1	90	15	7	31,26	0,074	0,22
7	-1	0	1	70	15	10	60,03	0,0741	1,45
8	1	0	1	90	15	10	65,00	0,0516	1,78
9	0	-1	-1	80	10	7	42,82	0,0773	1,35
10	0	1	-1	80	20	7	25,59	0,0715	2,44
11	0	-1	1	80	10	10	65,29	0,0814	2,83
12	0	1	1	80	20	10	78,86	0,0619	1,22
13	0	0	0	80	15	8,5	52,51	0,0760	1,84
14	0	0	0	80	15	8,5	51,79	0,0644	2,07
15	0	0	0	80	15	8,5	51,05	0,0713	1,92

O processo de obtenção do sal de norbixina em leite de jorro mostrou-se eficaz quanto ao rendimento já que foi possível a conversão em até 79% (corrida 12) de pó da suspensão alimentada, este valor está acima do máximo valor encontrado por Costa et al. (2015) em seu estudo de secagem de polpa de açaí em leite de jorro, que foi de 66,88%. Quanto ao teor de umidade é possível identificar valores bem baixos, evidenciando assim a boa seleção do método para a obtenção do sal de norbixina em pó.

4.5.1 Análise estatística das variáveis de resposta

Na análise e interpretação dos efeitos para as respostas, foram considerados os níveis de significância $\alpha=0,10$ (confiança de 90%), $\alpha=0,05$ (confiança de 95%) e $\alpha=0,01$ (confiança de 99%). Foram avaliados os efeitos estimados, a análise de variância ANOVA e o gráfico de barras de Pareto.

4.5.1.1 Análise da variável de resposta rendimento de coleta do corante em pó (η)

Os efeitos das variáveis de entrada para a variável de resposta rendimento estão apresentados na Tabela 4.7. Observa-se que a variável linear X_3 (vazão da suspensão) possui efeito positivo na variável de resposta analisada já que o sinal positivo de seu valor estimado indica um aumento nos valores da variável de resposta η quando a variável de entrada X_3 passa de um menor para um maior nível. A Figura 4.4 ilustra o gráfico de Pareto que descreve os efeitos estimados padronizados (razão entre os efeitos estimados e seus erros).

Tabela 4.7 Estimativa dos efeitos para a variável de resposta rendimento (η)

Fatores	Valores estimados	$\pm$ Erro
Grande média	48,14500	2,411181
X_1	-1,38000	5,906164
X_1^2	6,81417	4,346819
X_2	4,33500	5,906164
X_2^2	6,21917	4,346819
X_3	28,90500	5,906164
X_3^2	-7,57583	4,346819
X_1X_2	5,51000	8,352578
X_1X_3	13,80000	8,352578
X_2X_3	15,40000	8,352578

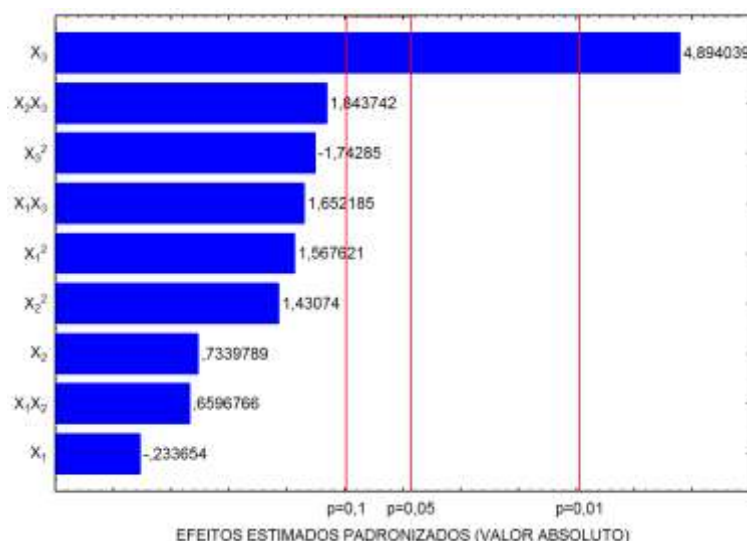


Figura 4.4 Gráfico de barras ou de Pareto para a variável de resposta rendimento (η)

Nota-se que a variável X_3 é estatisticamente significativa no comportamento da variável de resposta η em todos os níveis de significância estabelecidos, já que sua barra representativa está a direita das linhas verticais indicativas de rejeição da região de hipótese nula (quando o efeito de uma variável não é estatisticamente significativo para a resposta) para esses níveis.

Para a confirmação das variáveis de controle estatisticamente significativas para a variável de resposta η , realizou-se uma análise de variância ANOVA (Tabela 4.8), onde o valor de p indica a probabilidade que cada variável tem de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável de resposta, ou seja, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula, considerando os níveis de significância estabelecidos ($\alpha=0,10$; $\alpha=0,05$ e $\alpha=0,01$). Além do nível descritivo p , a influência das variáveis de entrada pode ser avaliada por meio da estatística F (ver ANOVA na Tabela 4.8) onde constam os valores $F_{\text{calculado}}$ de Fisher – Snedecor, que, se o efeito for significativo, devem ser sempre maiores que o valor de F_{Tabelado} encontrado em tabela padronizada, Apêndice C, ($F_{0,1; 1; 5}=4,06$ para 90 % de confiança; $F_{0,05; 1; 5}=6,608$ para 95 % de confiança; $F_{0,01; 1; 5}=16,36$ para 99 % de confiança). Logo, os valores do nível descritivo p e da estatística F confirmam que realmente apenas a variável X_3 possui influência estatisticamente significativa para a variável de resposta η , em todos os níveis de significância estabelecidos.

Tabela 4.8 Análise de variância ANOVA para a variável de resposta rendimento (η)

Fatores	SQ	GL	QM	$F_{\text{calculado}}$	p
X_1	3,809	1	3,809	0,05459	0,824518
X_1^2	171,444	1	171,444	2,45744	0,177755
X_2	37,584	1	37,584	0,53873	0,495915
X_2^2	142,811	1	142,811	2,04702	0,211910
X_3	1670,998	1	1670,998	23,95162	0,004498
X_3^2	211,914	1	211,914	3,03751	0,141824
X_1X_2	30,360	1	30,360	0,43517	0,538630
X_1X_3	190,440	1	190,440	2,72971	0,159406
X_2X_3	237,160	1	237,160	3,39939	0,124547
Erro	348,828	5	69,766	-	-
Total (correlação)	3081,253	14	-	-	-

SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; QM: média quadrática; p : probabilidade de significância

Como foi verificado, a influência da variável X_3 (vazão da suspensão) possui efeito positivo (de acordo com a Tabela 4.7) na resposta rendimento de coleta do pó. Infere-se que o aumento da vazão de suspensão pode ocasionar a saturação da camada de recobrimento e da câmara de secagem, e consequentemente o aumento da quantidade de pó a ser coletado no ciclone.

4.5.1.2 Análise da variável de resposta teor de umidade do corante em pó (U)

Os efeitos das variáveis de entrada para a variável de resposta teor de umidade estão apresentados na Tabela 4.9. Nota-se o efeito negativo das variáveis X_1 e X_2 (temperatura do ar de secagem e pressão de atomização, respectivamente) na variável de resposta analisada, já que os sinais negativos de seus valores estimados indicam um decréscimo nos valores da variável de resposta U quando as variáveis de entrada X_1 e X_2 passam de um menor para um maior nível.

O gráfico de Pareto, Figura 4.5, mostra que as variáveis na forma linear X_1 e X_2 são estatisticamente significativas nos níveis de significância $\alpha=0,10$ e $\alpha=0,05$ já que as barras representativas dessas variáveis se encontram a direita das linhas indicativas de rejeição da hipótese nula (quando o efeito de uma variável não é estatisticamente significativo para a resposta) para esses níveis.

Tabela 4.9 Estimativa dos efeitos para a variável de resposta teor de umidade (U)

Fatores	Valores estimados	$\pm$ Erro
Grande média	0,076767	0,002205
X_1	-0,015175	0,005401
X_1^2	-0,006842	0,003975
X_2	-0,019050	0,005401
X_2^2	-0,007867	0,003975
X_3	-0,010525	0,005401
X_3^2	0,005408	0,003975
X_1X_2	0,008050	0,007638
X_1X_3	-0,004100	0,007638
X_2X_3	-0,006850	0,007638

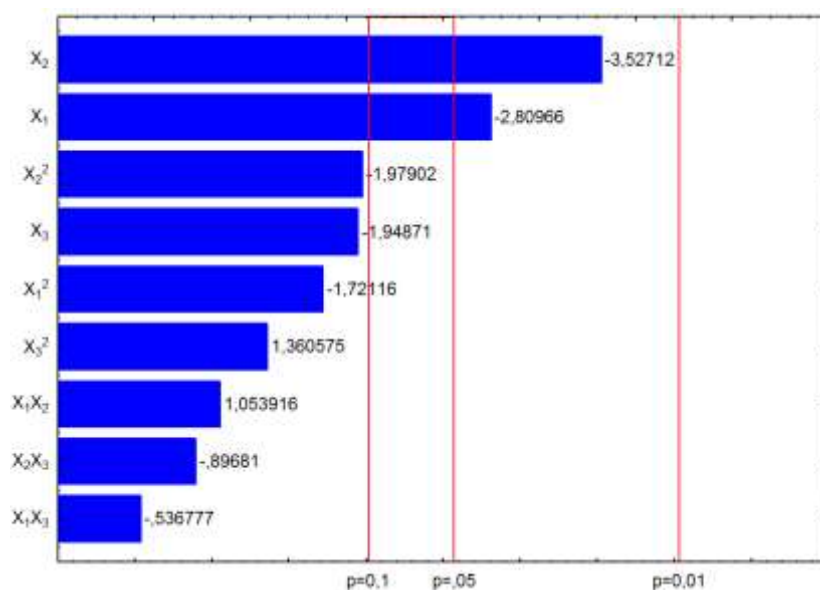


Figura 4.5 Gráfico de barras ou de Pareto para a variável de resposta teor de umidade (U)

A análise de variância ANOVA (Tabela 4.10) confirma os efeitos das variáveis lineares X_1 e X_2 na variável de resposta U. Os valores do nível descritivo p destas variáveis são menores que os valores estabelecidos de $\alpha=0,05$ e $\alpha=0,1$ para a aceitação da hipótese nula. Os valores da estatística $F_{\text{calculado}}$ de Fisher – Snedecor para estas variáveis foram maiores que os valores encontrados em tabela padronizada ($F_{0,1; 1; 5} = 4,06$ para 90 % de confiança; $F_{0,05; 1; 5} = 6,608$ para 95 % de confiança).

O efeito da temperatura era esperado tendo em vista que esta é uma das variáveis que mais influência no teor de umidade final durante operações de secagem, onde o aumento de temperatura do ar favorece um maior transporte de calor e massa, diminuído assim a quantidade de água presente no meio. O mesmo foi observado por Souza (2009) e Costa (2015) ao estudarem a secagem de mistura de polpas de frutas e de açaí em leito de jorro, respectivamente. O efeito significativo da variável X_2 (pressão de atomização) pode ser explicado pelo fato de que o aumento nos níveis da pressão de atomização geram-se menores tamanhos de gotas de suspensão, consequentemente essas menores gotas possuem reduzidas quantidades de água o que gera um pó com menor teor de umidade. Comportamento semelhante foi observado por Ribeiro, Ventura e Labrincha (2001) que obtiveram menores grânulos de material cerâmico após aumento da pressão de atomização de uma suspensão de argila vermelha. Mesmo não sendo tão significativa, foi observado que grânulos menores apresentavam menor teor de umidade.

Tabela 4.10 Análise de variância ANOVA para a variável de resposta teor de umidade (U)

Fatores	SQ	GL	QM	F _{calculado}	p
X ₁	0,000461	1	0,000461	7,89419	0,037563
X ₁ ²	0,000173	1	0,000173	2,96239	0,145844
X ₂	0,000726	1	0,000726	12,44056	0,016791
X ₂ ²	0,000228	1	0,000228	3,91651	0,104710
X ₃	0,000222	1	0,000222	3,79747	0,108850
X ₃ ²	0,000108	1	0,000108	1,85116	0,231768
X ₁ X ₂	0,000065	1	0,000065	1,11074	0,340164
X ₁ X ₃	0,000017	1	0,000017	0,28813	0,614436
X ₂ X ₃	0,000047	1	0,000047	0,80427	0,410917
Erro	0,000292	5	0,000058	-	-
Total (correlação)	0,002357	14	-	-	-

SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; QM: média quadrática; p: probabilidade de significância;

4.5.1.3 Análise da variável de resposta teor de sal de norbixina do corante em pó (S)

A análise da estimativa dos efeitos (Tabela 4.11) mostra que a variável quadrática X₁² e as variáveis combinadas X₂X₃ afetam de formas distintas a variável de resposta analisada. Enquanto a variável X₁² tem efeito positivo sobre a variável de resposta teor de sal de norbixina, as variáveis combinadas X₂X₃ afetam negativamente no comportamento desta variável de resposta. Na Figura 4.6 verifica-se que as variáveis X₁² e X₂X₃ são estatisticamente significativas no comportamento da variável de resposta S em todos os níveis de significância estabelecidos e que as variáveis X₁, X₃ e a combinação X₁X₃ só possuem significância estatística a 90% de confiança.

Tabela 4.11 Estimativa dos efeitos para a variável de resposta teor de sal de norbixina (S)

Efeitos Estimados	Valores estimados	± Erro
Grande média	1,43833	0,094114
X_1	-0,50000	0,230530
X_1^2	0,77417	0,169666
X_2	0,03250	0,230530
X_2^2	-0,01333	0,169666
X_3	0,50750	0,230530
X_3^2	-0,00333	0,169666
X_1X_2	-0,35500	0,326019
X_1X_3	0,67500	0,326019
X_2X_3	-1,35000	0,326019

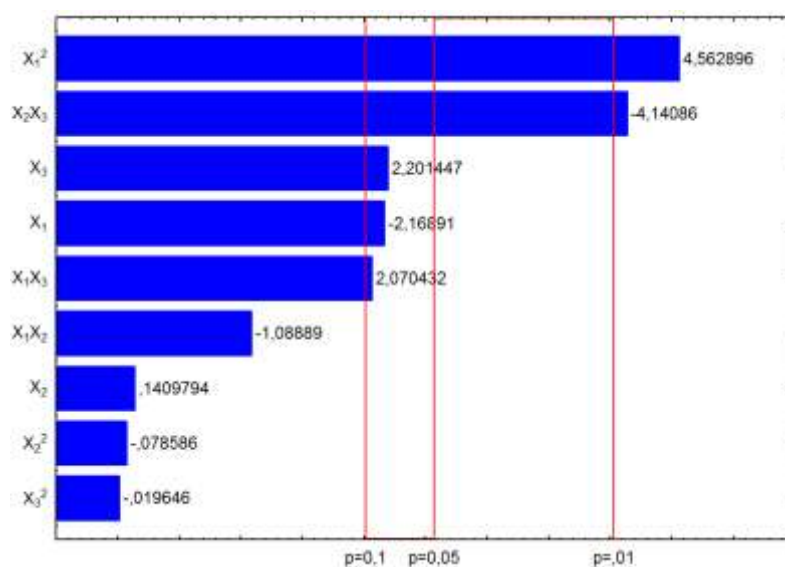


Figura 4.6 Gráfico de barras ou de Pareto para a variável de resposta teor de sal de norbixina (S)

A análise de variância ANOVA (Tabela 4.12) confirma o que foi observado no gráfico de Pareto da Figura 4.6, já que os valores de p destas variáveis são menores que os níveis de significância estabelecidos. Os valores da estatística $F_{\text{calculado}}$ de Fisher – Snedecor para estas variáveis foram maiores que os valores encontrados em tabela padronizada ($F_{0,1; 1; 5}=4,06$ para 90 % de confiança; $F_{0,05; 1; 5}=6,608$ para 95 % de confiança; $F_{0,01; 1; 5}=16,36$ para 99 % de confiança).

Tabela 4.12 Análise de variância ANOVA para a variável de resposta teor de sal de norbixina (S)

Fatores	SQ	GL	QM	F _{calculado}	p
X ₁	0,500000	1	0,500000	4,70419	0,082256
X ₁ ²	2,212926	1	2,212926	20,82002	0,006041
X ₂	0,002112	1	0,002112	0,01988	0,893390
X ₂ ²	0,000656	1	0,000656	0,00618	0,940410
X ₃	0,515112	1	0,515112	4,84637	0,078950
X ₃ ²	0,000041	1	0,000041	0,00039	0,985085
X ₁ X ₂	0,126025	1	0,126025	1,18569	0,325878
X ₁ X ₃	0,455625	1	0,455625	4,28669	0,093188
X ₂ X ₃	1,822500	1	1,822500	17,14675	0,008989
Erro	0,531442	5	0,106288	-	-
Total (correlação)	6,197893	14	-	-	-

SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; QM: média quadrática; p: probabilidade de significância;

4.5.2 Proposta dos modelos matemáticos

Na Tabela 4.14 estão propostos os modelos matemáticos baseados nos valores dos coeficientes de regressão para cada variável na forma isolada, quadrática e combinada, apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Coeficientes para os modelos propostos

Coeficientes	Variável de resposta		
	Rendimento (η)	Teor de umidade (U)	Teor de sal de norbixina (S)
β_0	48,14500	0,076767	1,438333
β_1	-0,69000	-0,007587	-0,250000
β_1^2	3,40708	-0,003421	0,387083
β_2	2,16750	-0,009525	0,016250
β_2^2	3,10958	-0,003933	-0,006667
β_3	14,45250	-0,005263	0,253750
β_3^2	-3,78792	0,002704	-0,001667
β_{12}	2,75500	0,004025	-0,177500
β_{13}	6,90000	-0,002050	0,337500
β_{23}	7,70000	-0,003425	-0,675000

Tabela 4.14. Modelos matemáticos para cada variável de resposta em função das variáveis de entrada codificadas

Variáveis	R ²	Modelo
η	0,886	$\eta = 48,145 - 0,69X_1 + 2,1675 X_2 + 14,4525 X_3 + 3,40708 X_1^2 + 3,10958 X_2^2 - 3,78792 X_3^2 + 2,755 X_1X_2 + 6,9 X_1X_3 + 7,7 X_2X_3 \quad (4.1)$
U	0,876	$U = 0,076767 - 0,007587 X_1 - 0,009525 X_2 - 0,005263 X_3 - 0,342083 X_1^2 - 0,003933 X_2^2 + 0,002704 X_3^2 + 0,004025 X_1X_2 - 0,002050 X_1X_3 - 0,003425 X_2X_3 \quad (4.2)$
S	0,914	$S = 1,438333 - 0,25X_1 + 0,01625 X_2 + 0,25375 X_3 + 0,387083 X_1^2 - 0,006667 X_2^2 - 0,001667 X_3^2 - 0,1775 X_1X_2 + 0,3375 X_1X_3 - 0,675 X_2X_3 \quad (4.3)$

η : rendimento de coleta do corante em pó (%); U: teor de umidade do corante em pó (gH₂O/100 g sólidos secos); S: teor de sal de norbixina do corante em pó (%); R²: coeficiente de determinação.

Os modelos propostos para as variáveis de resposta rendimento de coleta do pó, teor de umidade e teor do sal de norbixina do pó apresentaram coeficientes de determinação (R²) de 0,88679, 0,87623 e 0,91425 indicando que estes são capazes de reproduzir aproximadamente 88,7%, 87,6 e 91,4% das variabilidades experimentais, respectivamente. Os valores das variáveis codificadas X₁, X₂ e X₃ estão correlacionados com as variáveis originais temperatura, pressão de atomização e vazão de suspensão, respectivamente, de acordo com as Equações 4.4, 4.5 e 4.6.

$$X_1 = \frac{T - 80}{10} \quad (4.4) \quad X_2 = \frac{P - 15}{5} \quad (4.5) \quad X_3 = \frac{Q - 8,5}{1,5} \quad (4.6)$$

4.5.2.1 Avaliação dos modelos matemáticos

Os pressupostos estatísticos precisam ser obedecidos para que os modelos sejam confiáveis ou preditivos. Chama-se de Análise dos Resíduos um conjunto de técnicas utilizadas para investigar a adequabilidade de um modelo de regressão com base nos

resíduos, sendo o resíduo a diferença entre a variável de resposta observada e a variável de resposta estimada pelo software Statistica para a mesma condição experimental. As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram a distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos e observados para as variáveis de respostas analisadas. Os resíduos foram padronizados segundo a Equação 4.7.

$$resíduo_{padronizado} = \frac{resíduo}{\sqrt{QMR}} \quad (4.7)$$

Sendo QMR uma estimativa da variância obtida na ANOVA (Tabelas 15, 17 e 19).

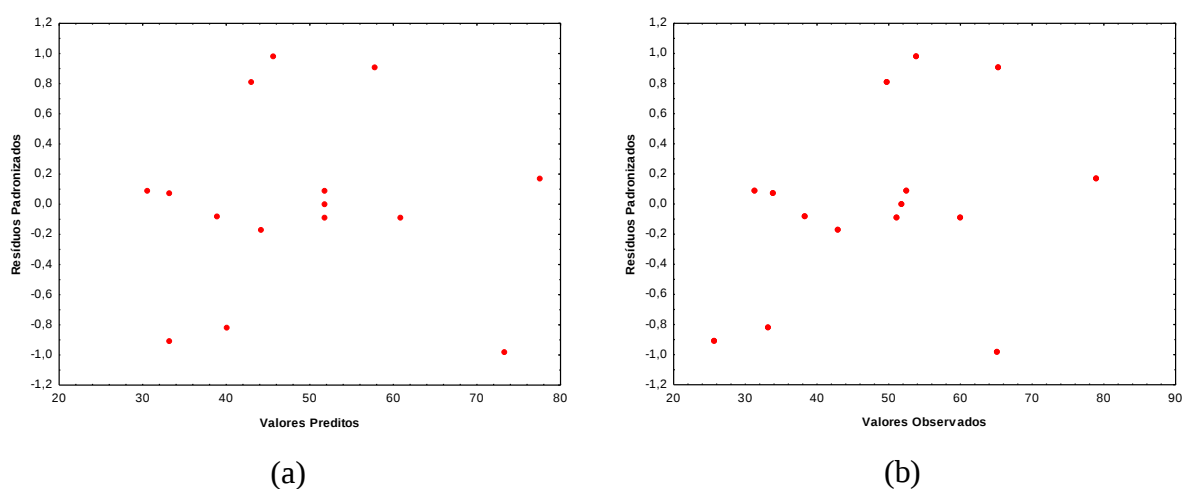


Figura 4.7 Distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos (a) e observados (b) para a variável η

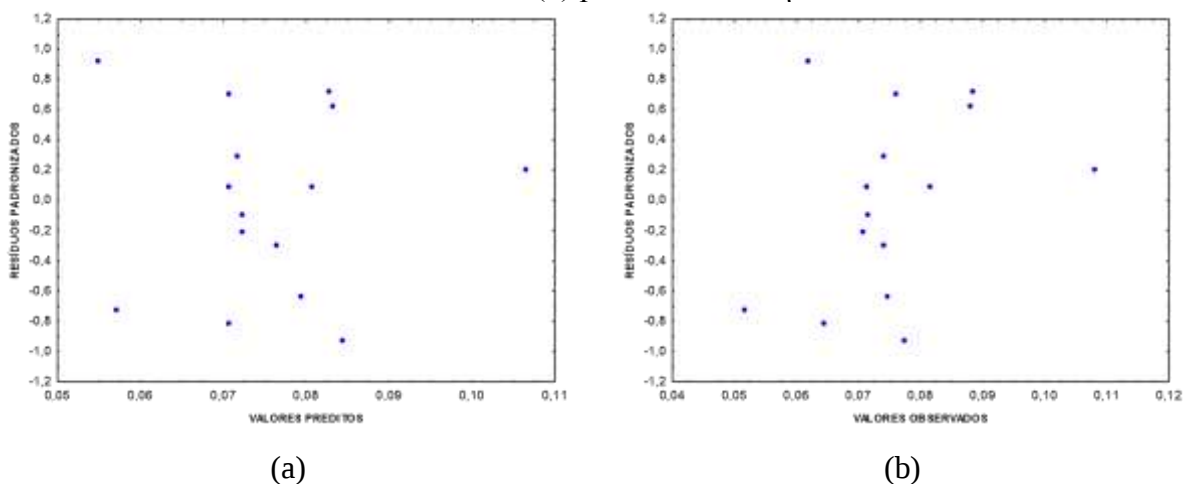


Figura 4.8 Distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos (a) e observados (b) para a variável U

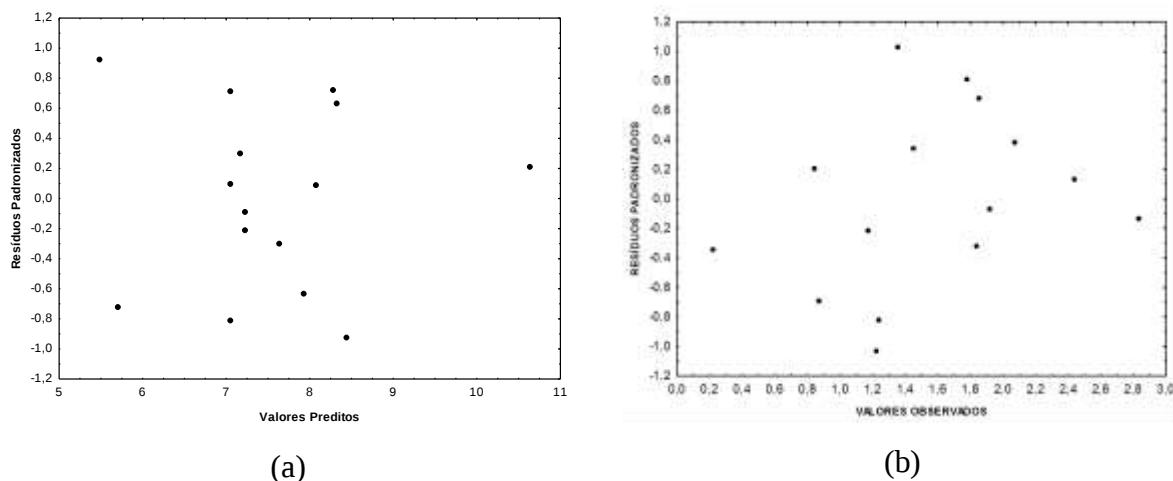


Figura 4.9 Distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores preditos (a) e observados (b) para a variável S

Na análise das Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 verifica-se a distribuição aleatória dos pontos, a independência aleatória dos resíduos e a ausência de pontos discrepantes, mostrando assim que os modelos propostos descrevem adequadamente os dados experimentais. Foi realizado também o teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov através do software MINITAB 17. Os gráficos das Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 foram construídos para verificar a existência de distribuição normal dos resíduos.

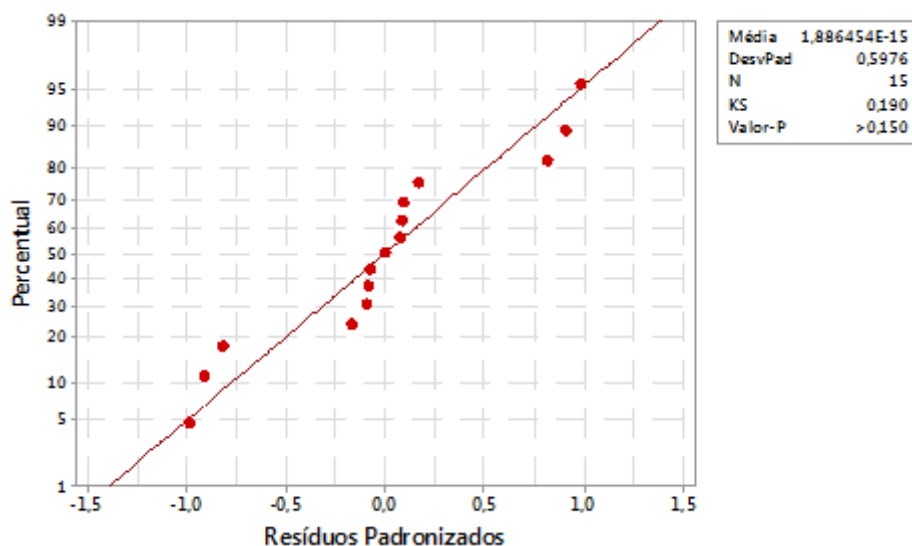


Figura 4.10 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Teste de Kolmogorov-Smirnov) pra a resposta η .

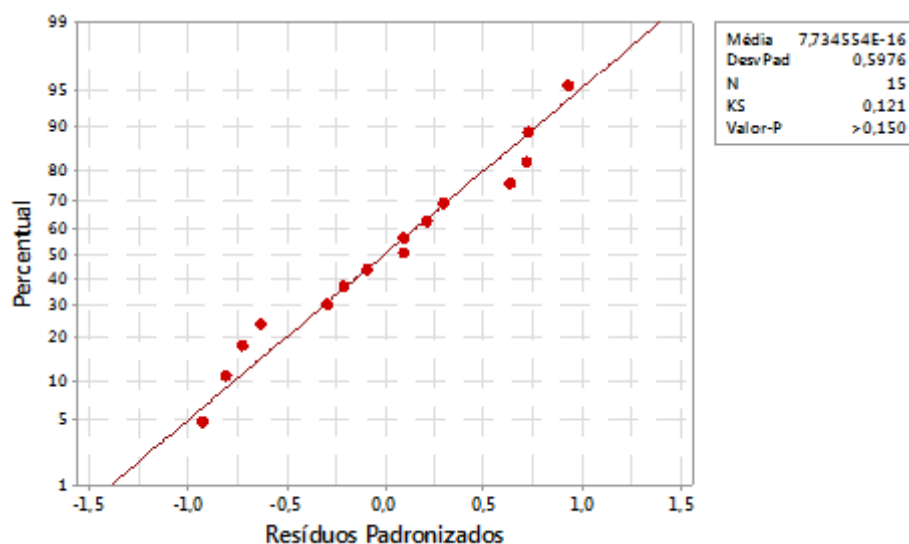


Figura 4.11 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Teste de Kolmogorov-Smirnov) pra a resposta U.

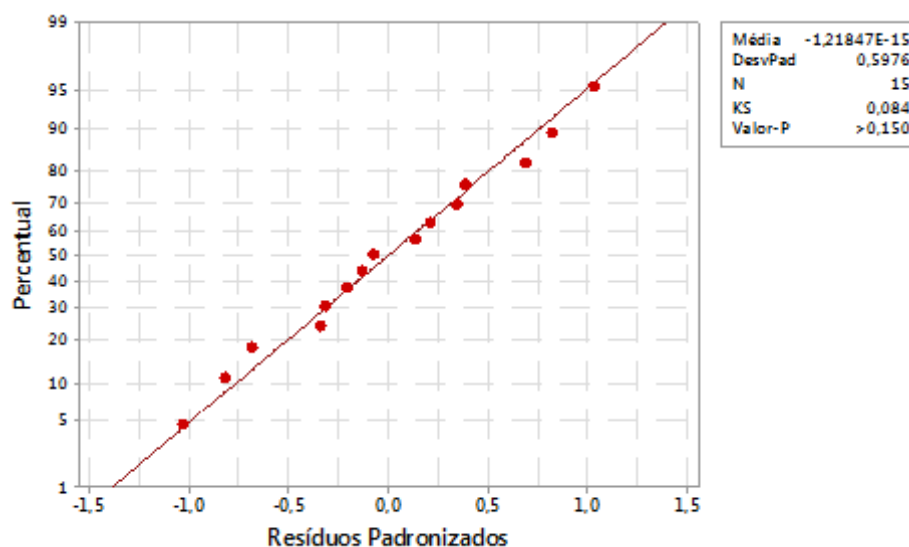


Figura 4.12 Gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Teste de Kolmogorov-Smirnov) pra a resposta S.

Qualitativamente verifica-se uma aglomeração dos pontos próximo da linha representativa e juntamente com a análise do valor de p ($>0,150$) que é maior que os valores dos níveis de significância estabelecidos ($\alpha=0,10$, $\alpha=0,05$, $\alpha=0,01$), nota-se que os resíduos dos modelos propostos para as variáveis de resposta rendimento de coleta do pó, teor de umidade do pó e teor de sal de norbixina do pó seguem uma distribuição de probabilidade normal.

4.6 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES

A otimização das variáveis independentes X_1 , X_2 e X_3 para o processo de secagem da suspensão de sal de norbixina em leito de jorro foi realizada com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada “Função Desejabilidade” proposta por Derringer e Suich (1980), descrita em Akhanazarova e Kafarov (1982) e Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007). A Tabela 4.15 especifica os valores dos parâmetros utilizados na otimização das respostas no processo de secagem da suspensão de sal de norbixina.

Tabela 4.15 Parâmetros utilizados na otimização das respostas no processo de secagem da suspensão de sal de norbixina

Respostas	LI	M	LS	s	t
$\eta(\%)$	25,59 (0)	52,225 (0)	78,86 (1)	1	5
U (gH ₂ O/gsólidos secos)	0,0516 (1)	0,0798 (0)	0,108 (0)	5	1
S(%)	0,22 (0)	1,525 (0)	2,83 (1)	1	5

LI: limite inferior; M: limite mediano; LS: limite superior; 1: valor desejado; 0: valor indesejado; s e t: expoentes da função desejabilidade

A Figura 4.13 representa o gráfico da Função Desejabilidade para a descrição das condições otimizadas na secagem dentro do domínio experimental estipulado. Sua análise indica que a Função Desejabilidade possui um valor otimizado em 0,99564, que de acordo com Lazic (2004), ver apêndice D, considera-se essa resposta como muito boa.

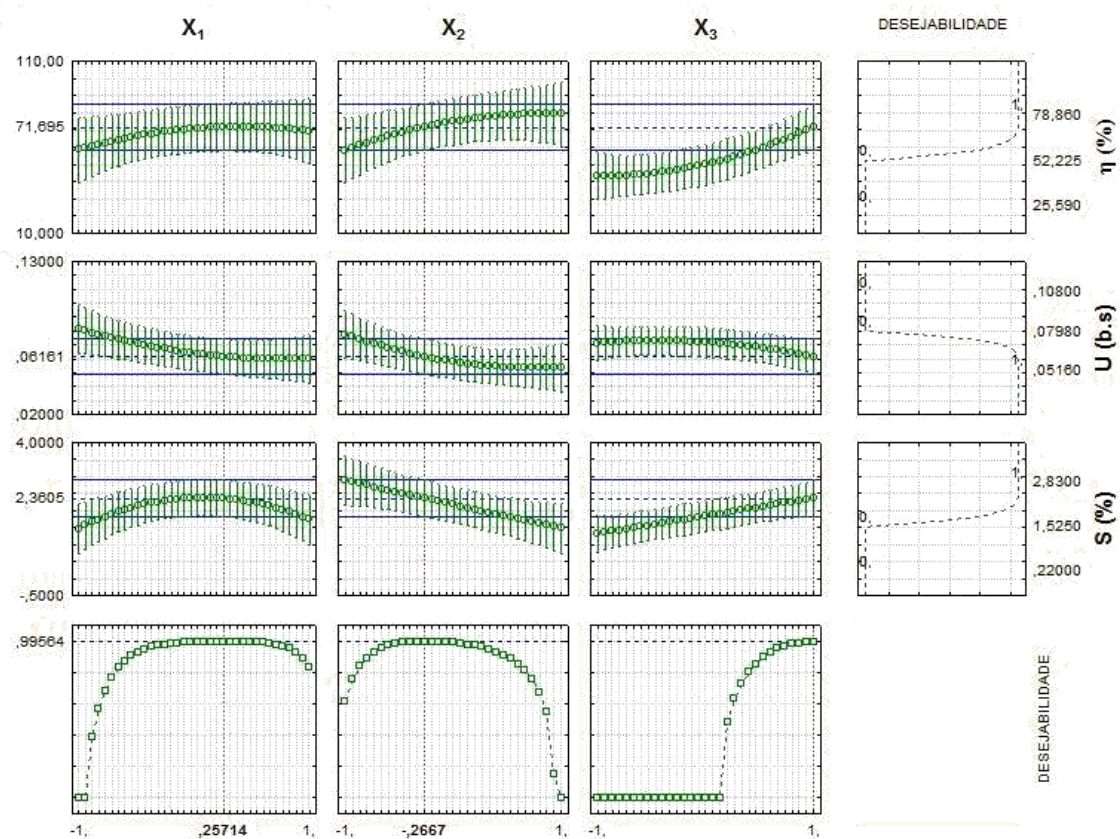


Figura 4.13 Gráfico da função desejabilidade para as variáveis codificadas X_1 , X_2 e X_3

O valor da condição ótima para cada variável de entrada codificada foi convertida para o valor de sua respectiva variável de entrada original, com auxílio das Equações 4.5, 4.6 e 4.7. Estes valores se encontram na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 Variáveis de entrada codificadas, originais e suas respostas

Variáveis de entrada codificadas		Variáveis de entrada originais		Respostas	
X_1	0,25714	T (°C)	82,6	η (%)	71,695
X_2	-0,2667	P (psi)	13,7	U (gH ₂ O/gsólidos secos)	0,06161
X_3	1	Q (ml/min)	10	S (%)	2,3605

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ OBTIDO NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE SECAGEM

Para análise da qualidade do corante em pó produzido em leite de jorro, foram realizados experimentos na condição ótima de secagem indicada na função desejabilidade global. Imagem do pó produzido nessa condição está apresentada na Figura 4.14.



Figura 4.14 Corante em pó obtido nas condições ótimas de secagem

4.7.1 Solubilidade

A solubilidade do corante de sal de norbixina em pó foi de $64,3 \pm 0,32\%$. Este valor está próximo ao encontrado por Tonon et al. (2009) que obteve maiores resultados de solubilidade utilizando maltodextrina e goma arábica como agentes carreadores na secagem de polpa de açaí. A menor solubilidade da fécula de mandioca de acordo com Mishra e Rai (2006) pode ser atribuída à estrutura semicristalina dos grânulos e às pontes de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila presentes em suas moléculas.

4.7.2 Higroscopicidade

Os dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio e atividade de água para o corante em pó na temperatura de 30°C estão sumarizados nas Tabelas 4.17. Com estes dados foram realizadas análises de regressão não linear, utilizando os

modelos matemáticos de Gab, Langmuir e BET, os mesmos encontrados em Park (2001).

Tabelas 4.17 Dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio e atividade de água para o corante de sal de norbixina em pó na temperatura de 30°C

U_{eq} (gH ₂ O/100g sólidos secos)	Atividade de água (a_w)
2,582	0,062
2,634	0,096
2,720	0,135
3,743	0,160
4,536	0,227
5,135	0,281
6,216	0,332
6,659	0,367
8,022	0,431
8,132	0,457
9,434	0,528
10,436	0,574
11,567	0,621
14,036	0,676
17,290	0,742
20,707	0,786
25,731	0,827

Na Tabela 4.18 estão sumarizados os parâmetros dos modelos matemáticos, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R^2), o desvio médio relativo (DMR) e o tipo de distribuição de resíduos.

Tabela 4.18 Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico do corante em pó, obtidos por adsorção

GAB		Langmuir		BET	
U_m	4,95	U_m	11311,98	U_m	4,69
C_{GAB}	9,55	C	0,002005	C_{BET}	11,28
k_{GAB}	0,98	-	-	n_{BET}	24,46
R^2	0,999	R^2	0,931	R^2	0,998
DMR (%)	4,60	DMR (%)	19,78	DMR (%)	5,24
R	A	R	T	R	A

U_m : umidade na monocamada molecular (gH₂O/100g sólidos secos); n_{BET} : número de camadas moleculares; C_{BET} , C_{GAB} , K_{GAB} : constantes das equações; R^2 : coeficiente de determinação; DMR: desvio médio relativo; R: resíduos (A-aleatório, T-tendencioso)

Segundo e Mohapatra e Rao (2005), equações com valores menores que 10% para desvios médios relativos, coeficientes de determinação na ordem de 0,999 e distribuição de resíduos aleatória, indicam uma boa adequação do modelo proposto em descrever comportamentos higroscópicos. Dessa forma, com base na Tabela 4.18, observa-se a adequação do modelo de GAB. Resultado semelhante a este foi verificado por Sousa (2015) com corante de pitaya.

O parâmetro U_m (umidade na monocamada molecular) indica os sítios polares capazes de estabelecer ligações com a água e segundo Costa (2010) a estimativa deste parâmetro pelo modelo GAB é importante uma vez que a deterioração de produtos alimentícios e/ou vegetais é muito pequena quando os mesmos são armazenados abaixo de U_m . Isso ocorre porque a água é fortemente ligada ao produto abaixo do conteúdo da monocamada e não está envolvida em qualquer reação de deterioração quer como solvente ou como um dos substratos.

O resultado observado para o teor de umidade da monocamada molecular indica que o corante de sal de norbixina pode ser armazenado por longos períodos em umidades inferiores a 5 gH₂O/100g sólidos secos, levando em conta que abaixo desse nível a água não atua como solvente, sendo inerte sob o ponto de vista biológico (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938; FENNEMA, 1993).

A Figura 4.15 exibe a isoterma de adsorção do material a 30 °C, construída com base nos dados experimentais e ajustada ao modelo de GAB. Esta isoterma possui forma sigmoidal do tipo II, de acordo com a teoria de BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938 e IUPAC, 1985), sugerindo adsorção em camadas poli moleculares. Comportamento semelhante foi verificado por Anselmo (2008) ao estudar o comportamento higroscópico do extrato seco de urucum. Verifica-se também um acentuado comportamento exponencial da isoterma a partir de valores de atividade de água 0,6 ou de umidade relativa 60 %. Este comportamento sugere que a partir desse valor, um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente propicia um considerável acréscimo na umidade de equilíbrio do corante de sal de norbixina em pó comprometendo a qualidade do produto nem locais de armazenamento em que a umidade relativa seja superior a 60%.

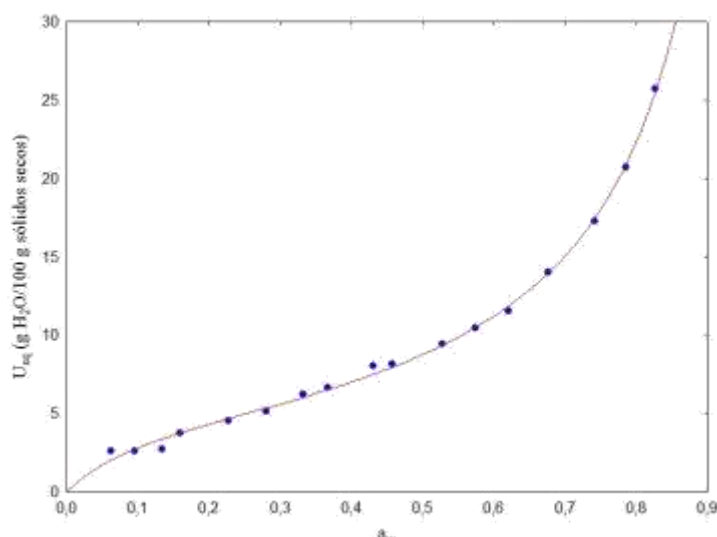


Figura 4.15 Isotherma de adsorção a 30 °C para corante de sal de norbixina em pó ajustada ao modelo de GAB

4.7.3 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS).

A morfologia das partículas do corante de sal de norbixina em pó pode ser observada nas imagens de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente). Na análise das Figuras 4.16 e 4.17 verificam-se estruturas irregulares com diferentes formatos e tamanhos de partículas. As partículas maiores e com formatos mais esféricos, observadas nas imagens de MEV, são características de partículas de amido, polissacarídeo constituinte da fécula de mandioca utilizada como agente carreador, semelhantes as observadas por Potiguara et al. (2013).

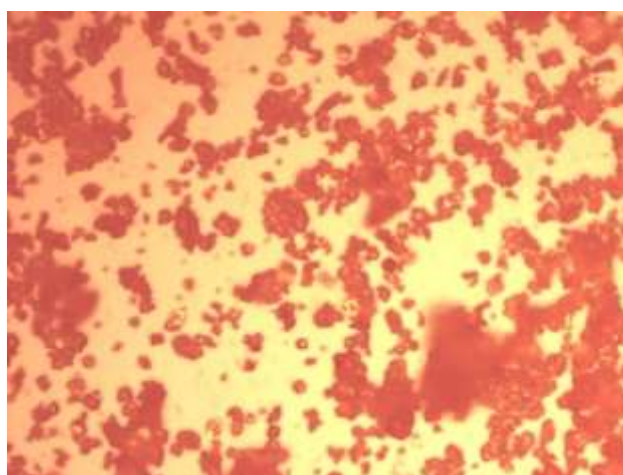


Figura 4.16 Microscopia ótica do corante de sal de norbixina em pó

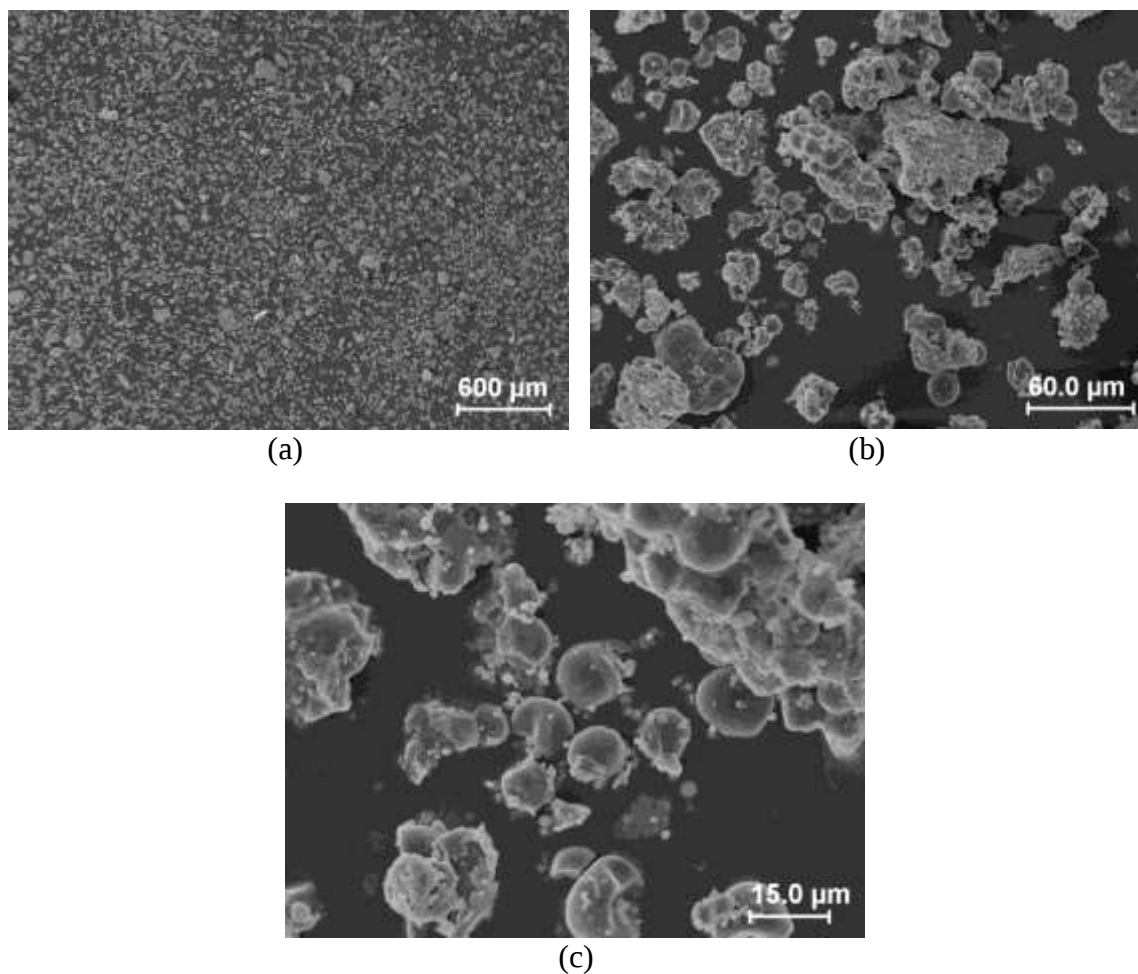


Figura 4.17 Imagens MEV do corante em pó de sal de norbixina produzido nas condições ótimas de secagem: ampliações: 50 x (a), 100 x (b), 500 x (c)

As menores partículas observadas ainda nas imagens de MEV são características de sais, podendo ser do sal de norbixina e/ou do cloreto de potássio oriundo da reação de neutralização do ácido clorídrico com o hidróxido de potássio durante o ajuste do pH da suspensão (item 3.3.2). Verifica-se ainda a presença de aglomerados que podem ter sido formados em razão da umidade presente no pó. Na Figura 4.18 encontram-se os espectros dos elementos químicos majoritários obtidos por EDS em diferentes pontos da amostra de pó analisada. A Tabela 4.19 sumariza os teores desses elementos em seus respectivos pontos de análise.

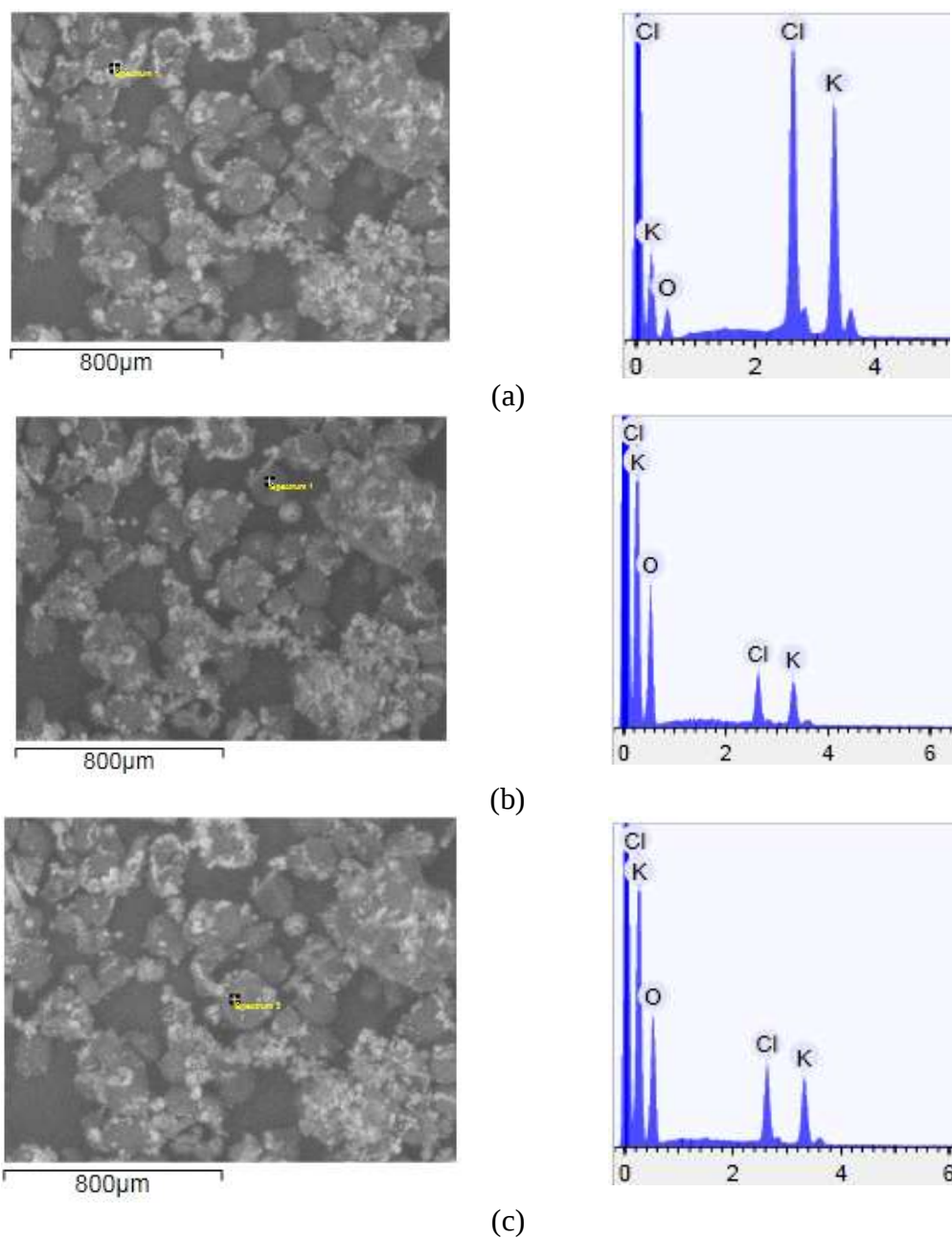


Figura 4.18 Imagens de MEV e os respectivos espectros de EDS para diferentes pontos de análise. Ponto 1 (a); Ponto (b); Ponto 3 (c)

Tabela 4.19 Teores dos elementos químicos majoritários obtidos por EDS nos pontos mostrados na Figura 4.20

Elemento (%)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Oxigênio	38,037	82,786	78,599
Cloro	30,273	8,391	10,560
Potássio	31,690	8,823	10,841

A presença do cloro e do potássio sugere a formação do cloreto de potássio, como produto da reação entre hidróxido de potássio e ácido clorídrico durante o ajuste do pH da suspensão. O potássio também está presente na estrutura do sal de norbixina, sendo por vezes chamado de norbixato de potássio, como mostra a Tabela 2.6. O oxigênio faz parte da composição do sal de norbixina e da água presente no corante em pó.

4.7.4. Análise de infravermelho

O espectro de infravermelho do corante de sal de norbixina em pó pode ser visualizado na Figura 4.19.



Figura 4.19 Espectro de infravermelho do corante de sal de norbixina

Na estrutura do sal de norbixina existem ânions carboxilatos que, de acordo com Cienfuegos (2002), possuem estiramentos com duas bandas de absorção (1610 a 1550 e 1400 a 1300). Estas bandas são verificadas no espectro da Figura 4.19, o que indica a presença deste sal. Outra informação relevante é que a banda de absorção entre 1730 e 1717 característica do grupamento éster da bixina não está presente neste espectro, o que indica a transformação da bixina em sal de norbixina no processo de extração do corante das sementes de urucum.

5 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados neste trabalho foi possível verificar que o estudo da secagem da suspensão de urucum contendo como principal agente corante o sal de norbixina em leito de jorro, mostrou-se como uma técnica viável, gerando bons rendimentos de produção do produto em pó. A utilização de fécula de mandioca para ajustar o teor de sólidos da suspensão e melhorar o processo de secagem revelou ser uma boa escolha já que esta é um produto natural e de custo baixo. O ajuste dos dados experimentais de reologia da suspensão de sal de norbixina ao modelo de Herschel-Bulkley indicou que a suspensão comporta-se como um fluido não newtoniano. Os ajustes dos modelos matemáticos que descrevem as variáveis de resposta em função das variáveis de entrada foram considerados bons e todos seguiram os pressupostos estatísticos estabelecidos. A análise das condições ótimas das variáveis de entrada temperatura do ar de secagem (T), pressão de atomização (P) e teor de sal de norbixina (S), no software *statistica 7.0*, gerou um valor de desejabilidade global considerado como muito bom. Em condições ótimas das variáveis de entrada (T=82,6 °C; P=13,7 Psi e Q=10 ml/min) os valores das variáveis de respostas geradas pelo *statistica* foram de $\eta=71,695\%$, $U=0,06161$ gH₂O/gsólidos secos e $S=2,3605\%$. Os dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio e atividade de água para o corante em pó em condições ótimas de secagem na temperatura de 30°C foram ajustados ao modelo de GAB, sendo a isoterma sigmoidal do tipo II. O resultado observado para o teor de umidade da monocamada molecular ($U_m = 4,95$ gH₂O/100g sólidos secos) indica que o corante de sal de norbixina pode ser armazenado por longos períodos em umidades abaixo de U_m , levando em conta que nesta situação a água não atua como solvente, sendo inerte sob o ponto de vista biológico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros tipos de materiais inertes a fim de se obter menores perdas por aderência;
- Avaliar a influência do tempo de secagem na qualidade do produto obtido;
- Analisar a viabilidade do uso de outros agentes carreadores;
- Analisar o uso do corante obtido em alimentos, produtos de cosmética e até mesmo em tecidos;
- Realizar testes de estabilidade do corante obtido na presença de oxigênio e luz.
- Realizar teste de comparação das características do produto obtido por secagem em leito de jorro com partículas inerte com outros processos de secagem tipo spray-dryer e liofilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEODATO, M. G. Análise da fluidodinâmica de leito de jorro durante o recobrimento de partículas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual Campinas, 2003. Dissertação de Mestrado.
- AGNER, A. R. et al. Absence of carcinogenic and anticarcinogenic effects of annatto in the rat liver medium term assay. *Food and Chemical Toxicology*, v. 42, p. 1687– 1693, 2004.
- ALVES, R. W. EXTRAÇÃO DE CORANTES DE URUCUM POR PROCESSOS ADSORTIVOS UTILIZANDO ARGILAS COMERCIAIS E COLLOIDAL GAS APHRONS. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Tese de Doutorado.
- ANSELMO, George Carlos dos Santos, Mata, Mário Eduardo R. M. Cavalcanti, & Rodrigues, Edson. (2008). Comportamento higroscópico do extrato seco de urucum (*Bixa Orellana* L.). *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32 n. 6, 1888-1892.
- AOAC. (1997). Official methods of analysis of AOAC International. Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists.
- BARBOSA FILHO, J.M. et al. Teor de bixina em quatro variedades de *Bixa orellana* L. cultivadas na Paraíba. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v.7/8, p 41-47, 1998.
- BRAGA, M.B, Rocha, S. Drying of milk–blackberry pulp mixture in spouted bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91 (11), 1786-1792.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.
- BOX, G.E.P. & BEHNKEN, D.W. (1960). Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* 2, pp. 455-475.

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

CARVALHO, P. R. N. Extração e Utilização do Corante de Urucum, In: São José, A. R., Rebouças, T. N. H. A cultura do urucum no Brasil. Vitória da Conquista-Ba, UESB, 1990. p. 69-76.

CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. *Journal Agricultural Engineering Research*, vol. 76, p. 373-380, 2000.

CIENFUEGOS, F. Tabelas Químicas. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

COLLINS, P. The role of annatto in food colouring. *Food Ingredients & Processing International*, Hertfordshire, UK: Turret Group plc. p. 23-27. 1992.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGHETA P.C; SANDI, D. Corantes Alimentícios. B.CEPPA. Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, Dez, 2002.

COSTA, C.M.L. Caracterização e análise experimental do recobrimento de sementes de jambu (*Spilanthes oleracea*) em leito fluidizado. 2010. Tese de Doutorado (Faculdade de Engenharia Química) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, SP, 2010.

COSTA, R. G. et al. (2015). Effect of operating conditions on the yield and quality of açai (*Euterpe oleracea* mart.) powder produced in spouted bed. *Lwt - Food Science and Technology* 64 1196-1203.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12, p. 214-219, 1980.

DONIDA, M. W. Análise das influências das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro. 2004, 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP.

DOSSIÊ TÉCNICO: Corantes e Pigmentos. Luana de Andrade Veloso. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2012.

FARIA, L.J.G. Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em leito fixo. Campinas, 1998. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

FENNEMA, O. R. Food Chemistry, 2. Ed., New York: Marcel Dekker, 1993.

FERREIRA, A. P. R.; Sousa, S. L.; Lima, D. M.; Costa, J. M. C.; "Caracterização de Polpa de Cajá em pó Obtida pelo Método de Secagem em Leito de Jorro", p. 3997-4004. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

FERREIRA, M. M. P.. Desenvolvimento, Caracterização e Secagem de Sementes com Cobertura Artificial. Tese de Doutorado, DEQ/UFSCar, São Carlos, 235 p., 2003.

FRANCO, C. F. O. et al. Urucuzeiro: Agronegócio de Corantes Naturais. 1ª ed., Emepa, P.B., João Pessoa, 2002, 120 p.

GAMARRA, F. M. C. Extração de corantes naturais e óleos essenciais. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual Campinas, 2006. Tese de Doutorado.

GAVA A. J. Alguns Aspectos Da Controvérsia Sobre Aditivos Para Alimentos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Alimentação Número 86, Julho/Agosto-1998. P.14-16

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure & Applied Chemistry, v.57, p.603-619, 1985.

JATURONGLUMLERT, SOMKIAT; KIATSIRIROAT, TANONGKIAT. Heat and mass transfer in combined convective and far-infrared drying of fruit leather. *Journal of Food Engineering*. 100 (2010) 254-260.

JONG, J.A.H.; HOFFMANN, A.C.; FINKERS, H.J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. *Chemical Engineering Progress*, v.95, n.4, p.25-34, 1999.

KATO O. R.; OLIVEIRA, V. P. de; FARIA, L. J. G. de. Plantas corantes da Amazônia. In: FARIA, L. J. G. de, COSTA, C. M. L. (Coord.). *Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais*. In: Belém: UFPA, NUMA, POEMA, 1998. p. 41-55 (Série POEMA,7).

LIMA, L. R. P. et al. Bixina, norbixina e quercetina e seus efeitos no metabolismo lipídico de coelhos. *Brazilian Journal Veterinary Research and Animal Science*, v. 38, n. 4, p. 196-200, 2001.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT - Food Science and Technology*. v. 18, n. 2, p. 111-117, / 1985.

MATHUR, K. B. e EPSTEIN, N. *Spouted Beds*, New York, Academic Press, 1974, 304p.

MENKOV N. D. Sorption equilibrium moisture content of the seeds of several tobacco varieties. *Journal Agricultural Engineering Research*, v. 72, p. 347-353, 1999.

MILMAN, M.J. *Equipamento para pré-processamento de grãos*. Editora e Gráfica Universitária da Universidade Federal de Pelotas – UFPel, Pelotas, RS, 2002.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 20, n. 5, p. 557-566, jul. 2006.

MUJUMDAR, A. S. Innovation and globalization in drying R & D. In: 15th International Drying Symposium (IDS 2006), 2006, Budapest, Hungary. Gödöllo: Szent Istvan, 2006. v. A, p. 3 – 17, 2006.

NACHTIGALL, A. M.; SILVA, P. I.; BERTOLDI, M. C.; STRINGHETA, P. C. Estudo da saponificação em pigmentos de urucum. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 2009, vol.29, n.4.

NAZARÉ, R. F. R. et al. Estudo para identificação de vegetais produtores de corantes ocorrentes na flora amazônica. In: Geração de tecnologia agroindustrial para o desenvolvimento do trópico úmido. Belém: EMBRAPA – CPATU/ JICA; 1996. p. 173-195.

PARK, K. J. *et al.* Conceitos de processos e equipamentos de secagem. 2007. (Desenvolvimento de material didático ou instructional – Apostila).

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. (2001). Estudo de Secagem de Pera Bartlett (*Pyrus sp.*) em Fatias. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 2001 288-292.

PASSOS, M. L.; Mujundar, A.S. Effect of cohesive forces on fluidized and spouted beds of wet particles, *Powder Technology*, v. 110, p. 222-238, 2000.

PEÇANHA, R. P.; MASSARANI, G. Dimensão característica e forma de partículas. In: ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, 14., 1986, Campinas. Anais. Campinas, 1986. v. 1, p. 302-312.

PIMENTEL, F. A. Avaliação de métodos de obtenção e de estabilidade de pigmentos de sementes de urucum. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV).

POLLYANNA I. S.; ALINE M. N.; PAULO C. S.; Eficiência de Solventes na Obtenção e Caracterização de Corantes de Urucum (*Bixa orellana L.*). B.CEPPA. Curitiba, v. 28, n. 1, p. 115-124, 2002.

POTIGUARA, R.C.V; SILVA, R.J.F.; KIKUCHI, T.Y.S.; LUCAS, F.C.A.; MACEDO, E.G. Estruturas Vegetais em Microscopia Eletrônica de Varredura. 1º ed. Belém: Museu Paraense emilio Goeld, 2013. V1 116p.

RESOLUÇÃO - CNNPA N° 44, DE 1977. Endereço eletrônico: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/29906780474588e892cdd63fbc4c6735/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf?MOD=AJPERES. Acessado no dia 10/04/2015

RIBEIRO, M.J.; VENTURA, J. M.; LABRINCHA, J. A. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. *Revista Cerâmica Industrial*, v.6, n.5, set/out, 2001.

RIOS, A.O.; Mercadante, A.Z. Otimização das condições para obtenção de padrão de bixina e das etapas de extração e saponificação para quantificação de bixina em "snacks" extrusados por CLAE. *Alimentos e Nutrição*, v.15, n.3, p.203-213, 2004.

ROCHA, S. C. S.; TARANTO, O. P. *Advances in Spouted Bed Drying of Food*. In: RATTI, C. *Advances in Food Dehydration*. [S.l.]: CRC Press, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. Evaluation of assay procedures for the bixinoid pigments in annatto seeds and their derivatives. Interim Report. Natural Resources Institute, Kent, UK. 1988. 31 p.

SCOTT, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. *Advents in Food Research*, v. 7, n. 9, p. 83-127, 1957.

SHUHAMA, I. K.; Aguiar, M. L.; Oliveira, W. P.; Freitas, L. A. P. Experimental production of annatto powders in spouted bed dryer. *Journal of Food Engineering*. v. 59, p. 93-97, 2003.

SOUSA, E. M. P. Extração, estabilidade, reologia e higroscopicidade do corante de pitaya (*hylocereus costaricensis*). Belém: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia da Universidade Estadual Campinas, 2003. Tese de doutorado.

SOUZA, J. S. Secagem de misturas de polpa de frutas tropicais em leito de jorro. 2009. 178 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SPITZER NETO, P. I. Estudo da Secagem de pastas e da fluidodinâmica do leite de jorro na presença de pastas e líquidos. 2001, 283f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo/SP.

TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z. Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 310-313, 2001.

TOLEDO, O. T. et al. Propriedades biológicas de los tintes naturales. *Ars Pharmaceutica*. v. 45, n. 1, p. 5-20, 2004.

TONON, R. V, BRABET C, HUBINGER M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. *Ciênc Tecnol Aliment*. 2009; v. 29 n. 2, p. 444-50.

TRINDADE, A. L. G. Nova Técnica de Concentração do Licor Negro para Produção do Combustível Sólido. 2004. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da UFMG. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte/MG.2004.

WAUGHON, T. G. M. Caracterização e processamento do resíduo fibrosos gerados na industrialização do suco de abacaxi. 2006. 58p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

WOOD, A.; BAKER, D. M.; COPPEN, J.; GREEN, C. L. Bixinoid assay in annatto seed and its extracts: (i) an evaluation of methods and (ii) recommendations for sample handling. Kent: Natural Resources Institute, 1991, 50 p.

APÊNDICE A

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS
EXPERIMENTAIS AOS MODELOS BET E LANGMUIR E CURVAS DE TENSÃO
versus TAXA DE CISALHAMENTO AJUSTADAS AOS MODELOS DE LEI DA
POTÊNCIA E PLÁSTICO DE BINGHAM

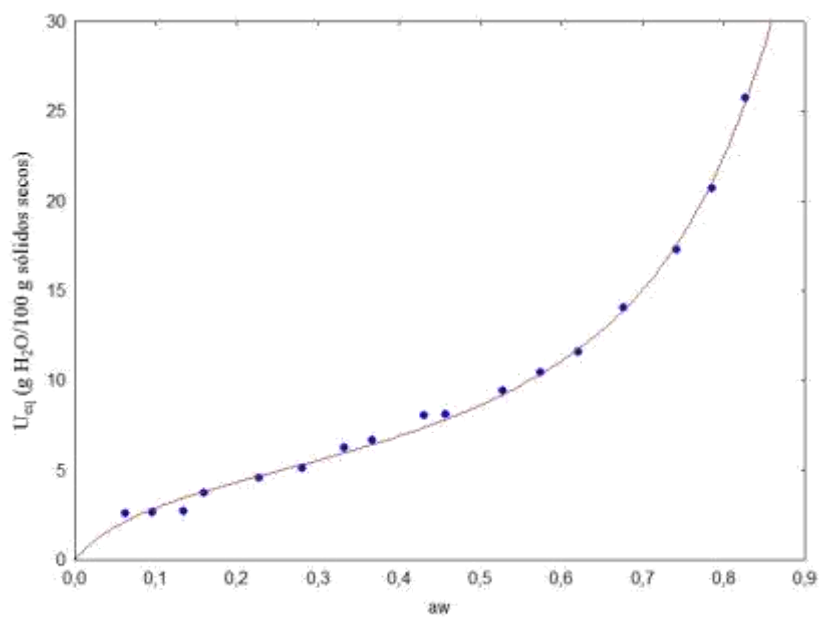


Figura A1. Isotherma de adsorção a 30 °C para corante de sal de norbixina em pó ajustada ao modelo de BET

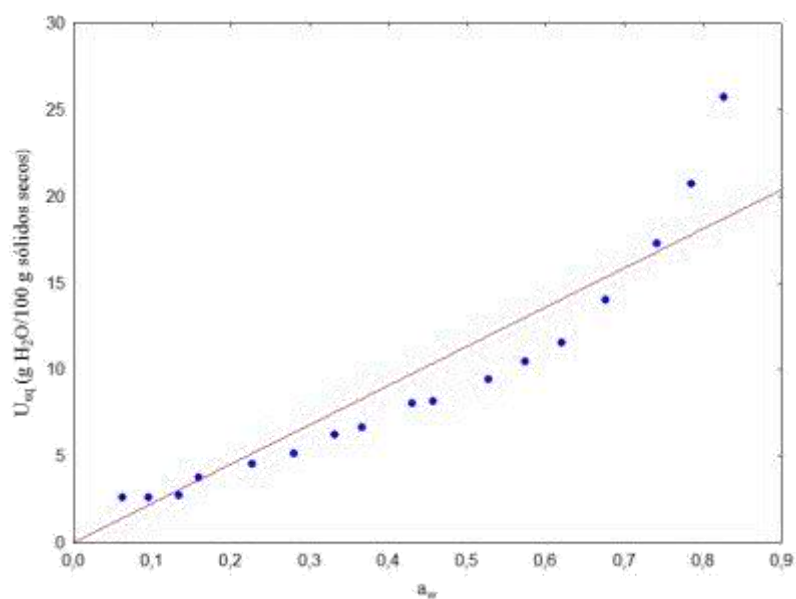


Figura A2. Isotherma de adsorção a 30 °C para corante de sal de norbixina em pó ajustada ao modelo de Langmuir

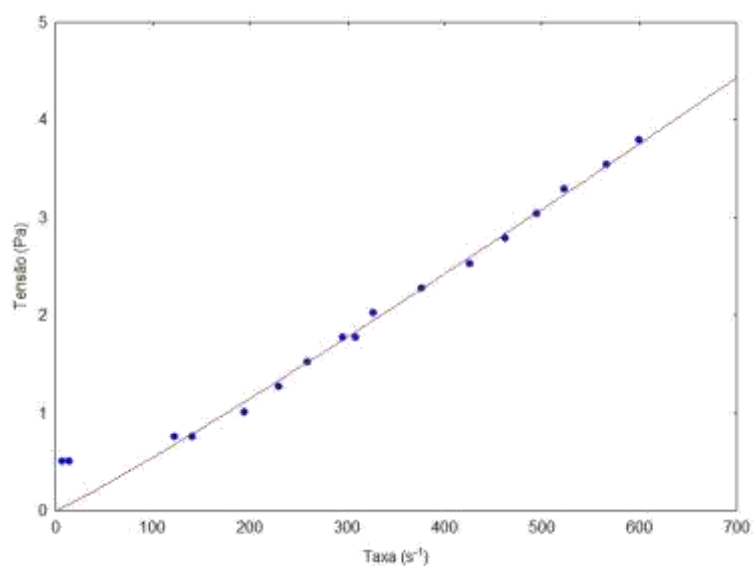


Figura A3. Dados experimentais de tensão *versus* taxa de cisalhamento ajustada ao modelo Lei da Potência

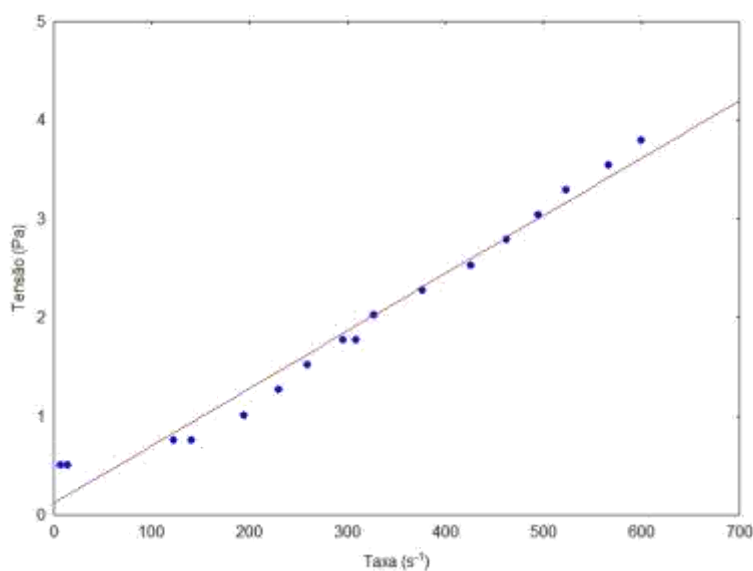
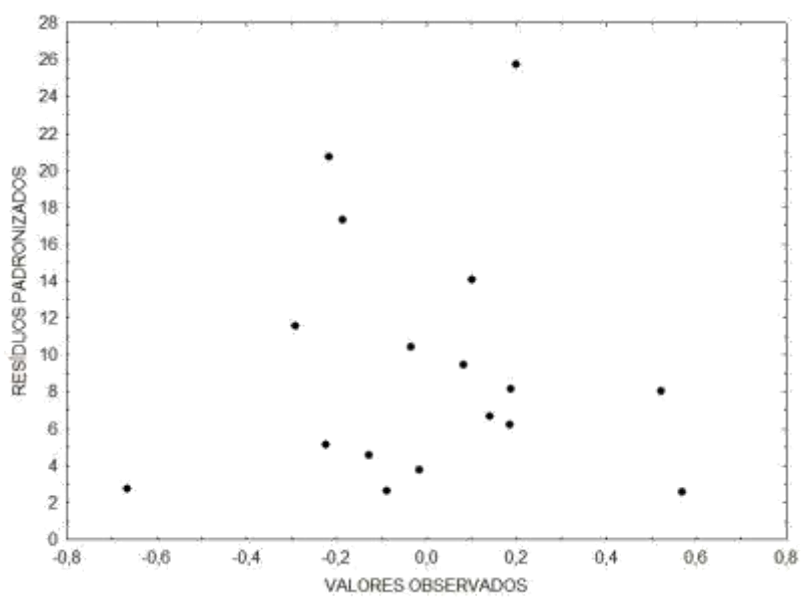


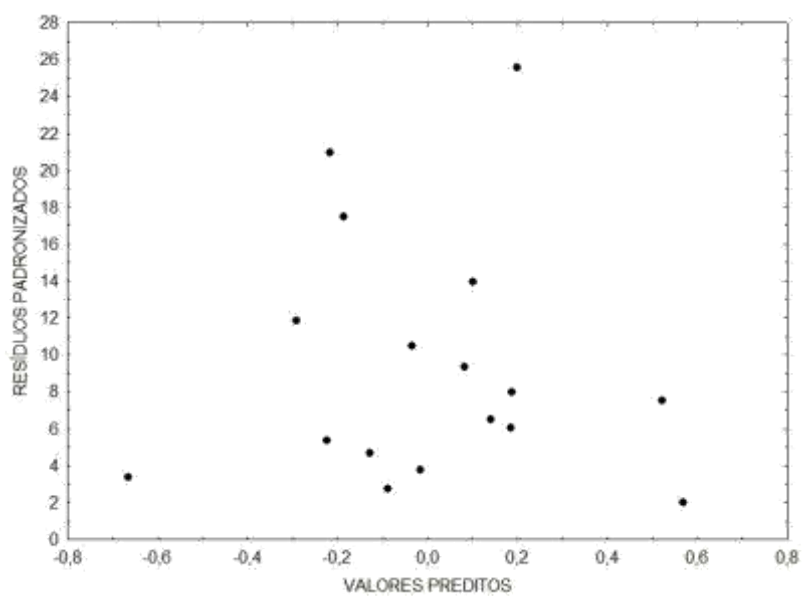
Figura A4. Dados experimentais de tensão *versus* taxa de cisalhamento ajustada ao modelo plástico de Bingham

APÊNDICE B

DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS PELO AJUSTE AOS MODELOS DE
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DO AJUSTE AOS MODELOS DE
COMPORTAMENTO REOLÓGICO

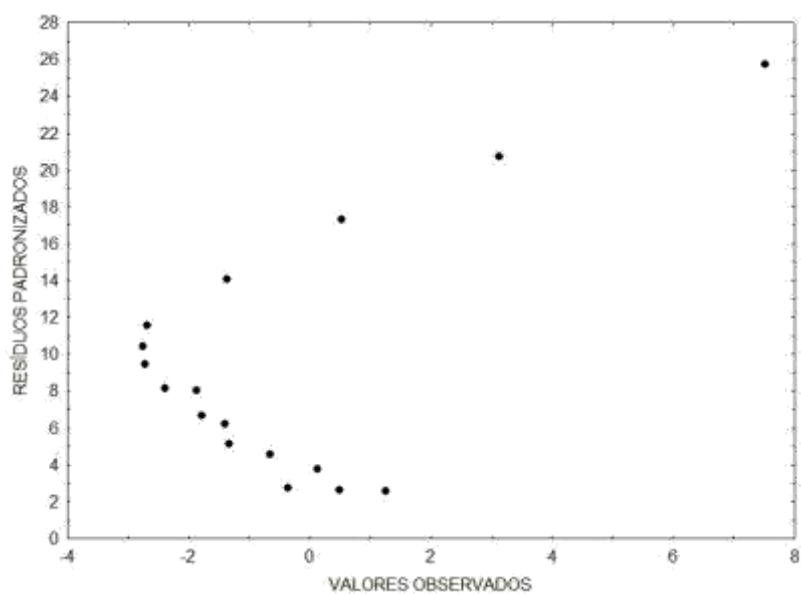


(a)

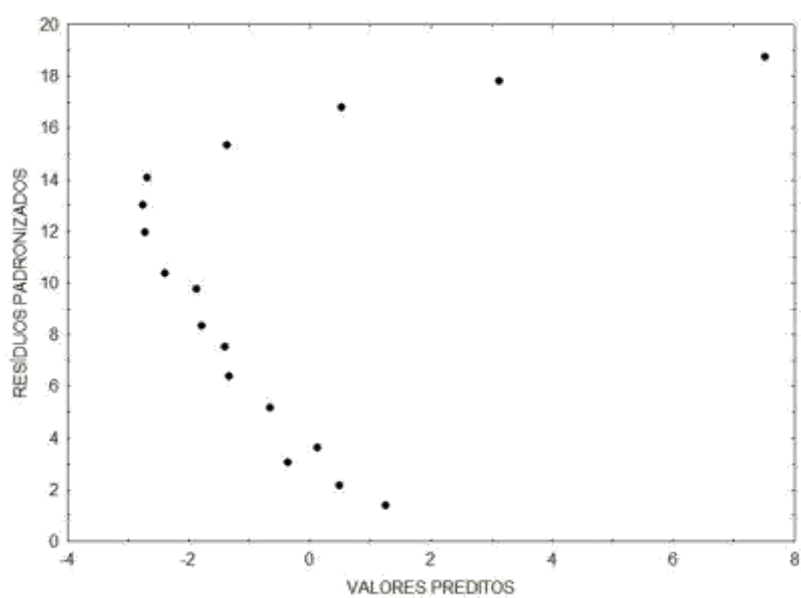


(b)

Figura B1. Distribuição de resíduos padronizados *versus* valores observados (a) e preditos (b) do modelo matemático de GAB utilizado para obtenção da isoterma de adsorção a 30 °C

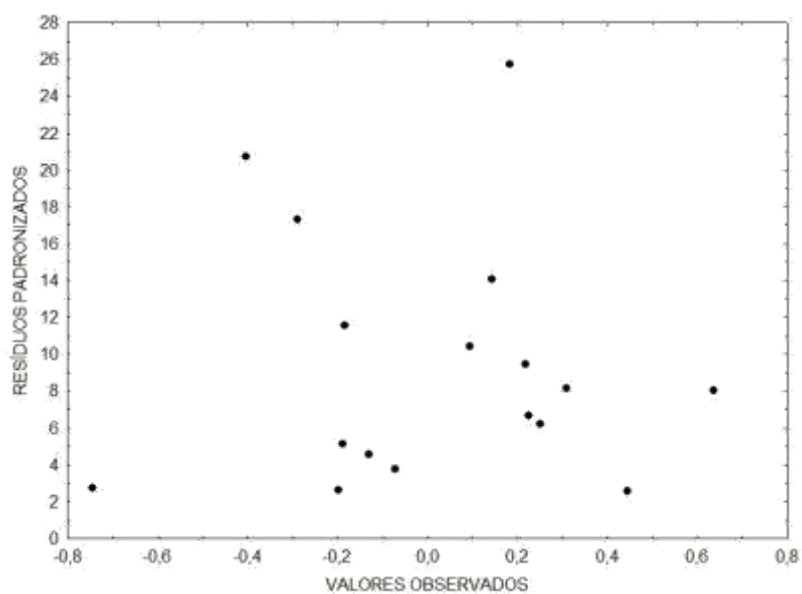


(a)

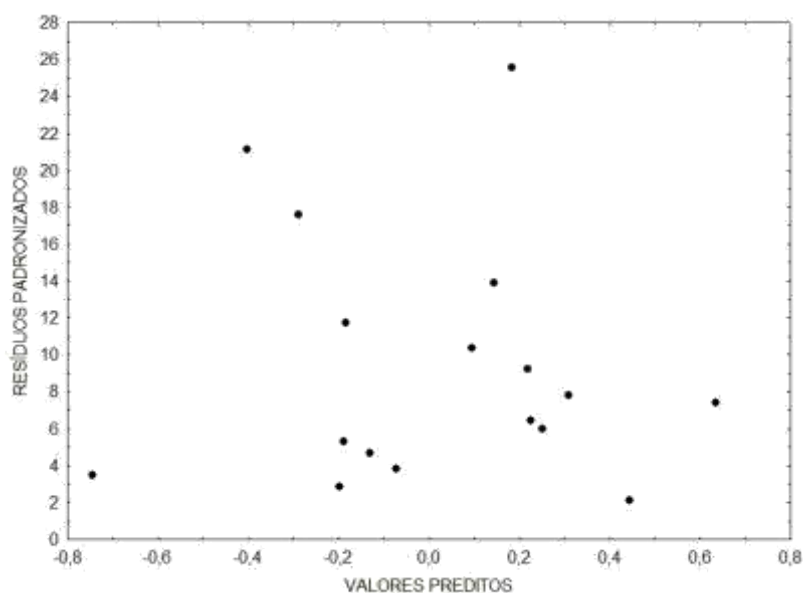


(b)

Figura B2. Distribuição de resíduos padronizados *versus* valores observados (a) e preditos (b) do modelo matemático de Langmuir utilizado para obtenção da isoterma de adsorção a 30 °C



(a)



(b)

Figura B3. Distribuição de resíduos padronizados *versus* valores observados (a) e preditos (b) do modelo matemático de BET utilizado para obtenção da isoterma de adsorção a 30 °C

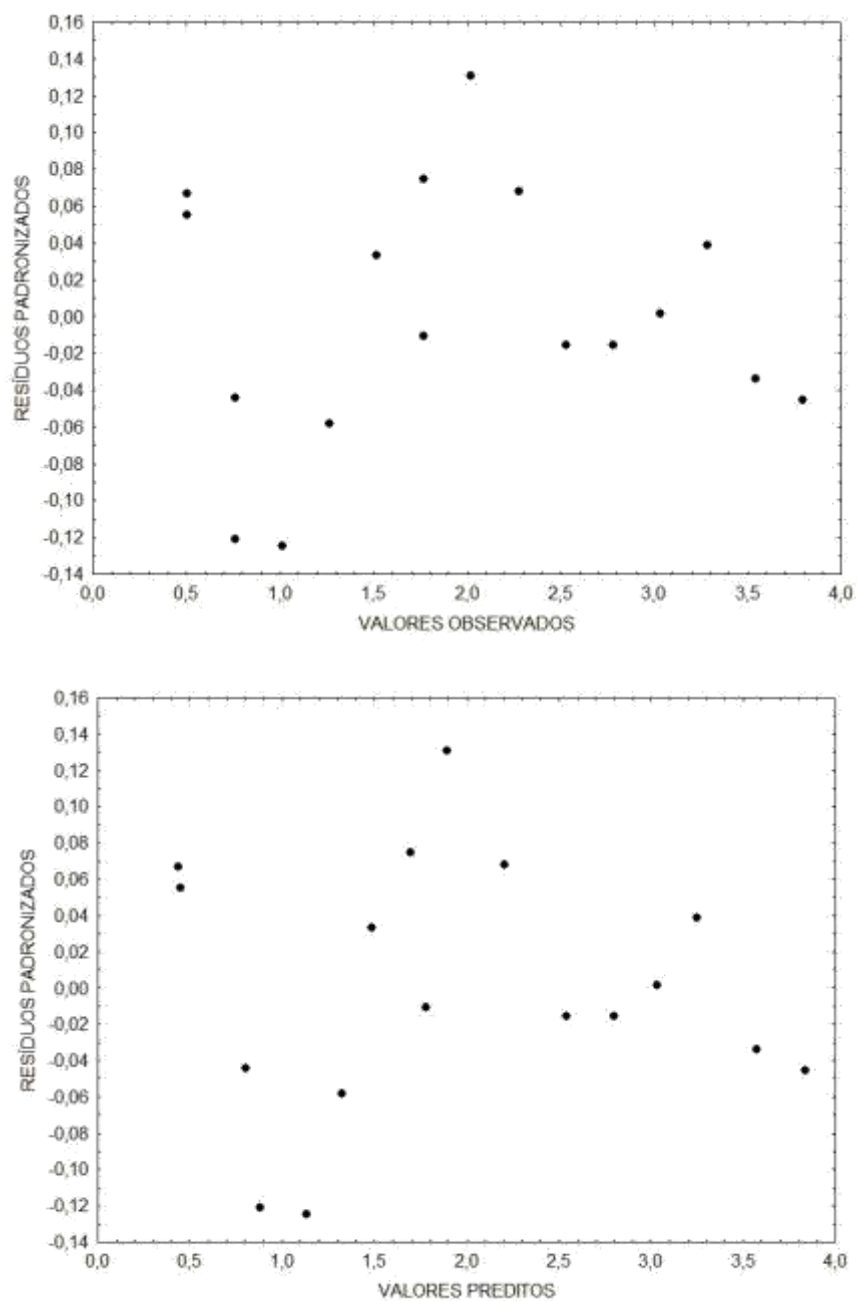


Figura B4. Distribuição de resíduos padronizados *versus* valores observados (a) e preditos (b) do modelo matemático de Herschel-Bulkley utilizado para a determinação dos parâmetros reológicos

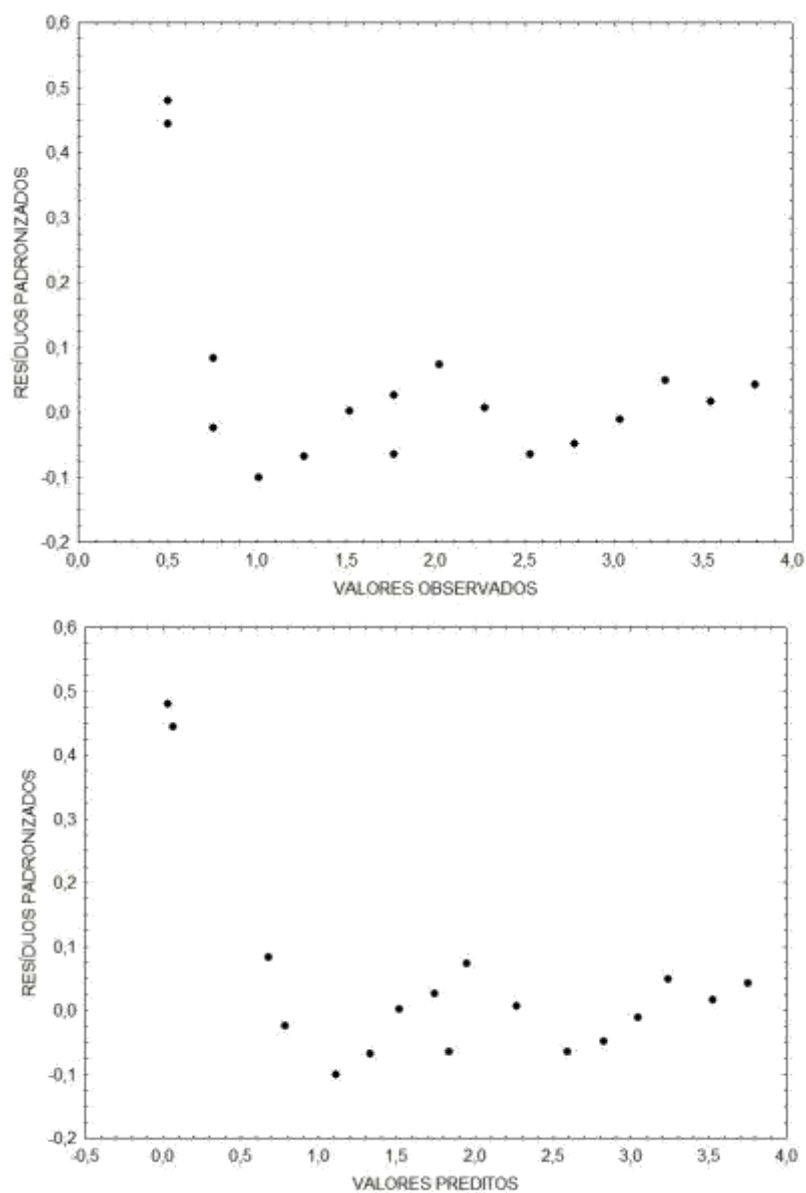


Figura B5. Distribuição de resíduos padronizados *versus* valores observados (a) e preditos (b) do modelo matemático de Lei da potência utilizado para a determinação dos parâmetros reológicos

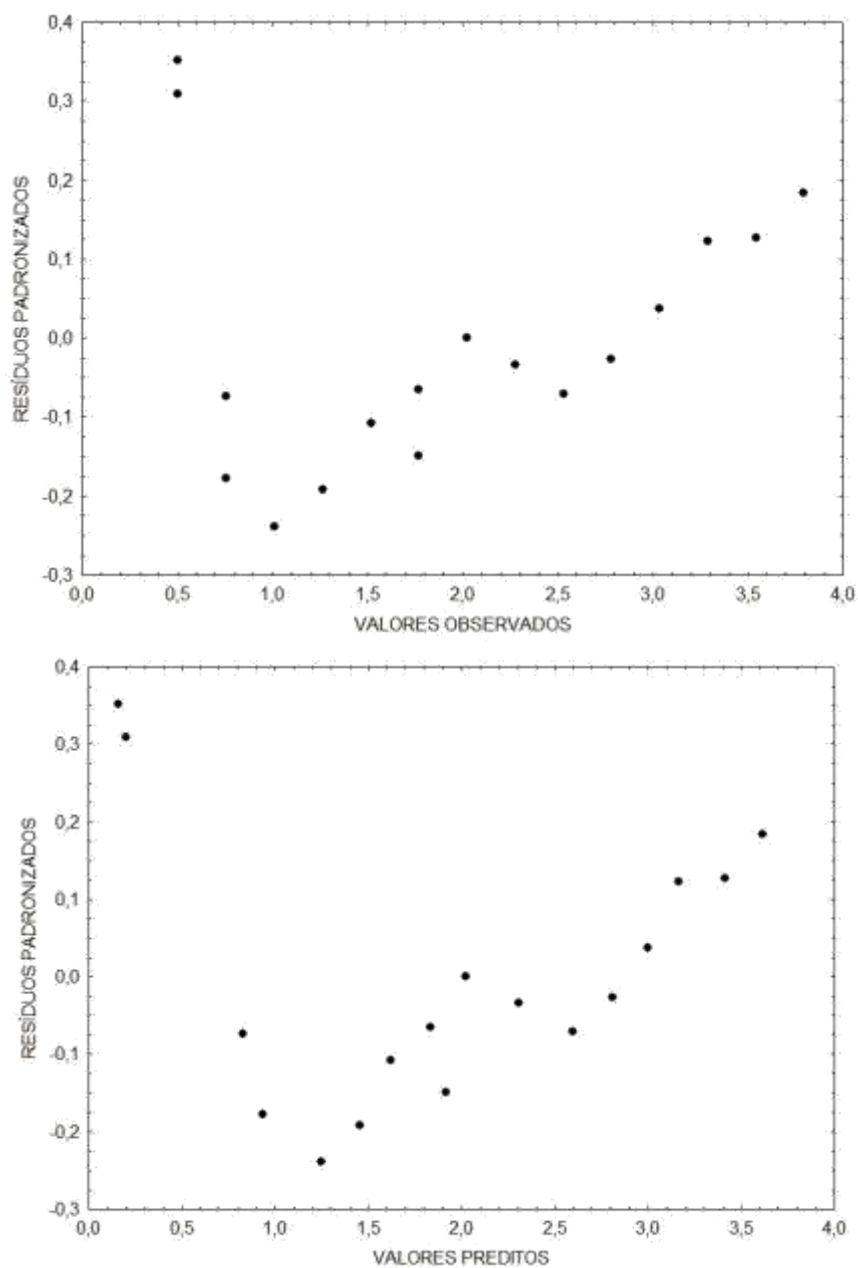


Figura B6. Distribuição de resíduos padronizados *versus* valores observados (a) e preditos (b) do modelo matemático de plástico de Bingham utilizado para a determinação dos parâmetros reológicos

APÊNDICE C

DADOS DO TESTE DE FISHER - SNEDECOR APLICADOS À ANÁLISE DAS
VARIÁVEIS DE RESPOSTA E ESCALA DE DESEJABILIDADE UTILIZADA NA
OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ENTRADA

Tabela C1. Limites unilaterais da distribuição de Fisher - Snedecor ao nível de 10% de probabilidade

Gr.	V1																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240				
1	39.804	49.500	53.593	56.833	57.240	58.204	58.900	59.439	59.857	60.195	60.473	60.705	60.902	61.073	61.220	61.745	62.529	62.784	63.061	63.194				
2	9.526	9.000	9.162	9.243	9.293	9.326	9.349	9.367	9.381	9.392	9.401	9.408	9.415	9.420	9.425	9.441	9.466	9.475	9.483	9.487				
3	5.536	5.462	5.391	5.343	5.309	5.285	5.268	5.252	5.240	5.230	5.222	5.216	5.210	5.205	5.200	5.184	5.160	5.151	5.143	5.138				
4	4.545	4.325	4.191	4.107	4.051	4.010	3.979	3.955	3.938	3.920	3.907	3.896	3.886	3.878	3.870	3.844	3.804	3.790	3.775	3.768				
5	4.060	3.780	3.610	3.520	3.453	3.405	3.368	3.339	3.316	3.297	3.282	3.268	3.257	3.247	3.238	3.207	3.157	3.140	3.123	3.114				
6	3.776	3.463	3.289	3.181	3.108	3.055	3.014	2.983	2.958	2.937	2.920	2.905	2.892	2.881	2.871	2.836	2.781	2.762	2.742	2.732				
7	3.569	3.257	3.074	2.961	2.883	2.827	2.785	2.752	2.725	2.703	2.684	2.668	2.654	2.643	2.632	2.595	2.535	2.514	2.493	2.482				
8	3.458	3.113	2.924	2.806	2.726	2.668	2.624	2.589	2.561	2.538	2.519	2.502	2.488	2.475	2.464	2.425	2.361	2.339	2.316	2.304				
9	3.360	3.006	2.813	2.693	2.611	2.551	2.505	2.469	2.440	2.416	2.396	2.379	2.364	2.351	2.340	2.298	2.232	2.208	2.184	2.172				
10	3.285	2.924	2.726	2.605	2.522	2.461	2.414	2.377	2.347	2.323	2.302	2.284	2.269	2.255	2.244	2.201	2.132	2.107	2.082	2.069				
11	3.225	2.860	2.660	2.536	2.451	2.389	2.342	2.304	2.274	2.248	2.227	2.209	2.193	2.179	2.167	2.123	2.052	2.026	2.000	1.986				
12	3.177	2.807	2.606	2.480	2.394	2.331	2.283	2.245	2.214	2.188	2.166	2.147	2.131	2.117	2.105	2.060	1.986	1.960	1.932	1.918				
13	3.136	2.763	2.560	2.434	2.347	2.283	2.234	2.195	2.164	2.138	2.116	2.097	2.080	2.066	2.053	2.007	1.931	1.904	1.876	1.861				
14	3.102	2.726	2.522	2.395	2.307	2.243	2.193	2.154	2.122	2.095	2.073	2.054	2.037	2.022	2.010	1.962	1.885	1.857	1.828	1.813				
15	3.073	2.695	2.490	2.361	2.273	2.208	2.158	2.119	2.086	2.059	2.037	2.017	2.000	1.985	1.972	1.924	1.845	1.817	1.787	1.771				
16	3.048	2.668	2.462	2.333	2.244	2.178	2.128	2.088	2.055	2.028	2.005	1.985	1.968	1.953	1.940	1.891	1.811	1.782	1.751	1.735				
17	3.026	2.645	2.437	2.308	2.218	2.152	2.102	2.061	2.028	2.001	1.978	1.956	1.940	1.925	1.912	1.862	1.781	1.751	1.719	1.703				
18	3.007	2.624	2.416	2.286	2.196	2.130	2.079	2.038	2.005	1.977	1.954	1.933	1.916	1.900	1.887	1.837	1.754	1.723	1.691	1.674				
19	2.990	2.606	2.397	2.266	2.176	2.109	2.058	2.017	1.984	1.956	1.932	1.912	1.894	1.878	1.865	1.814	1.730	1.699	1.666	1.649				
20	2.975	2.589	2.380	2.249	2.158	2.091	2.040	1.999	1.965	1.937	1.913	1.892	1.875	1.859	1.845	1.794	1.708	1.677	1.643	1.625				
21	2.961	2.575	2.365	2.233	2.142	2.075	2.023	1.982	1.948	1.920	1.896	1.875	1.857	1.841	1.827	1.776	1.689	1.657	1.623	1.605				
22	2.949	2.561	2.351	2.219	2.128	2.060	2.008	1.967	1.933	1.904	1.880	1.859	1.841	1.825	1.811	1.759	1.671	1.639	1.604	1.586				
23	2.937	2.549	2.338	2.207	2.115	2.047	1.995	1.953	1.919	1.890	1.866	1.845	1.827	1.811	1.796	1.744	1.655	1.622	1.587	1.568				
24	2.927	2.538	2.327	2.195	2.103	2.035	1.983	1.941	1.906	1.877	1.853	1.832	1.814	1.797	1.783	1.730	1.641	1.607	1.571	1.552				
25	2.918	2.528	2.317	2.184	2.092	2.024	1.971	1.929	1.895	1.866	1.841	1.820	1.802	1.785	1.771	1.718	1.627	1.593	1.557	1.538				
26	2.909	2.519	2.307	2.174	2.082	2.014	1.961	1.919	1.884	1.855	1.830	1.809	1.790	1.774	1.760	1.706	1.615	1.581	1.544	1.524				
27	2.901	2.511	2.299	2.165	2.073	2.005	1.952	1.909	1.874	1.845	1.820	1.799	1.780	1.764	1.749	1.695	1.603	1.569	1.531	1.511				
28	2.894	2.503	2.291	2.157	2.064	1.996	1.943	1.900	1.865	1.836	1.811	1.790	1.771	1.754	1.740	1.685	1.592	1.558	1.520	1.500				
29	2.887	2.495	2.283	2.149	2.057	1.988	1.935	1.892	1.857	1.827	1.802	1.781	1.762	1.745	1.731	1.676	1.583	1.547	1.509	1.489				
30	2.881	2.489	2.276	2.142	2.049	1.980	1.927	1.884	1.849	1.819	1.794	1.773	1.754	1.737	1.722	1.667	1.573	1.536	1.498	1.478				
40	2.835	2.440	2.226	2.091	1.997	1.927	1.873	1.829	1.793	1.763	1.737	1.715	1.695	1.678	1.662	1.605	1.506	1.467	1.425	1.402				
50	2.809	2.412	2.197	2.061	1.966	1.895	1.840	1.795	1.759	1.729	1.703	1.680	1.660	1.643	1.627	1.568	1.465	1.424	1.379	1.354				
60	2.791	2.393	2.177	2.041	1.946	1.875	1.819	1.775	1.738	1.707	1.680	1.657	1.637	1.619	1.603	1.543	1.437	1.395	1.348	1.321				
80	2.769	2.370	2.154	2.016	1.921	1.849	1.793	1.748	1.711	1.680	1.653	1.629	1.609	1.590	1.574	1.513	1.403	1.358	1.307	1.278				
100	2.758	2.358	2.139	2.000	1.904	1.834	1.778	1.732	1.695	1.663	1.636	1.612	1.592	1.573	1.557	1.494	1.382	1.336	1.282	1.250				
120	2.746	2.347	2.130	1.990	1.894	1.824	1.767	1.722	1.684	1.652	1.625	1.601	1.580	1.562	1.545	1.482	1.368	1.320	1.265	1.232				
240	2.727	2.325	2.107	1.966	1.871	1.799	1.742	1.696	1.658	1.625	1.598	1.573	1.552	1.533	1.516	1.451	1.332	1.281	1.219	1.180				

Tabela C2. Limites unilaterais da distribuição de Fisher - Snedecor ao nível de 5% de probabilidade

GL	V1																							
	V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240			
1	101.4	190.5	215.7	224.0	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	246.0	251.1	252.2	253.3	253.8				
2	18.513	19.000	19.104	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.487	19.487	19.487				
3	10.128	9.852	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.680	8.594	8.572	8.549	8.538				
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.183	6.094	6.041	5.990	5.944	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.698	5.688	5.643				
5	6.008	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.630	4.619	4.558	4.464	4.431	4.386	4.362				
6	5.087	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.978	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.706	3.687				
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.868	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249				
8	5.318	4.459	4.066	3.836	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947				
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727				
10	4.905	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559				
11	4.844	3.962	3.567	3.337	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426				
12	4.747	3.865	3.469	3.239	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319				
13	4.687	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230				
14	4.600	3.719	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155				
15	4.543	3.662	3.287	3.055	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090				
16	4.484	3.604	3.229	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035				
17	4.451	3.569	3.194	2.972	2.816	2.705	2.621	2.554	2.499	2.455	2.417	2.386	2.358	2.334	2.312	2.236	2.109	2.064	2.017	1.992				
18	4.414	3.532	3.157	2.935	2.778	2.667	2.582	2.515	2.459	2.415	2.377	2.346	2.318	2.294	2.272	2.196	2.069	2.024	1.977	1.952				
19	4.381	3.522	3.127	2.905	2.748	2.637	2.552	2.485	2.429	2.385	2.347	2.316	2.288	2.264	2.242	2.166	2.039	1.994	1.947	1.922				
20	4.351	3.493	3.098	2.876	2.719	2.608	2.523	2.456	2.400	2.356	2.318	2.287	2.259	2.235	2.213	2.137	2.010	1.965	1.918	1.893				
21	4.326	3.467	3.072	2.850	2.693	2.582	2.497	2.430	2.374	2.330	2.292	2.261	2.233	2.209	2.187	2.111	1.984	1.939	1.892	1.867				
22	4.301	3.443	3.048	2.826	2.669	2.558	2.473	2.406	2.350	2.306	2.268	2.237	2.209	2.185	2.163	2.087	1.960	1.915	1.868	1.843				
23	4.279	3.422	3.027	2.805	2.648	2.537	2.452	2.385	2.329	2.285	2.247	2.216	2.188	2.164	2.142	2.066	1.939	1.894	1.847	1.822				
24	4.260	3.403	3.008	2.786	2.629	2.518	2.433	2.366	2.310	2.266	2.228	2.197	2.169	2.145	2.123	2.047	1.920	1.875	1.828	1.803				
25	4.242	3.385	2.990	2.768	2.611	2.500	2.415	2.348	2.292	2.248	2.210	2.179	2.151	2.127	2.105	2.029	1.902	1.857	1.810	1.785				
26	4.228	3.369	2.974	2.752	2.595	2.484	2.399	2.332	2.276	2.232	2.194	2.163	2.135	2.111	2.089	2.013	1.886	1.841	1.794	1.769				
27	4.213	3.354	2.959	2.737	2.580	2.469	2.384	2.317	2.261	2.217	2.179	2.148	2.120	2.096	2.074	1.998	1.871	1.826	1.779	1.754				
28	4.196	3.340	2.945	2.723	2.566	2.455	2.370	2.303	2.247	2.203	2.165	2.134	2.106	2.082	2.060	1.984	1.857	1.812	1.765	1.740				
29	4.183	3.328	2.933	2.711	2.554	2.443	2.358	2.291	2.235	2.191	2.153	2.122	2.094	2.070	2.048	1.972	1.845	1.800	1.753	1.728				
30	4.171	3.316	2.922	2.699	2.542	2.431	2.346	2.279	2.223	2.179	2.141	2.110	2.082	2.058	2.036	1.960	1.833	1.788	1.741	1.716				
40	4.085	3.232	2.839	2.616	2.459	2.348	2.263	2.196	2.140	2.096	2.058	2.027	2.000	1.976	1.954	1.878	1.751	1.806	1.759	1.734				
50	4.034	3.183	2.790	2.567	2.410	2.299	2.214	2.147	2.091	2.047	2.009	1.978	1.950	1.926	1.904	1.828	1.701	1.756	1.709	1.684				
60	4.001	3.150	2.758	2.535	2.378	2.267	2.182	2.115	2.059	2.015	1.977	1.946	1.918	1.894	1.872	1.796	1.669	1.724	1.677	1.652				
80	3.980	3.111	2.719	2.496	2.339	2.228	2.143	2.076	2.020	1.976	1.938	1.907	1.879	1.855	1.833	1.757	1.630	1.685	1.638	1.613				
100	3.938	3.067	2.676	2.453	2.296	2.185	2.100	2.033	1.977	1.933	1.895	1.864	1.836	1.812	1.790	1.714	1.587	1.642	1.595	1.570				
120	3.920	3.072	2.680	2.457	2.300	2.189	2.104	2.037	1.981	1.937	1.899	1.868	1.840	1.816	1.794	1.718	1.591	1.646	1.599	1.574				
240	3.881	3.033	2.642	2.419	2.262	2.151	2.066	1.999	1.943	1.899	1.861	1.830	1.802	1.778	1.756	1.680	1.553	1.608	1.561	1.536				

Tabela C3. Limites unilaterais da distribuição de Fisher - Snedecor ao nível de 1% de probabilidade

GL	V1																							
	V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240			
1	4052.2	4899.3	5403.5	5624.3	5784.0	5859.0	5928.3	5981.0	6022.4	6059.9	6083.4	6106.7	6125.8	6143.0	6157.0	6208.7	6286.4	6313.0	6339.5	6352.8				
2	98.502	99.000	99.164	99.251	99.302	99.331	99.357	99.375	99.390	99.397	99.408	99.419	99.422	99.426	99.433	99.448	99.477	99.484	99.491	99.495				
3	34.116	30.816	29.457	28.710	28.237	27.911	27.671	27.489	27.345	27.228	27.132	27.052	26.983	26.924	26.872	26.690	26.411	26.316	26.221	26.173				
4	21.198	18.000	16.694	15.977	15.522	15.207	14.976	14.799	14.659	14.546	14.452	14.374	14.306	14.249	14.198	14.019	13.745	13.652	13.558	13.511				
5	16.258	13.274	12.060	11.352	10.967	10.672	10.456	10.289	10.158	10.051	9.963	9.888	9.825	9.770	9.722	9.553	9.291	9.202	9.112	9.066				
6	13.745	10.925	9.760	9.148	8.746	8.466	8.260	8.102	7.976	7.874	7.790	7.718	7.657	7.605	7.559	7.386	7.143	7.057	6.968	6.925				
7	12.248	9.547	8.451	7.847	7.460	7.191	6.993	6.840	6.719	6.620	6.538	6.469	6.410	6.359	6.314	6.155	5.908	5.824	5.737	5.694				
8	11.259	8.649	7.591	7.006	6.632	6.371	6.178	6.029	5.911	5.814	5.734	5.667	5.609	5.559	5.515	5.359	5.116	5.032	4.946	4.903				
9	10.562	8.022	6.962	6.422	6.057	5.802	5.613	5.467	5.351	5.257	5.178	5.111	5.055	5.005	4.962	4.808	4.567	4.483	4.398	4.354				
10	10.044	7.599	6.552	5.994	5.636	5.380	5.200	5.057	4.942	4.849	4.772	4.706	4.650	4.601	4.558	4.405	4.165	4.082	3.996	3.953				
11	9.648	7.206	6.217	5.668	5.316	5.069	4.888	4.744	4.632	4.539	4.462	4.397	4.342	4.293	4.251	4.099	3.860	3.776	3.690	3.647				
12	9.330	6.927	5.953	5.412	5.064	4.821	4.640	4.499	4.386	4.296	4.220	4.155	4.100	4.052	4.010	3.858	3.619	3.535	3.449	3.405				
13	9.074	6.701	5.739	5.205	4.862	4.620	4.441	4.302	4.191	4.100	4.025	3.960	3.905	3.857	3.815	3.6								

Tabela C4. Escala de desejabilidade

Estimativa padrão	Desejabilidade	Qualidade do produto
1,00	Excelente	O máximo em satisfação ou da qualidade. Melhoria para além deste ponto não teria valor apreciável
1,00 – 0,80	Muito boa	Aceitável e excelente. Representam qualidade incomum, ou o desempenho, bem além de qualquer coisa comercialmente disponível.
0,80 – 0,63	Boa	Aceitável e bom. Representa uma melhoria em relação a melhor qualidade comercial, tendo este último o valor 0,63
0,63 – 0,37	Satisfatória	Aceitável, mas pobre. A qualidade é aceitável para os limites de especificação, mas a melhoria é desejável
0,37 – 0,20	Ruim	Inaceitável. Materiais desta qualidade levariam ao fracasso do projeto
0,20 – 0,00	Muito ruim	Completamente inaceitável

Fonte: LAZIC (2004)