



**FURG**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG**  
**ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**ALIMENTOS**

**SECAGEM CONVECTIVA DA MICROALGA *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO**  
**DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E BIOQUÍMICAS**

**ELIZANGELA GONÇALVES DE OLIVEIRA**

**Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO**  
**ORIENTADOR**

**Rio Grande, RS.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG**  
**ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**ALIMENTOS**

**SECAGEM CONVECTIVA DA MICROALGA *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO**  
**DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E BIOQUÍMICAS**

**ELIZANGELA GONÇALVES DE OLIVEIRA**

Tese apresentada como parte  
dos requisitos à obtenção do  
título de Doutor em Engenharia  
e Ciência de Alimentos.

**Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO**  
**ORIENTADOR**

**Rio Grande, RS**  
**2010**

"Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço que  
a minha vida é a maior empresa do mundo.  
E que posso evitar que ela vá à falência.  
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios.  
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e tornar-se autor da própria história.  
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da  
alma.

É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.  
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.  
É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um "não".  
É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta.  
Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo..."

(Fernando Pessoa)

Dedico este trabalho aos meus pais João e Vera.  
Por serem, além de meu porto seguro, as razões da  
minha energia, persistência e luta!

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção de mais uma luta vencida, pela vida, pela sabedoria e por ajudar-me a retirar todas as pedras existentes no caminho!

Aos meus pais João Francisco Oliveira e Vera de Fátima Oliveira e meu irmão Joel Oliveira, por apostarem e acreditarem em meus sonhos e ambições, me dando todo o apoio, amizade e amor incondicional.

A minha sobrinha Rafaela Oliveira pela alegria e os momentos de descontração.

Ao meu orientador professor Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto por renovar o voto de confiança, pela dedicação, credibilidade depositada em cada etapa do trabalho, amizade e apoio em reflexões pessoais.

As bolsistas de iniciação científica Jessica Hartwig Duarte, Alessandra Schwinn e Ananda Ávila Lopes pela valiosa ajuda na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Jorge Alberto Vieira da Costa e o Laboratório de Engenharia Bioquímica, por fornecer a matéria-prima para a realização dos experimentos.

A professora Dra. Eliana Badiale Furlong e a Doutoranda Vivian Feddern, Laboratório de Ciência de Alimentos, pelo apoio na realização das análises cromatográficas.

Ao Laboratório de Fisiologia de Pós-Colheita de Frutas e Hortaliças da Universidade Federal de Pelotas, por permitir a realização de análises e em especial a Mestranda Camila Pegoraro.

Aos meus grandes amigos do Laboratório de Operações Unitárias que viveram este período ao meu lado, dividindo conquistas, angústias, sucessos, fracassos e, sobretudo muita amizade e companheirismo que nos fez sempre seguir adiante, em especial a Valéria, Mery Luiza, Sidney, Catarina, Kelly e Bruna.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande, seus professores e funcionários, em especial, aos técnicos Jaques Rizzi e Luiz Carlos dos Santos, a secretária Islanda Passos e estagiárias.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação pela amizade, idéias e incentivo, em especial a amiga Caroline Irizaga.

A Eletrobrás/CGTEE pela bolsa de estudos e financiamento do projeto.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

E a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram nessa conquista.

Muito obrigada!

## NOMENCLATURA

$A_i$	parâmetro de ajuste	
$A_{H_2O}$	área de uma molécula de água	( $m^2$ )
$a^*$	(vermelho/verde)	
$a_w$	atividade de água	
$b^*$	(amarelo/azul)	
$b_i$	parâmetro de ajuste	
$C^*$	índice de saturação	
$D_0$	fator pré-exponencial fator de Arrhenius	( $m^2/s$ )
Def	difusividade efetiva mássica	( $m^2/s$ )
$E_a$	energia de ativação	(kJ/mol)
EMR	erro médio relativo	
$K$	constante de secagem	( $min^{-1}$ )
$k_i$	parâmetro de ajuste	
$L_m$	espessura média	(m)
$n$	parâmetro de ajuste	
$N$	número de observações	
$N_0$	número de Avogrado	
$PM_{H_2O}$	peso molecular da água	( $g.mol^{-1}$ )
$q_s$	calor isostérico de sorção	( $kJ.mol^{-1}$ )
$Q_{st}$	calor isostérico total de sorção	( $kJ.mol^{-1}$ )
$R$	constante universal dos gases	( $J.mol^{-1}K^{-1}$ )
REQM	raiz quadrada do erro médio	
$R^2$	coeficiente de determinação	
$S_d$	entropia diferencial	( $kJ.mol^{-1}$ )
$S_0$	área superficial	( $m^2$ )
$T$	temperatura	(K)
$t$	tempo	(min)
$T_{abs}$	temperatura absoluta	(K)
$T_{hm}$	temperatura média harmônica	(K)
$T_\beta$	temperatura isocinética	(K)
$X$	conteúdo de umidade	( $kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$ )
$X_e$	umidade de equilíbrio	( $kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$ )
$X_m$	umidade de monocamada	( $kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$ )

$X_0$	umidade inicial	(kg <sub>água</sub> /kg <sub>sólido seco</sub> )
$X_{exp}$	umidade experimental	(kg <sub>água</sub> /kg <sub>sólido seco</sub> )
$X_{cal}$	umidade calculada	(kg <sub>água</sub> /kg <sub>sólido seco</sub> )
$X_{exp}^i$	taxa de umidade experimental	
$X_{pre}^i$	taxa de umidade predita	
$Y$	adimensional de água livre [(X-Xe)/(X <sub>0</sub> -Xe)]	
$\alpha$	ângulo de Hue	
$\Delta G$	energia livre de Gibbs	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H_{vap}$	calor de vaporização da água	(kJ.mol <sup>-1</sup> )

## RESUMO

O objetivo no presente estudo foi investigar a operação de secagem da microalga *Spirulina platensis* em camada delgada através da modelagem matemática e otimização da operação, avaliando as características do produto final através de análises físico-químicas. Foram analisados os dados da umidade de equilíbrio para a isoterma de adsorção a 10, 20 e 30 °C e de dessorção a 40, 50 e 60 °C, através dos modelos de GAB e BET. O calor isostérico foi determinado pela aplicação da equação de Clausius-Clapeyron. O modelo de GAB apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores da área superficial calculados pelos modelos de GAB e BET foram próximos. O calor isostérico e a entropia diferencial da isoterma de dessorção apresentaram comportamento similar. A teoria da compensação entalpia-entropia foi aplicada nas isotermas, indicando que são controladas pela entalpia. A cinética de secagem foi analisada na faixa de temperatura de 50-70 °C, através dos modelos de Lewis, Henderson e Pabis, Henderson, Page e Overhults. O modelo de Henderson e Pabis foi escolhido por apresentar maior significado físico para estimar o valor de difusividade efetiva (Def), sendo os valores encontrados na faixa de  $5,54 - 6,60 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, para as temperaturas de 50 e 60 °C, respectivamente, e de  $1,58 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para a temperatura de 70 °C. A energia de ativação apresentou um valor de 47,9 kJ/mol. A secagem alterou a cor quando comparada ao material *in natura*. A secagem foi otimizada na faixa de espessuras e temperaturas do ar de secagem de 3-7 mm e de 50-70 °C, respectivamente, através da metodologia de superfície de resposta para ácido tiobarbitúrico (TBA) e perda de ficocianina no produto final. A melhor condição de secagem foi a 55 °C e a 3,7 mm, apresentando uma perda de ficocianina de aproximadamente 37% e valor de TBA de 1,5 mg<sub>MDA</sub>/kg<sub>amostra</sub>. Nesta condição de secagem, a composição de ácidos graxos da microalga *Spirulina* não apresentou diferença significativa ( $P > 0,05$ ) em relação a microalga *in natura*.

**Palavras-chave:** microalga, isoterma de sorção, propriedades termodinâmicas, secagem, perfil de ácidos graxos, cor.

## ABSTRACT

### CONVECTIVE DRYING OF MICROALGAE *Spirulina platensis*: EVALUATION OF PHYSICS AND BIOCHEMISTRIES PROPERTIES

The aim of this study was to investigate the operation of drying of the microalga *Spirulina platensis* in thin layer through the mathematical modelling and optimization of the operation, evaluating the characteristics of the final product through physiochemical analyses. Moisture equilibrium data for adsorption isotherms of microalgae *Spirulina* were investigated at 10, 20 and 30 °C and for desorption, at 40, 50 and 60 °C, using the gravimetric static method. The experimental data were analyzed by GAB and BET models. The isosteric heats were determined by application of Clausius-Clapeyron equation. The GAB equation presented the best fit to isotherm data. The water surface area values calculated by GAB and BET models were very similar. The isosteric heat and the entropy of desorption isotherm presented similar behavior. The enthalpy-entropy compensation theory was applied to the isotherms, indicating that they are enthalpy-controlled. Drying kinetics was analyzed at 50, 60 and 70 °C by the Lewis, Henderson-Pabis, Henderson, Page and Overhults models. The Henderson-Pabis model was chosen due to the physical importance in the interpretation of  $D_{eff}$  estimates, with encountered values ranging from  $5.54-6.60 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, respectively at 50 and 60 °C and  $1.58 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s for 70 °C. The activation energy value was 47.9 kJ/mol. It was difference between the  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  and the hue angle values to the dried products and fresh biomass. The optimization of *Spirulina platensis* drying on convective hot air in thin layer, for air temperature and samples thickness of 50-70 °C and 3-7 mm, respectively, through the response surface methodology for the thiobarbituric acid (TBA) and phycocyanin loss percentage values in final product. The best drying condition, 55 °C and 3.7 mm, presented the phycocyanin loss percentage and the TBA values of approximately 37% and 1.5 mg<sub>MDA</sub>/kg<sub>sample</sub>, respectively. In this drying condition, the fatty acids composition of the microalgae *Spirulina* did not showed significance difference ( $P > 0.05$ ) in relation to biomass in nature.

**Keywords:** microalgae, sorption isotherm, thermodynamics properties, drying, fatty acids, color.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	v
NOMENCLATURA .....	vii
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
LISTA DE TABELAS .....	xv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3 JUSTIFICATIVAS .....	4
4 REVISÃO DA LITERATURA .....	7
4.1 Microalgas .....	7
4.2 Microalga <i>Spirulina</i> .....	7
4.3 Cultivo de <i>Spirulina</i> .....	9
4.4 Principais constituintes da microalga <i>Spirulina</i> .....	10
4.5 Oxidação lipídica .....	12
4.6 Água nos alimentos .....	14
4.6.1 Atividade de água – $a_w$ .....	14
4.6.2 Isotermas de sorção .....	15
4.7 Propriedades Termodinâmicas .....	17
4.7.1 Entalpia diferencial – $q_s$ .....	17
4.7.2 Entropia diferencial – $S_d$ .....	19
4.7.3 Energia livre de Gibbs – $\Delta G$ .....	19
4.7.4 Temperatura isocinética – $T_\beta$ .....	20
4.7.5 Teoria da compensação entalpia-entropia .....	20
4.8 Secagem .....	22
4.8.1 Cinética de secagem .....	25
4.8.2 Secadores de leito fixo .....	29
4.8.3 Secagem de microalgas .....	29
5 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO .....	31
5.1 ARTIGO 1 .....	32
CARACTERÍSTICAS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DA MICROALGA <i>Spirulina</i> <i>platensis</i> .....	32
5.1.1 Resumo .....	33
5.1.2 Introdução .....	34
5.1.3 Material e Métodos .....	36
Matéria-prima .....	36
Procedimento experimental .....	36
Procedimento de cálculo .....	37
5.1.4 Resultados e Discussão .....	40
5.1.5 Conclusão .....	46
5.1.6 Referências Bibliográficas .....	47
5.2 ARTIGO 2 .....	51
ISOTERMA DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DA MICROALGA <i>Spirulina</i> <i>platensis</i> .....	51
5.2.1 Resumo .....	52
5.2.2 Introdução .....	53
5.2.3 Material e Métodos .....	55

Matéria-prima .....	55
Isotermas de sorção .....	55
Secagem .....	57
Características do produto .....	59
Análise estatística.....	60
5.2.4 Resultados e discussão .....	60
5.2.5 Conclusão.....	66
5.2.6 Referências bibliográficas .....	68
5.3 ARTIGO 3.....	72
PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA <i>Spirulina platensis</i> IN NATURA E DESIDRATADA.....	72
5.3.1 Resumo .....	73
5.3.2 Introdução.....	73
5.3.3 Material e Métodos .....	76
Cultivo .....	76
Secagem .....	76
Metodologia analítica.....	76
5.3.4 Resultados e discussão .....	78
Caracterização da matéria-prima.....	78
Perfil de ácidos graxos .....	78
Análise da cor da biomassa.....	81
5.3.5 Conclusão.....	82
5.3.6 Referências Bibliográficas .....	83
5.4 ARTIGO 4.....	86
OTIMIZAÇÃO DA SECAGEM CONVECTIVA DE <i>Spirulina platensis</i> : AVALIAÇÃO DA PERDA DE FICOCIANINA E OXIDAÇÃO LIPÍDICA.....	86
5.4.1 Resumo .....	87
5.4.2 Introdução.....	88
5.4.3 MATERIAL E MÉTODOS .....	90
Matéria-prima .....	90
Secagem da biomassa .....	90
Análises químicas.....	91
Conteúdo de Ficocianina .....	91
Teste de TBA.....	92
Perfil de ácidos graxos .....	92
Análise estatística.....	93
5.4.4 Resultados e discussão .....	94
5.4.5 Conclusão.....	101
5.4.6 Referências Bibliográficas .....	101
6 CONCLUSÃO .....	105
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108
9 APÊNDICES .....	115
9.1 Resultados dos ensaios de secagem .....	116
9.2 Fotos dos ensaios .....	118
9.3 Artigos do mestrado publicados durante o doutorado.....	120
9.4 Outras produções no tema desenvolvido.....	121

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microalga <i>Spirulina platensis</i> .....	8
Figura 2 – Reação do teste de TBA entre ácido 2-tiobárbítico e o malonaldeído, formando o composto colorido.....	13
Figura 3 – Isoterma de adsorção e de dessorção típica de alimentos.....	16
Figura 4 – Esquema do processo de secagem de um material sólido.....	22
Figura 5 – Curva da taxa de secagem em função da umidade.....	23

### **ARTIGO 1 CARACTERÍSTICAS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DA MICROALGA *Spirulina platensis***

Figura 1 – Isoterma de adsorção de <i>Spirulina platensis</i> , valores em triplicata.....	40
Figura 2 – Isoterma de dessorção de <i>Spirulina platensis</i> , valores em triplicata.....	41
Figura 3 – Calor isostérico de sorção em função da umidade.....	44
Figura 4 – Entropia diferencial de adsorção e de dessorção em função do conteúdo de umidade.....	45
Figura 5 – Calor isostérico de sorção em função da entropia diferencial para a adsorção e de dessorção.....	46

### **ARTIGO 2 ISOTERMA DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DA MICROALGA *Spirulina platensis***

Figura 1 – Ajuste do modelo de GAB nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C .....	61
Figura 2 – Curva da taxa de secagem em função da umidade nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C.....	63

### **ARTIGO 4 OTIMIZAÇÃO DA SECAGEM CONVECTIVA DE *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO DA PERDA DE FICOCIANINA E OXIDAÇÃO LIPÍDICA**

Figura 1 – Curva de superfície de resposta para a ficocianina.....	96
Figura 2 – Curva de superfície de resposta para TBA.....	97

**APÊNCICES**

Figura A1 – Taxa de secagem na espessura de 3 mm, escoamento paralelo.....	117
Figura A2 – Taxa de secagem na espessura de 5 mm, escoamento paralelo.....	117
Figura A3 – Taxa de secagem na espessura de 7 mm, escoamento paralelo.....	118
Figura A4 – Microalga <i>Spirulina platensis in natura</i> .....	119
Figura A5 – Microalga <i>Spirulina platensis</i> na forma de <i>pellets</i> cilíndricos utilizada nos ensaios de secagem.....	119
Figura A6 – Microalga <i>Spirulina platensis</i> seca e moída em moinho de facas.....	120

## LISTA DE TABELAS

### **ARTIGO 1 CARACTERÍSTICAS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DA MICROALGA *Spirulina platensis***

Tabela 1 – Estimativa dos parâmetros, $R^2$ e EMR dos modelos para a isoterma de adsorção. ....	42
Tabela 2 – Estimativa dos parâmetros, $R^2$ e EMR dos modelos para a isoterma de dessorção. ....	42
Tabela 3 – Valores da área superficial calculados pelos modelos de GAB e BET, para as isotermas de adsorção e dessorção.....	43

### **ARTIGO 2 ISOTERMA DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DA MICROALGA *Spirulina platensis***

Tabela 1 – Parâmetros de ajuste para as isotermas de sorção.....	61
Tabela 2 – Resultados estatísticos obtidos dos modelos de secagem em camada delgada.....	63
Tabela 3 – Efeito da secagem na cor da microalga <i>Spirulina platensis</i> .....	65

### **ARTIGO 3 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA *Spirulina platensis* IN NATURA E DESIDRATADA**

Tabela 1 – Composição centesimal da microalga <i>Spirulina platensis in natura</i> e seca.....	78
Tabela 2 – Perfil de ácidos graxos das amostras de microalga <i>Spirulina platensis</i> .....	79
Tabela 3 – Classe de lipídios da microalga <i>Spirulina platensis</i> .....	80
Tabela 4 – Média da cor da biomassa <i>in natura</i> .....	81

### **ARTIGO 4 OTIMIZAÇÃO DA SECAGEM CONVECTIVA DE *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO DA PERDA DE FICOCIANINA E OXIDAÇÃO LIPÍDICA**

Tabela 1 – Resultados do planejamento experimental fatorial para todos os experimentos de secagem.....	94
Tabela 2 – Efeitos e significância estimada para a regressão não linear.....	95
Tabela 3 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico .....	96

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos da microalga <i>Spirulina platensis in natura</i> e seca.....	99
--	----

### **ANEXOS**

Tabela A1 – Valores de atividade de água em diferentes concentrações de ácido sulfúrico nas temperaturas estudadas.....	118
---	-----

## 1 INTRODUÇÃO

As microalgas têm sido estudadas em pesquisas biotecnológicas devido a sua importância nutricional, econômica e ecológica. Muitas microalgas são utilizadas para produção de alimentos por produzirem diversas substâncias, como vitaminas, sais minerais, pigmentos, lipídios e ácidos graxos (COSTA *et al.*, 2006).

A *Spirulina platensis* é uma microalga que se destaca das demais devido seu conteúdo protéico em torno de 60% e por ser fonte de compostos biologicamente ativos como o ácido  $\gamma$ -linolênico, vitaminas e pigmentos como a ficocianina (VONSHAK, 1997).

O conhecimento das isotermas de sorção e do calor isostérico de sorção é essencial no processamento de alimentos como secagem, estocagem e embalagem. Através desse conhecimento é possível se obter informação sobre o mecanismo de sorção de água e interações entre componentes do alimento e água. Também é possível prever o conteúdo final de umidade na qual o alimento é estabilizado, além de permitir estimar a quantidade de energia requerida na operação de secagem (TELIS-ROMERO *et al.*, 2005).

A secagem é uma operação bastante difundida para a preservação de produtos alimentícios, apresentando a função de atribuir estabilidade físico-química e microbiológica ao produto, viabilizando desta forma a utilização de biomassa gerada na formulação de produtos alimentícios. Na produção comercial de *Spirulina platensis*, a secagem é a operação de maior gasto econômico, constituindo cerca de 30% do custo total de produção. A técnica usualmente utilizada é a secagem em *spray dryer*, onde se obtém um produto na forma de pó (RICHMOND, 1994).

A secagem de alimentos não se limita apenas à seleção de um secador, mas também a conceitos de física e química, que associados à secagem de alimentos, precisam ser entendidos para uma análise apropriada do fenômeno de qualquer produto alimentício. A atividade de água, mecanismos e teorias, mudanças físicas e químicas devem ser reconhecidas como elementos chave para qualquer operação de secagem (BARBOSA-CÁNOVAS & VEJA-MERCADO, 1996).

A secagem é um processo complexo que envolve transferência simultânea de calor e massa, acompanhado por mudanças físicas e estruturais devido à remoção de umidade, o encolhimento estrutural e o colapso interno, cujas ocorrências e intensidades variam de acordo com a técnica de secagem e as condições operacionais empregadas (SENADEERA *et al.*, 2000; MAYOR & SERENO, 2004).

A secagem convectiva é um processo antigo usado para preservar alimentos. Neste processo as matérias-primas são expostas continuamente a um fluxo de ar quente onde a umidade é evaporada. Esta técnica oferece produtos desidratados que podem ter sua vida-de-prateleira prolongada (RATTI, 2001).

A complexidade dos fenômenos envolvidos no processo durante a secagem de alimentos levou pesquisadores a proporem numerosas teorias e múltiplos modelos empíricos para prever a taxa de secagem.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo estudar a operação de secagem da microalga *Spirulina platensis* em camada delgada, avaliando as características do produto final através de análises físico-químicas e realizar a modelagem matemática e otimização da operação de secagem.

### 2.2 Objetivos específicos

(i) Determinar as isotermas de adsorção e de dessorção da *Spirulina platensis* a 10, 20 e 30°C (temperatura de estocagem) e a 40, 50 e 60°C (temperaturas de secagem), respectivamente;

(ii) Analisar as equações de isoterma de sorção (GAB, BET, Henderson, Oswin e Halsey);

(iii) Determinar calor isostérico de sorção e a entropia diferencial; avaliar a aplicação da teoria da compensação entalpia-entropia nos fenômenos de adsorção e dessorção;

(iv) Analisar os modelos empíricos de secagem em camada delgada (Lewis, Henderson, Henderson e Pabis, Page e Overhults) no ajuste dos dados experimentais da secagem nas temperaturas de 50-70°C;

(v) Avaliar o efeito da secagem na cor e na extração de lipídios da microalga *Spirulina platensis in natura* e desidratada;

(vi) Otimizar a secagem de *Spirulina platensis* através da metodologia de superfície de resposta, considerando como variáveis independentes a temperatura do ar de secagem e a espessura de amostra, e como respostas perda de ficocianina (%) e oxidação lipídica através do Índice de ácido tiobarbitúrico (TBA);

(vii) Analisar na melhor condição de secagem, o perfil de ácidos graxos e comparar com perfil da biomassa *in natura*.

### 3 JUSTIFICATIVAS

O interesse na produção de microalgas está baseado na variedade de possibilidades na aplicação como alimento humano, produção de energia química e a extração de pigmentos, entre outras substâncias de interesse industrial.

A biotecnologia é uma das áreas do conhecimento que está em grande expansão e ocupa uma posição de destaque no desenvolvimento integrado e harmônico da humanidade. No decorrer da evolução biotecnológica, as microalgas tem sido objeto de numerosos estudos por pesquisadores do mundo inteiro, principalmente devido ao grande potencial na utilização em alimentos, tratamento de efluentes ou ainda, em produtos farmacêuticos. A *Spirulina* é uma microalga que cresce rapidamente, apresenta boa digestibilidade e contém a maioria dos elementos nutricionais essenciais necessários para o sistema humano. Devido a suas propriedades pode ser cultivada e utilizada como alimento. Esta microalga possui o certificado GRAS (*Generally Recognized As Safe*), podendo se utilizada como alimento sem oferecer risco a saúde.

A secagem de alimentos é um processo combinado de transferência de calor e massa, no qual a disponibilidade de água no alimento é reduzida, dificultando a atividade enzimática, deteriorações de origem físico-químicas e crescimento microbiano. Os produtos alimentícios em pó são atualmente cada vez mais utilizados pela indústria nacional de alimentos, tendo em vista que tais produtos reduzem significativamente os custos de certas operações, tais como: embalagem, transporte, armazenamento e conservação, elevando o valor agregado dos mesmos. A operação de secagem é comumente utilizada para prolongar a vida útil de biomassas microbianas, especialmente se a biomassa é o produto final (MORIST *et al.*, 2001). Neste sentido, métodos de secagem têm sido extensivamente utilizados para a secagem de biomassas, incluindo *spray dryer*, secador de tambor, liofilizadores e ainda secagem ao sol (MORIST *et al.*, 2001). Alguns estudos mostraram que os secadores tipo *spray dryer* e convectivos, resultam na perda de aproximadamente 50% da ficocianina presente na biomassa (SARADA *et al.*, 1999). Ressalta-se a importância da operação de secagem no processo de produção da microalga *Spirulina platensis*, já que esta etapa garante que seja alcançada a umidade necessária para o armazenamento do produto de forma a manter as características do mesmo. Durante

a secagem algumas mudanças importantes acontecem na estrutura e modificações físico-químicas que afetam a qualidade do produto final. Assim, a secagem tem que preservar tais critérios de qualidade como cor, forma e textura.

Normalmente a secagem de alimentos resulta em redução de qualidade quando comparada com o produto fresco. No caso da *Spirulina* a secagem pode oferecer transformações interessantes e ao mesmo tempo em que um produto seco pode ser transformado em várias formas diferentes para facilitar seu habitual consumo (DESMOURIEX & DECAEN, 2006). A escolha da técnica de secagem a ser utilizada esta diretamente relacionada às características do produto a ser seco, sendo que, cada material requer um estudo específico para a definição do método mais adequado.

O emprego de novas tecnologias de forma correta pode contribuir para a produção e oferta de produtos nutricionalmente adequados às necessidades da população, tendo em vista os complexos problemas sócio-econômicos e culturais do país. A secagem é uma operação bastante difundida para a conservação de produtos alimentícios, apresentando a função de atribuir estabilidade físico-química e microbiológica ao produto, viabilizando desta forma à utilização da biomassa gerada na formulação de produtos alimentícios.

### **Histórico da linha de pesquisa**

O Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal do Rio Grande desde 1996, possui a linha de pesquisa de secagem de alimentos onde são realizadas pesquisas com produtos de interesse da região. Já foram realizadas pesquisas em secagem de farinha de pescado, quitosana, arroz e rejeitos de hortifrutigranjeiros. As pesquisas são realizadas em nível de iniciação científica (FAPERGS, CNPq, PROBIC-FURG), projetos de graduação no curso de Engenharia de Alimentos e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (CAPES, CNPq). Todas essas frentes de trabalho estão interligadas e em andamento, sendo realizadas ao longo deste tempo várias dissertações de mestrado já defendidas e teses de doutorado em andamento do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos/FURG e vários relatórios de bolsistas de iniciação científica (CNPq, FAPERGS, FURG) dos cursos de graduação em Engenharia de Alimentos e

Engenharia Química. Os trabalhos do grupo estão publicados tanto em eventos técnico-científicos regionais como nacionais e internacionais (CBCTA, COBEQ, SLACA, ENEMP, COBEQ-IC, CRICTE, MPU/FURG, CIC/UFPEL, IDS) como também os artigos publicados e os encaminhados para periódicos nacionais e internacionais (JFPE, JFE, CEP, BJFT, BJChe, LWT, IJFST, Bioresource Technology, Alimentos e Nutrição, CTA, O&G Alimentos e Tecnologia, Food Chemistry, Drying Technology).

O estudo da secagem da microalga *Spirulina platensis* teve início em 2004 em nível de mestrado (CAPES) e iniciação científica (PIBIC-FAPERGS). O objetivo do estudo foi analisar a secagem da microalga *Spirulina platensis* em secador de leito de jorro e camada delgada avaliando a extração de bioprodutos e propriedades funcionais (OLIVEIRA, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Desde 1996 o Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Universidade Federal do Rio Grande pesquisa o cultivo da microalga *Spirulina platensis*. Já foram desenvolvidos estudos com essa microalga visando a formulação de produtos adicionados de biomassa microalgal para a alimentação humana, fixação microalgal de gás carbônico de gases de combustão, extração de bioprodutos, produção de etanol e biodiesel e a potencialidade do sul do Brasil para o cultivo de *Spirulina* (MORAIS *et al.*, 2006; MORAIS & COSTA, 2008; RADMANN & COSTA, 2008; ANDRADE & COSTA, 2008). A partir de uma parceria entre o LEB, empresas, prefeituras e organizações não governamentais foi construída a maior planta de produção de microalgas no país. Esta planta está em operação desde 2004, no extremo sul do Rio Grande do Sul, as margens da Lagoa Mangueira, possuindo três biorreatores de 15 m<sup>3</sup>, com produção mensal de 50-70 kg de biomassa, utilizada para o enriquecimento da merenda escolar do município de Rio Grande (Andrade, 2009).

O presente estudo teve por objetivo estudar as características da secagem convectiva da *Spirulina platensis* em camada delgada, avaliando propriedades termodinâmicas, modelagem teórica da operação e oxidação lipídica durante a secagem da microalga.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1 Microalgas

As algas representam a terceira parte da biomassa terrestre, e hoje estão sendo identificadas como fonte de alimentos, produtos farmacêuticos, bioquímicos e fertilizantes. Possuem uma vasta quantidade de pigmentos, incluindo carotenóides, clorofila e ficobiliproteínas (HENRIKSON, 1994).

As microalgas são microrganismos fotossintéticos, eucarióticos ou procarióticos, geralmente unicelulares, gram-negativos, coloridos devido a presença dos pigmentos fotossintéticos, e vivem em sua maioria em ambientes aquáticos. As microalgas procarióticas recebem o nome de cianobactérias, antigamente chamadas algas azul-esverdeadas. Cianobactérias, morfologicamente, apresentam como características: ausência de membrana ao redor do núcleo (procarióticos), cloroplastos membrano limitados, retículo endoplasmático, mitocôndrias e aparelho de Golgi, possuem peptoglicano e ácido diamimopimélico na parede celular, sensibilidade a infecção por vírus e morfologia em geral semelhante a de bactérias (LEHNINGER *et al.*, 1995; SANTIAGO-SANTOS *et al.*, 2004; PELCZAR *et al.*, 1993).

A utilização de microalgas na alimentação está baseada em sua composição, na presença de nutrientes como proteínas, vitaminas, lipídios, carboidratos, componentes da parede celulares e ácidos nucléicos, que viabilizam o uso como alimento ou suplemento alimentar. O maior estudo disponível em microalgas como fonte de proteína relaciona-se com a *Spirulina maxima*. A *Spirulina* é uma microalga que cresce rapidamente, tem uma boa digestibilidade e contém a maioria dos elementos nutricionais essenciais necessários para o sistema humano. Devido às suas propriedades, pode ser cultivada e usada como alimento (VERNEREY, 2001).

### 4.2 Microalga *Spirulina*

*Spirulina* é uma microalga chamada *Arthrospira platensis* ou mais comumente chamada alga azul apareceu na terra a mais de 3500 bilhões de anos atrás. *Spirulina*

consiste em células que medem 3,5-10  $\mu\text{m}$ . Os filamentos têm a forma de espiral (Figura 1) com diâmetro de 20-100  $\mu\text{m}$  (DESMORIEUX & DECAEN, 2006).

Segundo classificação realizada por Bergey (1989), a *Spirulina* é uma bactéria aeróbia fotossintética, da divisão filogenética das eubactérias, pertencentes ao grupo I: Cianobactérias; Subsecção III: ordem Oscillariales; Gênero I: *Spirulina*.



Figura 1 – Microalga *Spirulina platensis*.  
Fonte: COUGO, 2001.

*Spirulina* é um alimento tradicional de muitas populações do México e África. Esta microalga azul-esverdeada é encontrada em águas alcalinas e lagos vulcânicos. Ocorrências naturais de *Spirulina* são registradas nos lagos Chad, na África Central, Texcoco no México, Nakaru e Elementeita no Quênia e Aranguadi na Etiópia (VONSHAK, 1997; HENRIKSON, 1994). Os benefícios da *Spirulina* são conhecidos há milênios, os Astecas já as recolhiam em lagos alcalinos do planalto mexicano.

Atualmente esta microalga tem ganhado maior atenção por causa das propriedades nutricionais e medicinais (ESTRADA *et al.*, 2001). A *Spirulina platensis* é uma microalga que se destaca das demais devido seu elevado conteúdo protéico (60 – 70%), ácidos graxos poliinsaturados, como o ácido  $\gamma$ -linolênico, vitaminas, principalmente do complexo B, minerais e pigmentos, destacando a ficocianina (VONSHAK, 1997).

A *Spirulina* está legalmente autorizada como alimento ou complemento alimentar na Europa, Japão e costa asiática do Pacífico. Nos Estados Unidos, a FDA

(*Food and Drug Administration*) determinou, em 1981, que a *Spirulina* constitui-se fonte de proteínas e contém várias vitaminas e minerais, podendo ser comercializada legalmente como complemento alimentício. No Brasil, a *Spirulina* tem sido empregada, basicamente, na produção de cápsulas de destinadas a dieta de emagrecimento. De acordo com os fabricantes, o efeito de controlar o apetite ocorre se ingerida uma ou duas horas antes da refeição, devido à presença dos aminoácidos essenciais em quantidades balanceadas, bem como sua composição rica em proteínas (HENRIKSON, 1994).

As principais exigências para que microrganismos possam ser usados em alimentação humana são: composição adequada, em relação à concentração e qualidade dos nutrientes; ausência de substâncias tóxicas e/ou alérgicas; palatabilidade (Sgarbieri, 1996). A *Spirulina* possui o certificado GRAS (*Generally Recognized As Safe*) do FDA o que garante seu uso como alimento e fármaco, sem oferecer risco à saúde, e também foi reconhecida como alimento pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) em 2005.

A microalga *Spirulina* tem sido estudada não somente pelo seu potencial como fonte de proteínas, mas pelas suas propriedades terapêuticas que incluem a habilidade desta microalga em prevenir ou inibir o câncer, diminuição dos níveis de colesterol no sangue, estimular o sistema imunológico, redução da nefrotoxicidade de fármacos e metais tóxicos, atividade antioxidante e por fornecer proteção contra efeitos prejudiciais da radiação (BELAY *et al.*, 1993; ESTRADA *et al.*, 2001; COLLA *et al.*, 2007).

O alto conteúdo em vitaminas, sais minerais, lipídios, e em especial proteína, associados à diversidade de meio ambiente onde cresce faz com que a *Spirulina platensis* seja a microalga mais estudada no mundo.

#### **4.3 Cultivo de *Spirulina***

O meio padrão para cultivo de *Spirulina* foi desenvolvido por Zarrouk (1966) e fornece entre outros nutrientes, carbono inorgânico na forma de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , que se convertem em  $\text{CO}_2$  utilizado na fotossíntese. Sabe-se que a fonte de carbono constitui um dos maiores componentes de custo para a produção de *Spirulina* e estudos concluíram estar o meio Zarrouk concentrado em nutrientes, de modo que se abre

uma possibilidade de redução de custos de produção de cianobactérias. A *Spirulina*, ao contrário de outras cianobactérias, apresenta baixa susceptibilidade à contaminação de seus cultivos por outros microorganismos devido ao seu alto pH, em que se desenvolve, de modo que os fotobiorreatores (FBRs) para cultivo podem ser abertos, sendo geralmente na forma retangular com cantos arredondados. A temperatura ótima de crescimento da *Spirulina* oscila em torno de 35°C (VONSHAK, 1997).

O cultivo comercial de microalgas é realizado para diversas finalidades, principalmente aplicação em alimentos ou rações animais, devido ao seu alto teor de proteínas, vitaminas, sais minerais, lipídios e pigmentos (HENRIKSON, 1994).

#### **4.4 Principais constituintes da microalga *Spirulina***

As microalgas de uma maneira geral apresentam em sua composição bioquímica: 40-60% em proteínas, 7% de sais minerais, 10 a 40% de carboidratos e 1 a 40% de lipídios (MOLINA GRIMA *et al.*, 2002). Quando cultivadas em meios adequados, certas espécies de microalgas podem duplicar a sua biomassa diariamente, produzindo matéria seca com um teor protéico superior a 50% e alcançando produtividades de 30-50 g.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup> em peso seco (HENRIKSON, 1994).

A *Spirulina* apresenta, em base seca, de 60 a 75% de proteínas (HENRIKSON, 1994; RICHMOND, 1990; VONSHAK *et al.*, 1982). Estes índices variam de acordo com as condições de cultivo, podendo-se obter uma microalga com uma maior quantidade do composto de interesse.

Além da composição de lipídios, o alto conteúdo protéico tem tornado as microalgas uma fonte viável de proteínas, devido principalmente a presença de significativas concentrações de aminoácidos essenciais. O conteúdo em proteínas de microalgas pode fornecer importantes informações sobre a biomassa, visando estudos sobre o seu valor nutricional (LOURENÇO *et al.*, 1997).

As proteínas que possuem maior potencial econômico são as ficobiliproteínas. *Spirulina* possui duas ficobiliproteínas: ficocianina e aloficocianina. Ficobiliproteínas são os principais pigmentos acessórios fotossintéticos em microalgas. As

ficobiliproteínas não são utilizadas somente como pigmento natural para alimentos e cosméticos, mas também utilizada como potencial fármaco e nas pesquisas biomédicas como marcador fluorescente (BELAY *et al.*, 1993; BOROWITZKA, 1994; GLAZER, 1994).

A microalga *Spirulina platensis* é uma excelente fonte de ficocianina. A fração protéica pode conter até 20% de ficocianina (VONSHAK, 1997). A ficocianina, também chamada de C-ficocianina, cujo prefixo refere-se a origem de cianobactérias, é um pigmento fotossintético da família das ficobiliproteínas (SONI *et al.*, 2006). As ficobiliproteínas possuem coloração azul, juntamente com a clorofila verde-azulada das cianobactérias (MINKOVA *et al.*, 2003).

Além de sua importância como corante natural, estudos recentes têm demonstrado que a ficocianina possui algumas propriedades terapêuticas. Entre essas propriedades está a atividade antioxidante, visto que é capaz de seqüestrar radical hidróxido e alcóxido. Estudos demonstraram que a ficocianina possui 20 vezes mais atividade antioxidante que o ácido ascórbico, e tem sido também utilizada como antiinflamatória e hepato-protetora (SANTIAGO-SANTOS *et al.*, 2004).

Nos sistemas biológicos, os lipídios funcionam como componentes de membrana, produtos de reserva, metabólito e como fonte de energia sendo que grande parte dos lipídios é composto por ácidos graxos. De acordo com seus constituintes, os lipídios se classificam em fosfolipídios, glicolipídios e triacilgliceróis. Os triacilgliceróis (TAG) podem ser considerados a principal fonte energética da maioria dos organismos (LEHNINGER, 2004).

O total da fração lipídica de uma microalga pode conter de 1 a 40% em peso seco dependendo da espécie do microrganismo e das condições de cultivo. A maioria dos lipídios encontrados em microalgas são ésteres de glicerol e ácidos graxos. Em amostras *in-natura* de microalgas ocorre a predominância de ácidos graxos insaturados (BOROWITZA, 1994; PERNET *et al.*, 2003). Os ácidos graxos em microalgas correspondem a maior fração lipídica, e em algumas espécies os PUFAS (*Polyunsaturated Fatty Acids*) representam entre 25 e 60% dos lipídios totais (BECKER, 2004). Segundo a literatura, *Spirulina* parece ser a única fonte produtora do ácido graxo  $\gamma$ -linolênico (GLA) e é uma fonte promissora deste ácido graxo (em torno

de 13,5 mg.g<sup>-1</sup> ou 1,35% de massa seca) (VONSHAK, 1997) sem colesterol e os ácidos graxos saturados associados ao óleo de pescado (CROSBY, 1992). O conteúdo de GLA é na faixa de 8-32% do total de ácidos graxos (COHEN, 1997; VONSHAK, 1997).

As principais aplicações dos ácidos graxos de microalgas são no enriquecimento de rações para peixes, produção de biodiesel e fonte de ácidos graxos essenciais na dieta humana (MORAIS & COSTA, 2008).

#### 4.5 Oxidação lipídica

A rancificação auto-oxidativa, uma das principais reações de deterioração dos alimentos, implica no aparecimento de sabores e odores anômalos (conhecidos como ranço). Essa reação de deterioração provoca redução no valor nutritivo do alimento, como consequência da perda de ácidos graxos essenciais, sendo alguns produtos resultantes da reação potencialmente tóxicos. A rancificação limita o tempo de conservação de muitos alimentos, já que pode ocorrer em conteúdo de gordura de apenas 1% (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Testes como índice de peróxidos, ácidos graxos livres, anisidina, Kreis, TBA (ácido 2-tiobarbitúrico), valor Totox (valor total de oxidação) e compostos voláteis são utilizados no controle de qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham, por fornecerem informações valiosas e essenciais a respeito do estado oxidativo, na predição da rancidez do alimento analisado (OSAWA *et al.*, 2005).

Apesar de suas limitações, o método mais usual na avaliação da oxidação de lipídios é o teste de TBA, devido à sua simplicidade e rapidez. O teste de TBA quantifica o malonaldeído (MDA), um dos principais produtos de decomposição dos hidroperóxidos de ácidos graxos poliinsaturados, formado durante o processo oxidativo – o MDA é um dialdeído de três carbonos, com grupos carbonilas nos carbonos C-1 e C-3 (ANGELO, 1996). É um teste altamente empírico e foi sugerido primeiramente por Patton *et al.* (1951), para leites e produtos lácteos. A reação envolve o ácido 2-tiobarbitúrico com o malonaldeído (Figura 2), produzindo um composto de cor vermelha, medido espectrofotometricamente na faixa de comprimento de 500 – 550 nm. A formação do composto TBA-MDA, na proporção de

2:1, é possivelmente iniciada pelo ataque nucleofílico, envolvendo o carbono 5 do TBA e o carbono 1 do MDA, seguido de desidratação e reação similar subsequente do composto intermediário com uma segunda molécula de TBA, na proporção de 1:16. A quantificação de malonaldeído é feita a partir de curvas de calibração construídas com concentrações conhecidas de malonaldeído (OSAWA *et al.*, 2005).

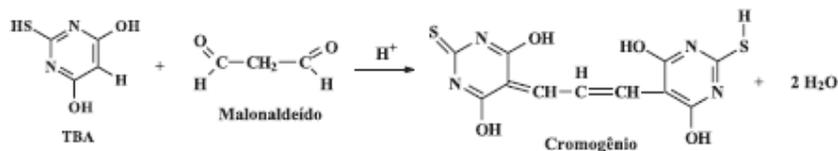


Figura 2 – Reação do teste de TBA entre o ácido 2-tiobarbitúrico e o malonaldeído, formando o composto colorido.

Fonte: OSAWA *et al.*, 2005.

Os fenômenos de oxidação dos lipídios dependem de mecanismos reacionais diversos e extremamente complexos, os quais estão relacionados com o tipo de estrutura lipídica e o meio onde esta se encontra. O número e a natureza das insaturações presentes, o tipo de interface entre os lipídios e o oxigênio (fase lipídica contínua, dispersa ou em emulsão), a exposição à luz e ao calor, a presença de pró-oxidantes ou de antioxidantes, são fatores determinantes para a estabilidade oxidativa dos lipídios (SILVA *et al.*, 1999).

O efeito nocivo das reações de oxidação dos lipídios pode ser minimizado basicamente com refrigeração, acondicionamento e armazenamento adequados, embora a reação não seja detida por completo já que a auto-oxidação requer energia de ativação reduzida (HAMILTON, 1994).

A oxidação de lipídios também é uma função da atividade de água do alimento, ocorrendo preferencialmente em valores reduzidos de atividade de água devido à ação de radicais livres. Acima do valor de monocamada, os agentes antioxidantes e quelantes (que seqüestram metais traço catalíticos) são solúveis e, portanto, acabam reduzindo a taxa de oxidação. Em valores elevados de atividade de água, a atividade catalítica dos metais é reduzida devido à hidratação e formação de hidróxidos insolúveis, mas os metais catalíticos tornam-se solúveis e a estrutura do alimento incha, expondo mais sítios ativos disponíveis para oxidação (FENNEMA, 2000).

## 4.6 Água nos alimentos

A presença de água nos alimentos em quantidades adequadas e com localização definida é imprescindível nos alimentos para que tenham qualidade aceitável para o consumidor. Entretanto, o conteúdo de água nos alimentos faz com que eles sejam altamente perecíveis; por isso, são requeridos métodos efetivos de conservação quando se pretende armazená-los por longos períodos. Sabe-se que a extração da água por secagem e a transformação ao estado sólido são métodos eficazes para a conservação de alimentos, mas alteram suas propriedades (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Usualmente o conteúdo de água de um alimento é expresso pelo valor obtido na determinação da água de um alimento. Entretanto, esse valor nos fornece indicações de como está distribuída a água nesse alimento, como também não permite saber se toda a água está ligada do mesmo modo ao alimento (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

O termo atividade de água foi criado para designar o quanto de água está disponível no alimento, ou seja, para indicar a intensidade com que a água está associada aos constituintes não aquosos (RIBEIRO & SERAVALLI, 2007).

### 4.6.1 Atividade de água – $a_w$

O teor de água livre em um alimento é expresso como atividade de água ( $a_w$ ), a qual é definida pela relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento e a pressão de vapor da água pura, à mesma temperatura, correspondendo à umidade relativa do meio quando expressa em base percentual (FENNEMA, 1993).

Assim, através da lei de Raoult para soluções ideais, tem-se que:

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^0} = \frac{UR}{100} \quad (1)$$

Portanto, com o valor máximo da atividade de água fixado em 1,0, apresentam-se as seguintes faixas para a atividade de água e seus conseqüentes efeitos: 0,9 – 1,0 ocorre a incidência de proliferação e contaminação microbiana no alimento; 0,4 – 0,8 haverá possibilidade de reações químicas e enzimáticas rápidas, devido ao aumento das concentrações dos reagentes; em torno de 0,6 todo o crescimento de microrganismos é inibido; abaixo de 0,3 atinge-se a zona de adsorção primária entre as moléculas de água e os compostos estruturais do alimento (GAVA, 2009; BOBBIO & BOBBIO, 2001).

É importante ressaltar que a atividade de água do alimento é uma propriedade intrínseca da amostra, enquanto a umidade relativa (de equilíbrio) depende da atmosfera em equilíbrio com a amostra (RIBEIRO & SERAVALLI, 2007).

#### **4.6.2 Isotermas de sorção**

As isotermas de sorção representam a relação entre a atividade de água (ou a umidade relativa do meio) e a umidade do alimento em equilíbrio com o meio, a uma determinada temperatura. As isotermas podem representar a perda (dessorção) ou o acréscimo (adsorção) de umidade do material em função da umidade relativa do meio em que este se encontra (PEZZUTI & CRAPISTE, 1997; FENNEMA, 1993).

Os gráficos das isotermas fornecem informações úteis para processos de concentração, secagem e hidratação de alimentos, uma vez que a facilidade de retirar ou adicionar água está relacionada com a atividade de água do alimento e, ainda, para verificar e acompanhar a estabilidade de produtos alimentícios, principalmente durante o armazenamento (RIBEIRO & SERAVALLI, 2007).

As isotermas apresentam várias formas (Figura 3). A maioria dos alimentos apresenta isotermas com formato sigmoidal. Alguns alimentos como frutas e confeitados, que contêm grandes quantidades de açúcar e outras moléculas pequenas e solúveis, apresentam isotermas do tipo J (RIBEIRO & SERAVALLI, 2007).

As duas isotermas teóricas na Figura 3 mostram que, para cada valor da atividade de água, entre os pontos A e B, há dois valores para teor de água no alimento: um maior, para a fase de secagem e outro menor para a fase de hidratação.

A essa diferença entre os dois processos denomina-se histerese, e a diferença está ligada à existência da monocamada (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

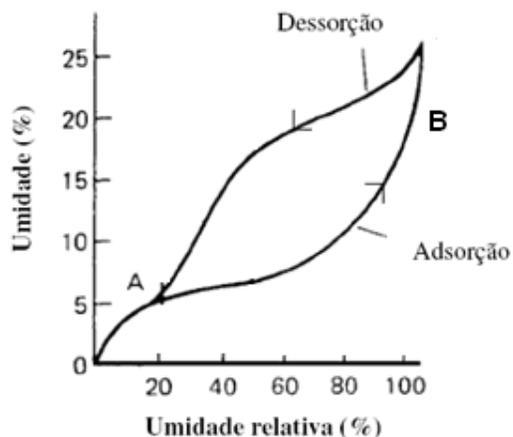


Figura 3 – Isoterma de adsorção e de dessorção típica de alimentos.

Fonte: FENNEMA, 1993.

Um grande número de equações teóricas, semi-empíricas e empíricas tem sido proposto para estimativa da umidade de sorção de materiais biológicos. As equações teóricas são baseadas nas teorias cinéticas de adsorção de Kelvin, Langmuir e BET (Brunauer, Emmet e Teller). Os dados das isotermas também podem ser usados para definir o ponto final da secagem (BELGHIT *et al.*, 2000).

Para otimizar as condições de secagem e/ou rehidratação, e a qualidade final e estabilidade do produto durante a armazenagem, é importante conhecer as isotermas de sorção no produto, obtidas em condições experimentais adequadas. Numerosos modelos matemáticos são avaliados pela literatura para serem utilizados a fim de descrever o comportamento da umidade de sorção em alimentos. Muitos destes modelos são baseados em teorias de mecanismo de sorção, outros são empíricos ou semi-empíricos (KAYMAK-ERTEKIN & GEDIK, 2004). Os modelos mais citados na literatura são BET e GAB (Guggenheim, Anderson e de Bôer) (BRUNAUER *et al.*, 1938; ANDERSON, 1946; KAYA & KAHYAOGU, 2007) apresentados nas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$X_e = \frac{X_m a_1 a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + a_1 a_w)} \quad (2)$$

$$X_e = \frac{X_m a_2 k_i a_w}{(1 - k_i a_w)(1 - k_i a_w + a_2 k_i a_w)} \quad (3)$$

onde  $X_e$  é a umidade de equilíbrio do material ( $\text{kg}_{\text{água}} \cdot \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$ ),  $X_m$  a umidade da monocamada do material ( $\text{kg}_{\text{água}} \cdot \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$ ),  $a_w$  é a atividade de água e  $a_i$  e  $k_i$  são parâmetros de ajuste.

#### 4.7 Propriedades Termodinâmicas

De acordo com Kaya & Kahyaoglu (2006), as propriedades termodinâmicas são calculadas através de isotermas de sorção, e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

Os parâmetros termodinâmicos calor isostérico e a entropia diferencial de sorção determinam o ponto final no qual o alimento deve ser desidratado para alcançar a estabilidade com conteúdo ótimo de umidade, e o rendimento da quantidade teórica de energia requerida para remover uma determinada quantidade de água do alimento (TOGRUL & ARSLAN, 2007).

As propriedades termodinâmicas dos alimentos geralmente relacionam a concentração de água com a respectiva atividade de água, sendo fundamental nas análises de problemas de transporte de calor e massa durante a secagem. Algumas das principais propriedades e alguns termos utilizados em termodinâmica serão definidos a seguir.

##### 4.7.1 Entalpia diferencial – $q_s$

A entalpia diferencial, também denominada calor de sorção ( $q_s$ ), corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo sistema a pressão constante e fornece a intensidade da força de ligação entre o sólido e a água, ou seja, o estado de adsorção entre os mesmos. O conhecimento da entalpia diferencial de um produto auxilia no balanço energético de congelamento e secagem.

O calor diferencial de sorção ( $q_s$ ) é usado como um indicador do estado em que se encontra a água presente num material biológico, de acordo com o tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção (FASINA *et al.*, 1997).

O calor de sorção de água é importante para a modelagem de vários processos em alimentos e estocagem dos mesmos, bem como para o projeto de equipamento de muitos processos (DELGADO & SUN, 2002).

A partir do modelo matemático de isoterma de sorção, pode-se calcular a entalpia diferencial de sorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 4), onde assume-se que  $q_s$  independe da temperatura e consideram-se pontos fixos com mesmo teor de umidade (ARSLAN & TOGRUL, 2005). São necessárias isotermas de sorção de pelo menos duas temperaturas.

$$q_s = -R \left[ \frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right]_x \quad (4)$$

onde  $q_s$  é o calor isostérico de sorção ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $a_w$  é a atividade de água,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

O calor isostérico de sorção é a energia requerida para remover uma unidade de massa de uma matriz sólida. Esta propriedade é considerada um indicativo da atração de forças intermoleculares entre os sítios de sorção e a água (KUMAR *et al.*, 2005). O calor isostérico total de sorção ( $Q_{st}$ ) corresponde à soma da entalpia diferencial e do calor de vaporização da água (Equação 5), sendo definido por:

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_{vap,x} \quad (5)$$

onde  $Q_{st}$  é o calor isostérico total de sorção ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $q_s$  é o calor isostérico de sorção ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $\Delta H_{vap}$  é o calor de vaporização da água ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

#### 4.7.2 Entropia diferencial – $S_d$

A entropia diferencial ( $S_d$ ) relaciona-se com o número de sítios de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico (MABAMBA *et al.*, 1996). A  $S_d$  pode ser usada para obter informações quanto à racionalidade da energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA *et al.*, 2002).

A função de estado entropia revela o grau de desordem num sistema, de tal forma que quanto maior a desordem, maior a entropia associada a este sistema, sendo útil na interpretação de processos tais como dissolução, cristalização e hidratação, os quais geralmente ocorrem durante a sorção de água por produtos alimentícios. A entropia diferencial de adsorção de um sistema termodinâmico (Equação 6) pode ser calculada pela equação de Gibbs–Helmholtz (SIMAL *et al.*, 2007):

$$S_d = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (6)$$

onde T é a temperatura (K) e  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Quando há aumento na desordem do sistema, a variação de entropia é positiva e o processo é dito espontâneo. Inversamente, a variação de entropia negativa representa aumento na organização e significa que essa transformação não ocorrerá espontaneamente.

#### 4.7.3 Energia livre de Gibbs – $\Delta G$

A energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica de estado que representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo ocorrendo a temperatura e pressão constantes que está livre para realizar trabalho útil. A definição da variação da energia livre de Gibbs (Equação 7) é dada por (HILL & RIZVI, 1982):

$$\Delta G = RT \ln(a_w) \quad (7)$$

onde  $a_w$  é a atividade de água calculada para diferentes temperaturas,  $T$  é temperatura (K) e  $R$  é constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

A energia livre de Gibbs é influenciada por duas propriedades termodinâmicas relacionadas com a espontaneidade da reação. Assim, quando o processo é espontâneo, tem-se entropia positiva e entalpia negativa e, conseqüentemente, energia livre de Gibbs negativa. Por outro lado, quando a entropia é negativa e a entalpia é positiva, a energia livre de Gibbs necessariamente é positiva e não espontânea. Para os demais casos, a temperatura apresenta importante papel, mas uma avaliação dos reais valores desses parâmetros irá indicar o tipo de reação envolvida. Assim, pode-se dizer que a propriedade termodinâmica energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo analisado.

#### **4.7.4 Temperatura isocinética – $T_\beta$**

A temperatura isocinética é apresentada como sendo a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem com a mesma taxa. Embora esse conceito seja vago e nada específico, a importância do cálculo da temperatura isocinética está relacionada à sua utilização no teste estatístico de validação da teoria compensatória entalpia-entropia que será discutida na seção 4.7.5.

A determinação da temperatura isocinética é dada a partir do gráfico da entalpia diferencial em função da entropia diferencial, correspondendo ao coeficiente angular da curva.

#### **4.7.5 Teoria da compensação entalpia-entropia**

A teoria compensatória propõe uma relação linear entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial em um determinado processo e geralmente é empregada na avaliação de fenômenos físicos como a adsorção e dessorção de água. A relação linear proposta e melhor é visualizada depois do re-arranjo na Equação 6:

$$q_s = T_\beta S_d + \Delta G \quad (8)$$

A compensação ocorre em função das mudanças na interação molecular entre soluto e solvente. Quando um sistema estruturado contendo diversos compostos passa por uma transformação, geralmente ocorrem alterações na entalpia e na entropia. Quanto mais forte a interação molecular ou a força de ligação entre os compostos, conceito associado à entalpia, maior a redução na liberdade configuracional e, conseqüentemente, maior a ordem do sistema, relacionado à entropia. Portanto, essas duas propriedades termodinâmicas apresentam proporcionalidade, conforme sugere a teoria da compensação entalpia-entropia.

Para que a existência da teoria seja confirmada, é imprescindível que seja satisfeito o teste de Krug (KRUG *et al.*, 1976a e 1976b), o qual compara a temperatura isocinética com a temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ), definida por:

$$T_{hm} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n_i} 1/T} \quad (9)$$

O intervalo de confiança para a temperatura iso-cinética é dado por:

$$T_{\beta} = \hat{T}_{\beta} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{var}(T_{\beta})} \quad (10)$$

Sendo  $\hat{T}_{\beta}$  e  $\text{var}(T_{\beta})$  calculados, respectivamente, por:

$$\hat{T}_{\beta} = \frac{\Sigma(q_s - \bar{q}_s)}{\Sigma(S_d - \bar{S}_d)} \quad (11)$$

$$\text{var}(T_{\beta}) = \frac{\Sigma(q_s - \Delta G - \hat{T}_{\beta} S_d)}{(m-2)\Sigma(S_d - \bar{S}_d)^2} \quad (12)$$

onde  $n$  é o número de isotermas de sorção,  $T_i$  é a temperatura da  $i$ -ésima isoterma em K,  $m$  é o número de pares de dados de  $(q_s, S_d)$ ,  $t$  é o valor  $t$  a  $(m-2)$  graus de liberdade,  $\alpha$  é o intervalo de confiança,  $\bar{q}_s$  é a média da entalpia diferencial e  $\bar{S}_d$  é a média da

entropia diferencial. Além disso, se  $T_{\beta} > T_{hm}$  o processo é controlado pela entalpia, enquanto se a condição oposta é observada ( $T_{\beta} < T_{hm}$ ), é considerado que processo é controlado pela entropia.

#### 4.8 Secagem

Segundo McCORMICK *et al.* (1983) a secagem é normalmente considerada um processo de remoção de umidade de um sólido por evaporação. Quando o calor necessário para evaporar a água é fornecido ao material, ocorrem transferências simultâneas de calor e massa, conforme está esquematizado na Figura 4 (PINTO, 1996).

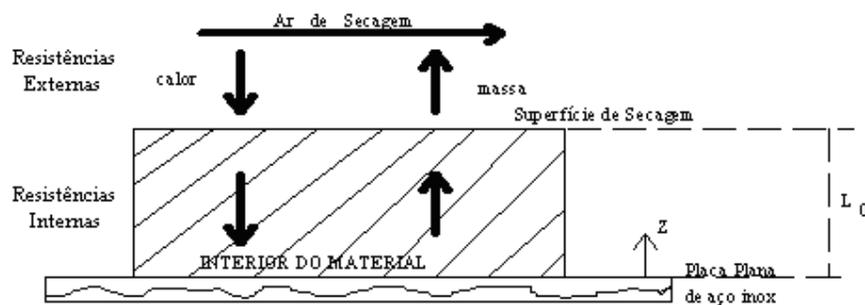


Figura 4 – Esquema do processo de secagem de um material sólido.

Fonte: PINTO, 1996.

Nas operações de secagem, o material úmido está em contato com o ar insaturado e se obtém como resultado a diminuição do conteúdo de umidade deste material e a umidificação do ar. Tendo-se assim dois estágios que definem o processo total de secagem: o aquecimento do material e a evaporação de umidade deste. Então a secagem tem por finalidade a redução da umidade de um produto a um nível desejado (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

Algumas definições são necessárias para o estudo da secagem, tais como:

- Umidade: num sólido é usualmente expresso como a quantidade de água por peso do sólido seco ou úmido;
- Umidade de equilíbrio: é o teor de umidade limite a que um material dado pode ser seco em condições determinadas de temperatura e umidade do ar;

– Umidade livre: é a água que pode ser removível em dada temperatura e umidade do ar. O também chamado teor de água livre é expresso como atividade de água ( $a_w$ ), que é dada pela relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento e a pressão de vapor da água pura à mesma temperatura;

– Umidade ligada: num sólido, é a água cuja pressão de vapor é menor que a da água pura na mesma temperatura. O líquido pode estar ligado por retenção em pequenos capilares, por solução em paredes de células ou de fibras, solução homogênea no sólido ou por adsorção química ou física nas superfícies sólidas;

– Umidade não-ligada: é o teor de umidade que corresponde à umidade de saturação presente no sólido, ou seja, é o líquido presente no material na sua forma pura (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Na secagem de alimentos, os mecanismos mais importantes são: a difusão de vapor devido ao gradiente de concentração, a difusão de água líquida em termos do gradiente de umidade e o escoamento capilar (PINTO, 1996).

A secagem pode ser dividida em período de taxa constante de secagem e período de taxa decrescente de secagem, de acordo com a Figura 5 (MCCORMICK *et al.*, 1983).

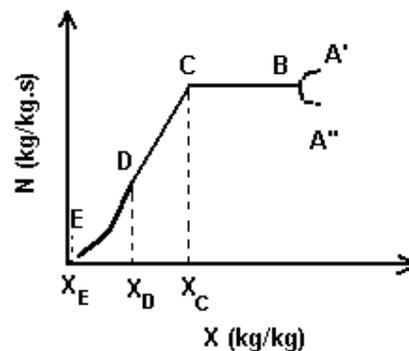


Figura 5 – Curva da taxa de secagem em função da umidade.

Fonte: FOUST *et al.*, 1983.

Os segmentos A''-B e A'-B, apresentados na Figura 5, representam os intervalos de aquecimento ou resfriamento do material, respectivamente, (estabilização entre a temperatura do sólido e a de bulbo úmido do ar de secagem). No ponto A'' da Figura 5, o sólido encontra-se a uma temperatura inferior ao do ar de

secagem. Tal situação apresenta comportamento inverso para o ponto A', no qual o sólido apresenta temperatura superior.

Observando a Figura 5, verificam-se os dois períodos de secagem:

**(a) Período de Taxa Constante de Secagem:** é o representado pelo segmento B-C na Figura 5. No período de taxa constante, a superfície do material é mantida num nível de umidade tal que a secagem ocorre como se fosse água pura evaporando. Se o sólido for poroso, a maioria da água evaporada no período de taxa constante é proveniente do interior do sólido. Este período só continua desde que a água seja provida à superfície tão rápido quanto é evaporada (GEANKOPLIS, 1983).

Na secagem de alimentos, o período de taxa constante só tem relativa importância quando o teor de umidade inicial do sólido é muito alto ou quando o potencial de secagem do ar é muito baixo. Neste período o material está à temperatura de bulbo úmido do ar (CHIRIFE, 1983). As resistências à transferência de calor e massa são ocasionadas somente na corrente de ar, assim a taxa de evaporação de água não muda com o tempo. O fim da taxa constante ocorre quando a migração interna de água para superfície não consegue mais suprir a taxa de evaporação da água livre de superfície. O valor da umidade deste ponto é denominado umidade crítica ( $X_c$ ). Os valores de umidade crítica não são somente característicos de cada material alimentício, mas também depende de outros fatores que controlam a migração (interno/externa) tais como espessura do material e condições do ar ( $v_{ar}$ ,  $T_{BS}$ , %UR) (CHIRIFE, 1983).

**b) Período de Taxa Decrescente de Secagem:** este período compreende o intervalo C-E, sendo geralmente dividido em duas fases. O período de taxa decrescente de secagem se caracteriza por apresentar ou não duas fases bem diferenciadas num determinado tempo. Surgindo uma ou mais quebras, ou mudanças na inclinação, chamadas de transição. Esta transição normalmente não ocorre em muitos processos industriais, os quais se limitam ao período de taxa constante e a primeira fase do período de taxa decrescente (PERRY & CHILTON, 1980). Este período ocorre quando a migração interna de água começa a controlar o processo de secagem, e pode ser constituído de duas etapas. Na primeira fase (intervalo C-D) do período de taxa decrescente da secagem de alimentos sólidos, os principais mecanismos de transporte sugeridos são: escoamento capilar, difusão de líquido e difusão de vapor, podendo acontecer transporte por diversos mecanismos simultaneamente. Na

segunda fase deste período (intervalo D-E), a difusão de vapor é, provavelmente, o mecanismo predominante de transporte de umidade (PINTO & TOBINAGA, 1992). No ponto E da Figura 5, é alcançada a condição de equilíbrio entre a umidade do material e a umidade relativa do ar de secagem.

A secagem envolve o transporte simultâneo de calor e massa entre o material úmido e o agente de secagem, e pode ser controlada por condições internas (difusão) e/ou externas (mecanismos convectivos). Quando as condições externas predominam, o que significa que a resistência de transferência de massa da camada limite do ar é maior que a resistência da migração de umidade interna, a intensidade da secagem dependerá principalmente das condições do agente de secagem e é aproximadamente independente dos parâmetros do material (região de controle da camada limite). O processo de secagem neste caso pode ser representado por um balanço de calor e massa na superfície do sólido. Quando a resistência à transferência de massa no interior do material é maior que a resistência difusional da camada limite do ar, os parâmetros do material úmido influenciam e predominam sobre a taxa de secagem (controle interno). As condições internas e externas serão ambas importantes no controle da secagem quando as resistências de transferências de massa no agente de secagem e material úmido são de mesma ordem, devendo ser considerados simultaneamente parâmetros do material úmido e do agente de secagem (região de controle de camada limite e difusão interna) (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A complexidade dos fenômenos que ocorrem durante a secagem, tem levado pesquisadores a proporem numerosas teorias e modelos empíricos visando à descrição do processo de secagem.

#### **4.8.1 Cinética de secagem**

A cinética de secagem deve ser completamente descrita usando propriedades do meio de secagem e do material, tal como as propriedades de transporte (condutividade térmica, difusividade térmica, difusividade mássica, coeficiente de transferência de calor e de massa). No entanto, a simulação de modelos para descrever a cinética de secagem pode, também, ser usada para projetar ou para o controle e implementação dos sistemas já existentes (KARATHANOS & BELESSIOTIS, 1999).

Diferentes teorias procuram explicar a cinética de secagem de materiais porosos. O principal objetivo é descrever como a umidade é transferida do interior do sólido para evaporar na sua superfície e qual mecanismo de transferência controla o processo de secagem. Os modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para representar a cinética de secagem são dois: os modelos puramente convectivos e os modelos difusivos. A formulação desses modelos, desenvolvida a partir da análise de comportamento de secagem de uma única partícula, geralmente considera todos os parâmetros de transporte constantes, possibilitando uma descrição similar da taxa de secagem (MAYTA *et al.*, 1996).

Na operação de secagem o transporte de massa em um meio sólido é explicado através da 2ª Lei de Fick, expressa em termos do gradiente de umidade. Lewis (1981) foi um dos primeiros autores a interpretar o processo de secagem como um fenômeno difusivo com o controle interno. Sherwood (1939) também assumiu que a difusão interna de líquido predomina nos mecanismos internos de transferência de umidade.

Diversos modelos matemáticos podem ser usados para descrever o processo de secagem e ajudar na otimização e construção de secadores. A maioria destes modelos deriva do modelo difusional da 2ª Lei de Fick para diferentes geometrias.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = De \nabla^2 X \quad (13)$$

A Equação (13) pode ser resolvida para diversas geometrias (plana, cilíndrica e esférica) aplicando as devidas condições de contorno e estas soluções podem ser encontradas em Crank (1975). No caso das condições de contorno:

- o No início do processo, todos os átomos do soluto estão uniformemente distribuídos, mantendo uma concentração " $X_0$ ";
- o Na superfície para  $t > 0$  a concentração é igual à concentração de equilíbrio;
- o O coeficiente de difusão permanece constante.

As soluções analíticas para as três geometrias citadas podem ser obtidas por integração para mostrar a evolução temporal da concentração (Crank, 1975):

– Placa Plana

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{L^2}\right] \quad (14)$$

– Cilindro infinito

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left[-\frac{\mu_n^2 D_{ef} t}{R_p^2}\right] \quad (15)$$

– Esfera

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R_p^2}\right] \quad (16)$$

onde  $D_{ef}$  é o coeficiente de difusão efetivo do líquido ( $m^2/s$ );  $X$  é a umidade média do sólido no instante  $t$ , em base seca ( $kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$ );  $X_0$  é a umidade inicial do sólido, em base seca ( $kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$ );  $X_e$  é a umidade de equilíbrio do sólido, em base seca ( $kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$ );  $L$  é a espessura da camada (m);  $R_p$  é o raio da partícula esférica ou cilíndrica (m);  $\mu_n$  são as raízes.

Na secagem, é importante conhecer o comportamento da difusão das moléculas. O valor do coeficiente de difusão efetiva,  $D_{ef}$ , permite um estudo quantitativo das características de secagem em relação às variáveis experimentais controladas tais como temperatura (CAVALCANTE, 2003).

Uma importante correlação na secagem de alimentos é a correlação exponencial (BALA & WOODS, 1992), esta Lei estabelece que a taxa de secagem é proporcional ao teor de água livre do gênero alimentício na forma:

$$\frac{dX}{dt} = -K (\bar{X} - X_e) \quad (17)$$

onde o fator de proporcionalidade é denominado constante de secagem ( $K$ ). Esta equação é uma expressão análoga à Lei de resfriamento de Newton, se for levado em conta que toda a resistência ao transporte de umidade concentra-se na camada limite,

desconsiderando os efeitos no interior do material; é por isto chamada de modelo semi-empírico. A Equação 17 é normalmente utilizada na forma integrada, como,

$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-K.t) \quad (18)$$

Outras duas importantes modificações da lei exponencial, na forma integrada, a dois parâmetros que apresentam melhores ajustes experimentais são,

$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = C.\exp(-K.t) \quad (19)$$

$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-K.t^n) \quad (20)$$

A Equação 19 é similar à solução do modelo Fickiano para tempos de secagem longos, quando apenas o primeiro termo da solução série for significativo (McCORMICK *et al.*, 1983). Esta correlação é utilizada por muitos pesquisadores da área de secagem para a determinação do parâmetro difusividade efetiva a partir da constante de secagem. A Equação 20 é conhecida como o modelo de Page, sendo esta correlação frequentemente utilizada nos estudos da secagem de produtos agrícolas, em particular para grãos e sementes, por apresentar excelentes resultados (PARTI & DUGMANICS, 1990).

De acordo com a literatura, verifica-se que as equações de secagem puramente empíricas são boas opções para a predição do processo de secagem, dentro das condições operacionais para as quais foram estabelecidas. O problema maior está na determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa e das propriedades físicas dos produtos a serem secos. Para modelar o funcionamento de secadores, os fatores significativos que são considerados nos modelos podem ser classificados em:

- (a) Propriedades físicas dos sólidos: tamanho da partícula, forma, densidade e teor de umidade;
- (b) Condições de operação: fluxo e temperatura de alimentação, temperatura velocidade e umidade do gás de secagem.

É importante observar que os termos utilizados, no momento da realização de uma modelagem, são os fatores que interferem de forma direta ou indireta no processo de secagem.

#### **4.8.2 Secadores de leito fixo**

Diversos tipos de secadores têm sido avaliados com a finalidade de melhor viabilizar a obtenção de um produto de alta qualidade pós-secagem segundo a variedade de materiais existentes. Os secadores de leito fixo são secadores caracterizados por apresentar baixo custo e possuir fácil operação. Nesses secadores, o produto permanece estático durante a secagem e o ar aquecido é forçado a passar pela massa do produto. Eles possuem diversas vantagens por serem de configuração bastante simples, resultando num baixo custo de implantação e são muito versáteis uma vez que podem ser utilizados para a secagem de diferentes produtos alimentícios. Nos secadores de leito fixo, o ar de secagem movimenta-se da camada inferior para a superfície da massa do produto. A troca de umidade que acontece entre o produto e o ar ocorre em uma região denominada zona de secagem, a qual se move da camada inferior para a superfície da massa conforme a secagem, dando origem a um gradiente de umidade, o qual não pode ser elevado por comprometer a qualidade do produto final. O tipo mais simples de secador é o secador de bandeja, que essencialmente, consiste em uma câmara onde o material a ser seco é colocado em bandejas ou tabuleiros (FOUST *et al.*, 1983).

Os fatores que determinam o gradiente de umidade nos secadores de leito fixo são: o fluxo de ar, a espessura da camada e a temperatura de secagem. O gradiente será mais elevado quanto menor for o fluxo de ar e quanto maior for a temperatura de secagem e a espessura da camada do produto. Esses fatores também influenciam o consumo de energia e o tempo de secagem do produto. O meio secante poderá ser o vapor de água, ou gás ou o ar aquecido eletricamente, nos casos usuais. O custo de energia é a parte principal do custo total do processo (FOUST *et al.*, 1983).

#### **4.8.3 Secagem de microalgas**

A operação de secagem é comumente utilizada para prolongar a vida útil de biomassas microbianas, especialmente se a biomassa é o produto final. Neste sentido,

métodos de secagem têm sido extensivamente utilizados para a secagem de biomassas, incluindo *spray dryer*, secador de tambor, liofilizadores e ainda secagem ao sol (MORIST *et al.*, 2001).

Desmorieux & Hernandez (2004) e Hernandez (2006) estudaram o impacto de diferentes métodos de secagem (secagem por congelamento, convectiva, *spray dryer* e infra-vermelho) na qualidade da *Spirulina* seca. Os autores concluíram que houve alteração no aspecto e na cor da microalga.

Desmorieux & Decaen (2006) estudaram a influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem na cinética de secagem da *Spirulina* e a estabilidade através de isotermas de sorção a 25-40 °C.

A liofilização pode ser considerada como um método de secagem de referência para microalgas, devido a ocorrer mínimas alterações em suas propriedades nutricionais, sensoriais e físico-químicas, o produto liofilizado é o que mais se assemelha a biomassa fresca (MORIST *et al.*, 2001).

Naylor *et al.* (1993) descrevem que a secagem por liofilização da microalga *Chlorella vulgares* afeta a composição celular da biomassa, já que a operação pode causar as alterações na composição bioquímica das células.

Secadores industriais vêm sendo utilizados na secagem de microalgas. Sarada *et al.* (1999) relatam que diversas técnicas de secagem são utilizadas na secagem de de ficocianina extraída de *Spirulina*, incluindo *spray dryer* e secadores convectivos, os quais resultam na perda de aproximadamente 50% da ficocianina presente na biomassa.

Oliveira *et al.* (2009) estudaram a secagem convectiva da *Spirulina platensis* em diferentes temperaturas e avaliaram na melhor condição o conteúdo de ficocianina.

## 5 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O trabalho foi desenvolvido em quatro artigos, o primeiro é intitulado **CARACTERÍSTICAS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DA MICROALGA *Spirulina platensis***, onde foram analisados os dados da umidade de equilíbrio para a isoterma de adsorção da microalga *Spirulina* a 10, 20 e 30 °C e de dessorção a 40, 50 e 60 °C, as propriedades termodinâmicas calor isostérico de sorção e a entropia diferencial e a aplicação da teoria da compensação entalpia-entropia nos fenômenos de adsorção e dessorção; o segundo artigo é intitulado **ISOTERMA DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DA MICROALGA *Spirulina platensis***, onde foram analisadas as equações de isoterma de sorção e os modelos empíricos de secagem no ajuste dos dados experimentais da secagem da *Spirulina* na faixa de temperatura de 50-70 °C e também foram analisados o conteúdo protéico e a cor nos produtos desidratados e *in natura*; o terceiro artigo é intitulado **PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA *Spirulina platensis* IN NATURA E DESIDRATADA**, onde foi avaliado o efeito da secagem na extração de lipídios da microalga e a alteração da cor da biomassa *in natura* e desidratada; o quarto artigo é intitulado **OTIMIZAÇÃO DA SECAGEM CONVECTIVA DE *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO DA PERDA DE FICOCIANINA E OXIDAÇÃO LIPÍDICA** onde se estudou a otimização da secagem da microalga através da metodologia de superfície de resposta, considerando como variáveis independentes a temperatura do ar de secagem e a espessura de amostra e como variáveis independentes a perda de ficocianina (%) e o índice de ácido tiobarbitúrico (TBA), na melhor condição de secagem foi analisado o perfil de ácidos graxos e comparo com perfil da biomassa *in natura*.

Os artigos seguiram a formatação de cada revista, respectivamente.

### 5.1 ARTIGO 1

#### CARACTERÍSTICAS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DA MICROALGA *Spirulina platensis*

Artigo publicado na revista *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 01, p.189 - 197, January - March, 2009.

## CARACTERÍSTICAS DA ISOTERMA DE SORÇÃO DA MICROALGA *Spirulina platensis*

### 5.1.1 Resumo

Atualmente, a microalga *Spirulina platensis* tem sido estudada como alimento funcional em muitas aplicações alimentícias, este processo envolve as etapas de secagem e estocagem. Os objetivos deste trabalho foram analisar os dados da umidade de equilíbrio para a isoterma de adsorção da microalga *Spirulina* a 10, 20 e 30°C e de dessorção a 40, 50 e 60°C, utilizando o método gravimétrico estático. Os dados experimentais foram analisados através dos modelos de GAB e BET. O calor isostérico foi determinado pela aplicação da equação de Clausius-Clapeyron para a isoterma de dessorção obtida do modelo que melhor ajustou os dados experimentais. O modelo de GAB apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com  $R^2 \approx 0,99$  e EMR (Erro médio relativo)  $< 10\%$ . Os valores da área da superfície de água calculados pelos modelos de GAB e BET foram muito similares. O calor isostérico e a entropia diferencial da isoterma de dessorção apresentaram comportamento similar, com uma mudança na umidade de equilíbrio de 10%. A teoria da compensação entalpia-entropia foi aplicada nas isotermas indicando que são controladas pela entalpia.

**Palavras – chave:** *Spirulina platensis*, isoterma de equilíbrio, calor de sorção, entalpia diferencial.

### MOISTURE SORPTION CHARACTERISTICS OF MICROALGAE *Spirulina platensis*

#### Abstract

In recent times, the microalgae *Spirulina platensis* has been used as a functional ingredient in several food applications; its process involving drying and storage steps. Moisture equilibrium data for adsorption isotherms of microalgae *Spirulina* were investigated at 10, 20 and 30°C and for desorption, at 40, 50 and 60°C, using the gravimetric static method. The experimental data were analyzed by GAB and BET models. The GAB equation showed the best fitting to the experimental data with  $R^2 \approx 99\%$  and MRE  $< 10\%$ . The water surface area values calculated by GAB and BET models were very similar. The isosteric heats were determined by application of

Clausius-Clapeyron equation to sorption isotherms obtained from the best-fitting equation. The isosteric heat and the entropy of desorption isotherm presented similar behavior, with a sharp change in an equilibrium moisture content of 10%. The enthalpy-entropy compensation theory was applied to the isotherms, indicating that they are enthalpy-controlled.

**Keywords:** *Spirulina platensis*, Equilibrium isotherms, Heat of sorption, Differential entropy.

### 5.1.2 Introdução

As proteínas são componentes essenciais de células e processos biológicos; estão envolvidas em funções reguladoras e no controle de condições intra e extracelulares. A produção de microrganismos fotossintéticos como microalgas e cianobactérias, tem sido amplamente estudada em biotecnologia devido a estes organismos terem um eficiente sistema biológico para a armazenagem de energia solar para a produção de compostos orgânicos (VONSHAK, 1997). As microalgas e cianobactérias têm sido utilizadas como alimento humano e animal em muitas partes do mundo, sendo que a microalga *Spirulina platensis* é a mais estudada. *Spirulina* é comercialmente produzida em muitas empresas ao redor do mundo, e o produto é principalmente vendido como suplemento alimentar e ração animal (BELAY *et al.*, 1993). *Spirulina* apresenta 62% do conteúdo de aminoácido e é a maior fonte mundial de vitamina B<sub>12</sub> e contém um amplo espectro de pigmentos naturais como,  $\beta$ -caroteno e xantofilas. A microalga *Spirulina* possui uma parede celular feita de açúcares complexos e proteínas (ESTRADA *et al.*, 2001). O elevado conteúdo protéico faz desta microalga uma das maiores fontes de proteína, quando comparada à carne, peixe e soja (MELFI *et al.*, 1997).

O parâmetro de controle usado para processos de secagem é o conteúdo de umidade, a compreensão da relação entre atividade de água e conteúdo de umidade é absolutamente necessária para alcançar um ótimo armazenamento e estabilidade do produto (SAMAPUNDO *et al.*, 2007). O conhecimento das isotermas de sorção é importante no projeto e otimização de um equipamento de secagem, para a avaliação da interface ar-alimento em um processo de secagem e também para determinar o limite de secagem a certas condições do ar (SIMAL *et al.*, 2007). As curvas de

isotermas podem ser obtidas de dois modos: adsorção e dessorção. Os processos de dessorção e de adsorção não são reversíveis e apresentam histerese, que é uma distinção entre as curvas de isoterma, que determina se o nível de umidade dentro do produto esta aumentando ou diminuindo. O efeito de temperatura na isoterma de sorção é de grande importância quando os alimentos são expostos à temperatura durante armazenamento e processando, e a mudanças na atividade de água com a temperatura. A temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água, e o equilíbrio dinâmico entre as fases de vapor e de adsorção (AL-MUHTASEB *et al.*, 2004).

Mais de 200 equações tem sido propostas para a modelagem dos dados de equilíbrio, diferindo em seu caráter empírico ou teórico e no número de parâmetros envolvidos (MULET *et al.*, 2002). Os modelos avaliados na literatura para descrever as isotermas de sorção podem ser divididos em várias categorias: modelos cinéticos baseados na monocamada (modelo de BET), modelos cinéticos baseados na multicamada e filme condensado (modelo de GAB), modelos semi-empíricos e empíricos (AL-MUHTASEB *et al.*, 2004).

As propriedades termodinâmicas dos alimentos relacionam a concentração de água no alimento com pressão parcial, que é crucial na análise dos fenômenos de transporte de calor e massa durante a desidratação. Estas propriedades determinam o ponto final para o qual o alimento deve ser desidratado para alcançar um produto estável com ótimo conteúdo de umidade, e a quantia mínima de energia requerida para remover uma determinada quantia de água do alimento (AVIARA & AJIBOLA, 2002). As propriedades também fornecem uma percepção dentro da microestrutura associada à interface água-alimento (RIZVI, 1995).

A teoria da compensação Entalpia-Entropia é utilizada para avaliar fenômenos físicos e químicos como as reações de sorção. A teoria diz que para minimizar as mudanças de energia livre devido a estes fenômenos (mudanças no  $q_s$  ou  $S_d$ ), a compensação surge da natureza da interação entre o soluto e o solvente causando a reação, e que a relação entre entalpia e entropia para uma reação específica é linear (FASINA, 2006).

O uso da *Spirulina platensis* como alimento funcional é uma novidade e há muito poucos dados disponíveis na literatura sobre isotermas de sorção deste

material. Por essa razão, os objetivos deste trabalho foram: (a) determinar as isotermas de adsorção e de dessorção de *Spirulina platensis* a 10, 20 e 30°C (temperatura de estocagem) e a 40, 50 e 60°C (temperaturas de secagem), respectivamente, (b) comparar os modelos de GAB e BET para o ajuste dos dados de isoterma, (c) determinar as seguintes propriedades termodinâmicas: calor isostérico de sorção e a entropia diferencial e (d) avaliar a aplicação da teoria da compensação entalpia-entropia nos fenômenos de adsorção e dessorção.

### 5.1.3 Material e Métodos

#### Matéria-prima

A microalga *Spirulina* LEB-52 foi produzida na Unidade Piloto de Produção de Microalgas do Laboratório de Engenharia Bioquímica da FURG localizada no extremo sul do Brasil. A microalga *Spirulina* LEB-52 foi cultivada em fotobioreatores abertos em condições não controladas (COSTA *et al.*, 2002). Durante o cultivo a microalga foi mantida em meio Zarrouk (ZARROUK, 1966) preparado com água da Lagoa Mangueira e concentração inicial de biomassa foi de 0,15 g.L<sup>-1</sup> (COSTA *et al.*, 2000). As amostras foram coletadas a cada 24h para determinar a concentração de biomassa, através de medidas de densidade ótica utilizando espectrofotômetro a 670 nm (FEMTO, 700 Plus, Brasil). Ao final do cultivo, a biomassa foi filtrada (200 mesh) e prensada. O conteúdo de umidade da *Spirulina in natura* e seca foi determinado segundo as normas analíticas da AOAC (1995).

#### Procedimento experimental

As isotermas de equilíbrio foram determinadas a 10, 20 e 30°C (temperatura de armazenamento) para a adsorção e a 40, 50 e 70°C (temperatura de secagem) para dessorção. Foi utilizado o método estático gravimétrico. Para os experimentos de adsorção foi utilizada a amostra desidratada em secador de leite de jorro segundo procedimentos proposto por Oliveira *et al.* (2008) e para os experimentos de dessorção foi utilizada a biomassa de *Spirulina in natura*. Os experimentos das isotermas foram realizados em potes de vidro com 7 cm de altura e 6 cm de diâmetro, hermeticamente fechados, garantindo uma atmosfera constante. No interior de cada pote havia soluções de ácido sulfúrico em várias concentrações (0,20 - 0,70 kg.kg<sup>-1</sup>),

garantindo a variação da atividade de água de 0,04 a 0,89 (Anexo) de acordo com Perry & Green (1997).

Aproximadamente 3 g de amostra foram pesadas e colocadas em um apoio dentro cada pote de vidro, garantido que não houvesse contato da amostra com a solução ácida. Os potes foram mantidos em uma incubadora, com controle de temperatura durante o tempo necessário para alcançar peso constante. As medidas dos valores de massa eram verificadas a cada dois dias em uma balança eletrônica, com uma precisão de  $\pm 0,001$  g. A condição de equilíbrio foi alcançada quando a diferença entre três medidas sucessivas era  $\leq 0,001$  g, e nesta condição foi realizada a análise de umidade para se determinar o valor da umidade de equilíbrio. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### Procedimento de cálculo

Para o ajuste das isotermas de equilíbrio foram feitas regressões não-lineares, usando o método Quasi-Newton do software Statistica 6.0 *for Windows* (StatSoft Inc.,USA), sendo aplicadas as equações de GAB e BET, possibilitando a obtenção dos valores da umidade de monocamada e parâmetros de ajuste. Os modelos estão apresentados nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$X_e = \frac{X_m * C_G * k * a_w}{(1 - k * a_w)(1 - k * a_w + C_G * k * a_w)} \quad (1)$$

$$X_e = \frac{X_m * C_B * a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + C_B * a_w)} \quad (2)$$

onde  $X_e$  é a umidade de equilíbrio do material ( $\text{kg}_{\text{água}} \cdot \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$ ),  $X_m$  a umidade da monocamada do material ( $\text{kg}_{\text{água}} \cdot \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$ ),  $a_w$  é a atividade de água e  $C_B$ ,  $C_G$  e  $k$  são parâmetros de ajuste.

A constante de BET ( $C_B$ ) é relacionada logarithmicamente para a diferença entre o potencial químico das moléculas de sorbato no estado puro do líquido e na primeira camada de sorção. Por outro lado, a constante de GAB ( $C_G$ ) é relacionada com a diferença desta magnitude entre as camadas superiores e a monocamada, enquanto a

constante  $k$  é relacionada com o estado puro de sorbato líquido e as camadas superiores, e o produto  $(C_G \cdot k)$  representa o equivalente a  $C_B$  de BET. Deve ser mencionado que a terceira constante de GAB,  $k$ , é próxima ou menor que uma unidade, um fato que constitui características definitivas desta isoterma (TIMMERMANN, 1989).

Para a estimativa das constantes dos modelos estudados para a análise dos dados experimentais das isotermas de equilíbrio, foi realizada uma regressão não-linear utilizando o software *Statistica for Windows 6.0* (Statsoft, EUA).

Alguns anos atrás, a conhecida isoterma de BET (Equação 2) foi o modelo mais aplicado para a sorção de água de alimentos, embora tendo sido válido somente para uma faixa limitada de atividade de água ( $a_w$ ) de 0,05-0,40. Atualmente, a equação de isoterma de GAB (Equação 1) tem sido amplamente utilizada para descrever o comportamento de isotermas de alimentos. Tendo um razoável número de parâmetros (três), a equação de GAB tem sido utilizada para representar adequadamente os dados experimentais na faixa de atividade de água ( $a_w$ ) de mais prático interesse para alimentos (0,10-0,90) (TIMMERMANN *et al.*, 2001). O modelo de GAB é considerado o mais versátil modelo de sorção avaliado na literatura e é recomendado pelo Projeto Europeu COST 90 (BIZOT, 1983).

O coeficiente de determinação,  $R^2$ , foi o critério de escolha para o melhor ajuste das equações avaliadas, para definir as isotermas de sorção de *Spirulina platensis*. Além de  $R^2$ , também foi avaliado o erro médio relativo (EMR), Equação 3, para a análise das equações de isoterma (JAMALI *et al.*, 2006).

$$EMR(\%) = \frac{100}{N} \left( \sum_{i=1}^N \frac{|X_{exp} - X_{cal}|}{X_{exp}} \right) \quad (3)$$

onde  $N$  é o número de observações,  $X_{exp}$  e  $X_{cal}$  são os valores de umidade de equilíbrio medidos experimentalmente e calculados, respectivamente.

Para avaliar a umidade de monocamada ( $X_m$ ) foram utilizados os modelos de GAB ( $a_w$  até 0,90) e BET ( $a_w$  até 0,40). Com o conhecimento da umidade de monocamada, foi calculada a área da superfície de sorção segundo a Equação 4 (TOGRUL & ARSLAN, 2007):

$$S_o = M_m \frac{1}{PM_{H_2O}} N_o A_{H_2O} = 3,5 \times 10^3 X_m \quad (4)$$

onde  $S_o$  é a área superficial ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ),  $X_m$  é a unidade de monocamada,  $PM_{H_2O}$  é o peso molecular de água ( $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $N_o$  é o número de Avogadro ( $6 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$ ) e  $A_{H_2O}$  é a área de uma molécula de água ( $10,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ).

O calor de sorção para um específico conteúdo de umidade foi derivado da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 5) (TOLABA *et al.*, 2004).

$$q_s = -R \left[ \frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right]_x \quad (5)$$

onde  $q_s$  é o calor de sorção ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $a_w$  é a atividade de água,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

O calor de sorção ( $q_s$ ) e a entropia diferencial ( $S_d$ ) para cada conteúdo de umidade foram obtidos do ajuste da Equação 6, para os dados de umidade de equilíbrio obtidos da equação que apresentou melhor ajuste (MADAMBA *et al.*, 1996).

$$-\ln a_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (6)$$

De acordo com a teoria da compensação, a relação linear entre entalpia e entropia é dada pela Equação 7.

$$q_s = T_\beta S_d + \Delta G_\beta \quad (7)$$

A temperatura isocinética,  $T_\beta$ , representa a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem com a mesma taxa, e a energia livre a  $T_\beta$ ,  $\Delta G_\beta$ , fornece um critério para avaliar se a sorção de água é um processo espontâneo ( $-\Delta G_\beta$ ) ou não espontâneo ( $+\Delta G_\beta$ ).

Para a validação da teoria da compensação, a temperatura isocinética deve ser comparada com a temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ) (Equação 8). Assim, um padrão de compensação linear somente existe se  $T_{\beta} \neq T_{hm}$  (SIMAL *et al.*, 2007).

$$T_{hm} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n_i} 1/T} \quad (8)$$

onde  $n_i$  é o número total de isotermas. Além disso, se  $T_{\beta} > T_{hm}$  o processo é controlado pela entalpia, enquanto se a condição oposta é observada ( $T_{\beta} < T_{hm}$ ), é considerado que o processo é controlado pela entropia.

#### 5.1.4 Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 apresentam os dados experimentais obtidos da umidade de equilíbrio de *Spirulina* a diferentes temperaturas em função da atividade de água ( $a_w$ ) para a adsorção e dessorção, respectivamente. O conteúdo de umidade das amostras de *Spirulina* para os experimentos de isotermas de dessorção e adsorção foram  $76,7 \pm 0,6$  e  $6,6 \pm 0,2\%$  (base úmida, b.u.), respectivamente.

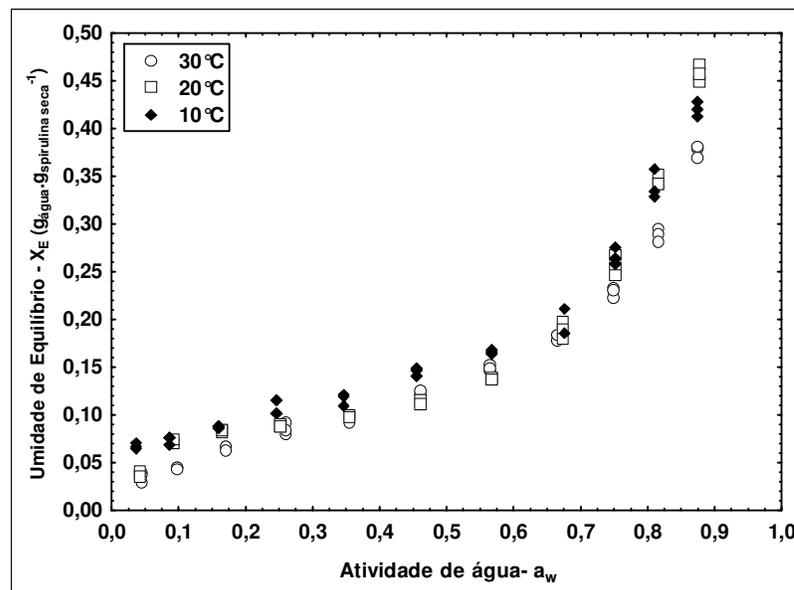


Figura 1 - Isoterma de adsorção de *Spirulina platensis*, valores em triplicata.

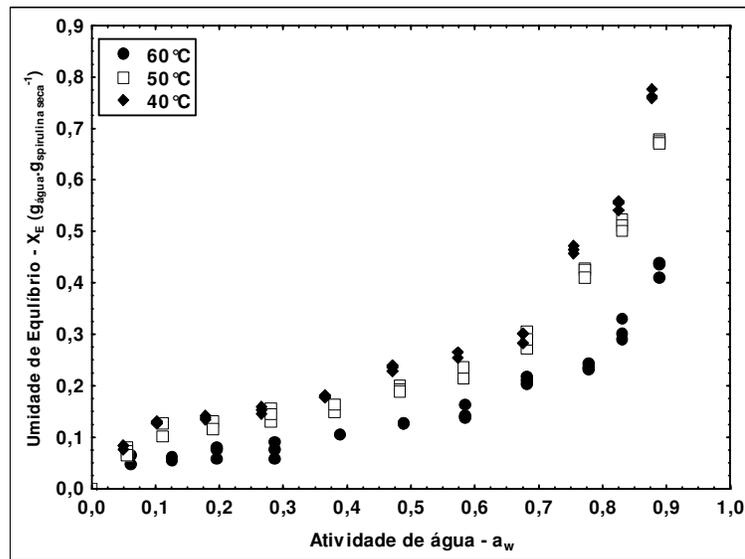


Figura 2 – Isoterma de dessorção de *Spirulina platensis*, valores em triplicata.

As isotermas de adsorção e de dessorção apresentaram forma sigmoideal, também classificada com isoterma “S” (HINZ, 2001). As isotermas de adsorção e dessorção indicam que a umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água a temperatura constante. Estas mudanças na umidade de equilíbrio são devido a inabilidade do alimento em manter a pressão de vapor com a diminuição do conteúdo de umidade. Como a umidade diminui, a umidade no alimento tende a ser mais baixa que a pressão de vapor, agindo como se em solução, mudando com a umidade atmosférica. Estas mudanças na pressão de vapor com a umidade atmosférica no alimento resultam na forma sigmoideal característica de isotermas de sorção (TOGRUL & ARSLAN, 2006). As isotermas de sorção obtidas têm a forma sigmoideal Tipo II, de acordo com a classificação de BET (IGLESIAS & CHIRIFE, 1982).

Houve um aumento no conteúdo de umidade com a diminuição das temperaturas. Com a temperatura varia a excitação das moléculas bem como a distância, e assim a atração entre as moléculas variam (AL-MUHTASEB *et al.*, 2004). Isto causa a sorção de água mudar com a temperatura a determinada atividade de água.

Os modelos de GAB e BET foram ajustados aos dados experimentais nas temperaturas estudadas, para determinar o melhor modelo para a predição da isoterma de sorção do produto estudado. Os resultados obtidos são apresentados nas

Tabelas 1 e 2, para a adsorção e dessorção, respectivamente. As constantes obtidas para cada equação, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (EMR) estão apresentados nestas tabelas.

Tabela 1 – Estimativa dos parâmetros,  $R^2$  e EMR dos modelos para a isoterma de adsorção.

Eq	T (°C)	Constantes <sup>a</sup>			$R^2$	EMR
1	10	$X_m=0,082\pm 0,003$	$C_G=84,74\pm 42,39$	$k=0,92\pm 0,008$	0,986	0,051
	20	$X_m=0,073\pm 0,001$	$C_G=44,71\pm 13,49$	$k=0,97\pm 0,004$	0,993	0,077
	30	$X_m=0,069\pm 0,002$	$C_G=17,24\pm 1,94$	$k=0,92\pm 0,004$	0,998	0,045
2 <sup>b</sup>	10	$X_m=0,080\pm 0,002$	$C_B=89,67\pm 40,69$	...	0,903	0,057
	20	$X_m=0,071\pm 0,002$	$C_B=49,75\pm 15,17$	...	0,883	0,111
	30	$X_m=0,067\pm 0,002$	$C_B=16,26\pm 2,11$	...	0,979	0,067

<sup>a</sup>Valores médios±erro padrão (n=3).

<sup>b</sup>Faixa de  $a_w$  de 0,05-0,40.

Tabela 2 – Estimativa dos parâmetros,  $R^2$  e EMR dos modelos para a isoterma de dessorção.

Eq	T (°C)	Constantes <sup>a</sup>			$R^2$	EMR
1	40	$X_m=0,129\pm 0,003$	$C_G=55,61\pm 23,76$	$k=0,959\pm 0,006$	0,990	0,065
	50	$X_m=0,110\pm 0,002$	$C_G=37,42\pm 10,95$	$k=0,945\pm 0,005$	0,994	0,054
	60	$X_m=0,068\pm 0,002$	$C_G=35,19\pm 20,44$	$k=0,944\pm 0,008$	0,986	0,085
2 <sup>b</sup>	40	$X_m=0,122\pm 0,003$	$C_B=53,82\pm 16,82$	...	0,954	0,058
	50	$X_m=0,103\pm 0,003$	$C_B=88,68\pm 55,36$	...	0,915	0,068
	60	$X_m=0,066\pm 0,003$	$C_B=24,35\pm 11,94$	...	0,890	0,095

<sup>a</sup>Valores médios±erro padrão (n=3).

<sup>b</sup>Faixa de  $a_w$  de 0,05-0,40.

As Tabelas 1 e 2 mostram que o modelo de GAB apresentou os melhores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e menores valores de erro médio relativo (%EMR < 10%). A umidade de monocamada ( $X_m$ ) representa o conteúdo de umidade do material quando a superfície inteira do material é coberta por uma camada de umidade unimolecular e o conteúdo de umidade ótimo para a máxima estabilidade pode ser determinada (Ariahu *et al.*, 2006). As Tabelas 1 e 2 mostram que os valores de umidade de monocamada do modelo GAB foram ligeiramente maiores que os valores obtidos no modelo BET, e o valor de  $X_m$  diminuiu com o aumento da temperatura em

ambos os modelos. Os valores de umidade de monocamada da isoterma de dessorção foram maiores do que os da isoterma de adsorção devido à histerese.

A estrutura física e a área de superfície do sólido representam um importante papel, determinando a ligação de água com as propriedades do alimento. Os valores da área da superfície calculados da Equação 4, utilizando os valores de monocamada obtidos pelos modelos de GAB e BET, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores da área superficial calculados pelos modelos de GAB e BET, para as isotermas de adsorção e dessorção.

Área da superfície ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )			
	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	GAB	BET
Adsorção	10	287,0	280,0
	20	255,5	248,5
	30	241,5	234,5
Dessorção	40	451,5	427,0
	50	385,0	360,5
	60	238,0	231,0

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam que área total da superfície para ligações hidrofílicas em adsorção e dessorção, diminuiu com o aumento da temperatura. A grande área de superfície de muitos biopolímeros é devido à existência de uma estrutura intrínseca que estrutura os micróporos nesses materiais (CALZETTA RESIO *et al.*, 2000). A Tabela 3 mostra que para os modelos de GAB e BET, os valores da área da superfície foram muito similares. Os valores encontrados neste estudo foram na faixa dos valores de Arslan & Togrul (2005) para a dessorção de macarrão a 25-45 $^{\circ}\text{C}$  (373-380  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e Tolaba *et al.* (2004) para a dessorção de grão de quinolina a diferentes temperaturas (200-350  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

As funções termodinâmicas são calculadas de curvas de isoterma de sorção que habilitam a interpretação de resultados experimentais de acordo com a afirmação da teoria (Iglesias *et al.*, 1976). As funções incluem o calor isostérico de sorção e a entropia diferencial. O calor isostérico de sorção ou entalpia ( $q_s$ ) permite a medida das variações de energia que ocorrem quando as moléculas de água misturam com o adsorvente durante o processo de sorção. O calor de adsorção é uma medida da energia liberada durante o processo de sorção, e o calor de dessorção de energia

requerida para quebrar as forças intermoleculares entre de vapor de água e a superfície do adsorvente (RIZVI, 1995). Assim, o calor de sorção é considerado um indicativo que a atração das forças intermoleculares entre os locais de sorção e o vapor de água (WANG & BRENNAN, 1991).

A entropia diferencial ( $S_d$ ) pode ser associada com as forças de ligação e repulsão no sistema e é associado com o arranjo espacial da interface água-adsorvente. Assim, a entropia caracteriza ou define o grau de ordem ou randomização existente no sistema água-adsorvente, e ajuda na interpretação dos processos como dissolução, cristalização e inchamento. A energia livre ( $\Delta G$ ) indica a afinidade do adsorvente com a água, e seu sinal fornece um critério sobre se sorção de água é um processo espontâneo ( $-\Delta G$ ) ou não espontâneo ( $+\Delta G$ ) (McMINN *et al.*, 2005).

Os calores isostéricos de adsorção e dessorção de água para cada conteúdo de umidade foram determinados aplicando a Equação 6, para os dados calculados utilizando a equação de GAB. A variação do calor de adsorção e de dessorção,  $q_s$ , de *Spirulina* com o conteúdo de umidade são apresentados na Figura 3.

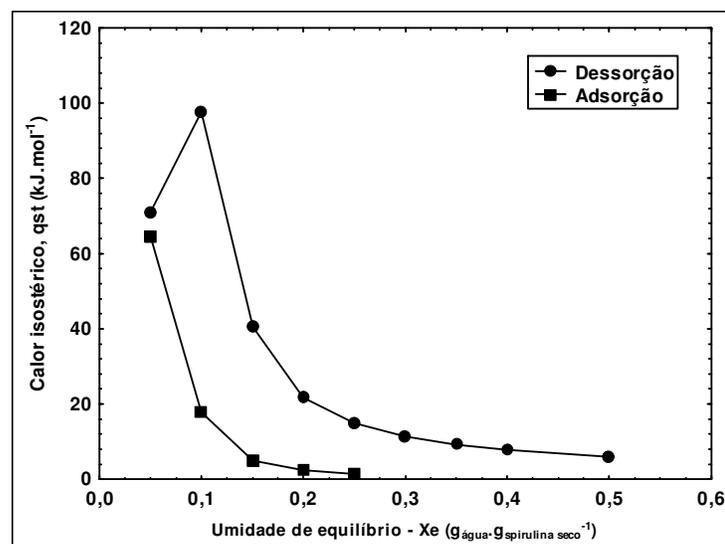


Figura 3 – Calor isostérico de sorção em função do conteúdo de umidade.

O calor isostérico de dessorção aumenta até o máximo e então diminui com o aumento no conteúdo de umidade. O valor máximo de calor isostérico de dessorção foi obtido no conteúdo de umidade de 10% (base seca, b.s.). O valor máximo de

entalpia indica a forte cobertura dos sítios de ligação e a maior interação água-sólido, cobrindo os locais menos favoráveis e formação de multicamadas, resultando então, como mostrado na Figura 3, na diminuição da entalpia com o aumento do conteúdo de umidade. O calor isostérico de adsorção diminui com o aumento no conteúdo de umidade e tende a ficar assintótico com o conteúdo de umidade se aproximando de 15% (b.s.). Isto confirma o fato de que os altos níveis de umidade diminuem a força das ligações de água. Os diferentes grupos polares na água ligam polímeros em alimentos e as mudanças nas dimensões e geometria dos polímeros durante a sorção são responsáveis por aumentar a atividade nos sítios de sorção (McLAUGHLIN & MAGEE, 1998).

A Figura 4 apresenta a entropia de sorção obtida pelo ajuste da Equação 6 com o conteúdo de umidade.

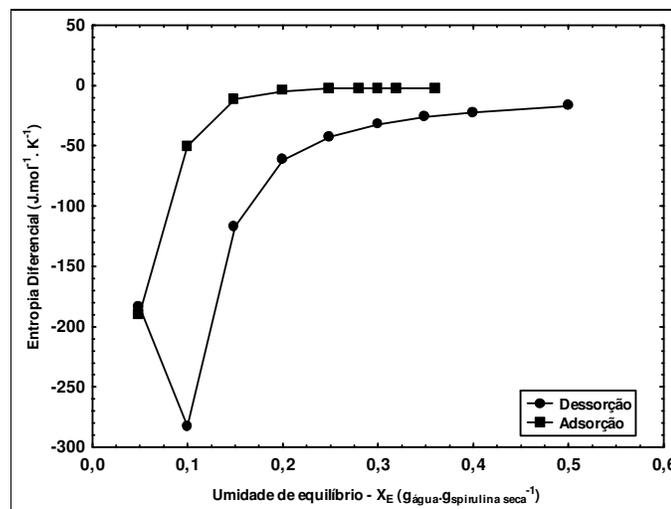


Figura 4 – Entropia diferencial de adsorção e dessorção em função do conteúdo de umidade.

A entropia de dessorção diminuiu para o mínimo e assim aumentou com o aumento de umidade (Figura 4). A entropia de adsorção aumentou com o aumento de umidade para o máximo valor e não se modificou depois disso. O aumento de entropia em baixa faixa de atividade de água para a adsorção foi atribuído pela interação lateral no filme adsorvente causada por efeito restrito (perda de liberdade rotacional) das moléculas de água saturadas adsorvidas nos locais disponíveis. A entropia de sorção é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um específico nível de

energia. Os valores de entropia foram em magnitude negativa para toda a faixa de conteúdo de umidade. Iglesias *et al.* (1976) atribuíram valores negativos de entropia para a existência de adsorção química e/ou modificações do adsorvente. Rizvi (1986) atribuiu isso aos grupos mais polares que ligam a água mais fortemente.

A curva de  $q_s$  em função da  $S_d$  para *Spirulina* é apresentada na Figura 5. A relação linear apresentou coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,999. Deste modo, os resultados confirmam a teoria da compensação.

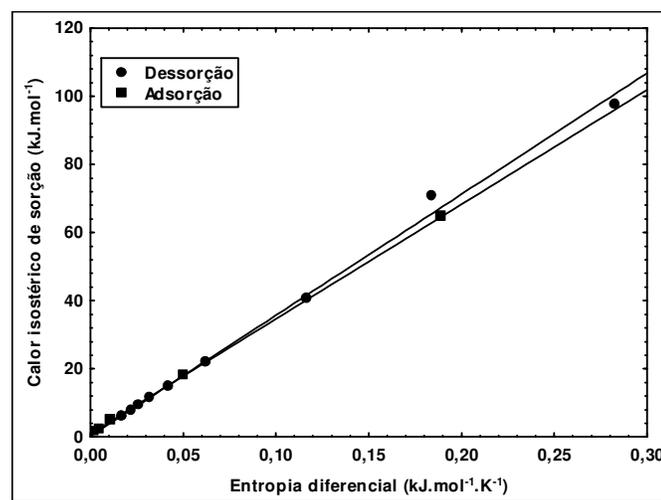


Figura 5 – Calor isostérico de sorção em função da entropia diferencial para a adsorção e dessorção.

A temperatura isocinética ( $T_\beta$ ) e energia livre ( $\Delta G$ ) (Equação 7), determinada pela regressão na Figura 5, para a adsorção e dessorção, foram de 336,8 K e 0,906 kJ.mol<sup>-1</sup> e 355,3 K e 0,166 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. As temperaturas médias harmônicas ( $T_{hm}$ ) calculadas (Equação 8) foram de 292,8 K para a adsorção, e de 322,8 K para a dessorção, valores diferentes de temperatura isocinética, confirmando a conveniência da teoria isocinética para a sorção de água da microalga *Spirulina*. Além disso,  $T_\beta > T_{hm}$  indicando que a entalpia controla o processo de sorção.

### 5.1.5 Conclusão

Para as isotermas de adsorção e dessorção da microalga *Spirulina platensis*, o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido com o modelo de GAB para as temperaturas e faixas de atividade de água estudadas ( $R^2 \approx 99\%$  e  $EMR < 10\%$ ).

A umidade de monocamada ( $X_m$ ) e a área superficial, calculada a partir de  $X_m$ , diminuíram com o aumento da temperatura. Os valores da área de superfície de água calculados pelos modelos de GAB e BET foram similares.

O calor de sorção diminui com o aumento do conteúdo de umidade e aproximou-se do calor latente da água pura. As entropias aumentaram com o aumento do conteúdo de umidade. O calor de sorção e a entropia da isoterma de dessorção apresentaram comportamento similar, com uma mudança brusca no conteúdo de umidade de equilíbrio de 10% (b.s.). A teoria da compensação entalpia-entropia pode ser aplicada com sucesso para o comportamento da umidade de adsorção e de dessorção da *Spirulina*, indicando que o processo é controlado pela entalpia.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à CAPES e à FAPERGS pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

### 5.1.6 Referências Bibliográficas

Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. Magee T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, 61, 297–307, 2004.

AOAC – **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**, 16th ed., v.1. Published by AOAC International, Arlington/USA, 1995.

Arslan, N., Togrul, H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in chamber under controlled humidity and thermodynamics approach. **Journal of Food Engineering**, 69, 133–145, 2005.

Aviara, N.A., Ajibola, O.O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, 55, 107–113, 2002.

Ariahu, C.C., Kaze, S.A., Achem, C.D. Moisture sorption characteristics of tropical fresh water crayfish (*Procambarus clarkii*). **Journal of Food Engineering**, 75, 355–363, 2006.

Belay, A., Ota, Y., Miyakawa, K., Shimamatsu, H. Current knowledge on potential health benefits of *Spirulina*. **Journal Applied Phycology**, 5, 235–240, 1993.

Bizot, H. **Using the GAB model to construct sorption isotherms**. In: Jowitt *et al.* (ed), Physical properties of foods. p.43. New York, USA: Applied Science, 1983.

Calzetta Resio, A.N., Tolaba, M.P., Suarez C. Some physical and thermal characteristics of amaranth starch. **Food Science Technology International**, 6, 371–377, 2000.

Costa, J.A.V., Linde, G.A., Atala, D.I.P., Mibileli G.M., Krüger, R.T. Modelling of growth conditions for cyanobacterium *Spirulina platensis* in microcosms. **World Journal Microbiology Biotechnology**, 16, 15–18, 2000.

Costa, J.A.V., Colla, L.M., Duarte P.F., Kabke K., Weber A. Modelling of *Spirulina platensis* growth in fresh water using response surface methodology. **World Journal Microbiology Biotechnology**, 18, 603–607, (2002).

Estrada, J.E.P., Bermejo Bescòs, P., Villar Del Fresno, A.M., Antioxidant activity of different fractions of *Spirulina platensis* protean extract. **IL Farmaco**, 56, 497–500, 2001.

Fasina, O.O. Thermodynamic properties of sweetpotato. **Journal of Food Engineering**, 75(2), 149–155, 2006.

Hinz, C., Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, 99, 225, 2001.

Iglesias, H.A., J., **Handbook of food isotherms**, p. 170. New York, USA: Academic Press, 1982.

Iglesias, H.A., Chirife, J., Viollaz, P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. **Journal Food Technology**, 11, 91–101, 1976.

Jamali, A., Kouhila, M., Ait Mohamed, L., Jaouhari, J.T., Idlimam, A., Abdenouri, N. Sorption isotherms of *Chenopodium ambrosioides* leaves at three temperatures. **Journal of Food Engineering**, 72, 77–84, 2006.

Madamba, P.S., Driscoll, R.H., Buckle K.A. Enthalpy–entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, 28(1), 109–119, 1996.

Mclaughlin, C.P., Magee, T.R.A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, 35, 267–274, 1998.

McMinn, W.A.M., AL-MUHTASEB, A.H., MAGEE, T.R.A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, 38, 505–510, 2005.

Melfi, D., Balestreri, E., Felicioli, R., Fiorentini, R., Tomaselli, L. Structural and functional characteristics of ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase from *Spirulina platensis*. **Lebensm.-Wiss. Technology**, 30(6), 616–619, 1997.

Mulet, A., Garcia-Pascual, P., Sanjúan, N., Garcia-Reverter, J. Equilibrium isotherms and isosteric heat of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, 53, 75–81, 2002.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A, Pinto L.A.A. Phycocyanin content of *Spirulina platensis* dried in spouted bed and thin layer. **Journal of Food Process Engineering**, 31, 34–50, 2008.

Perry, R.H., Green, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th edition. McGraw-Hill, New York, 1997.

Rizvi, S.S.H. **Thermodynamics of foods in dehydration**. In: Rao, M.A. & Rizvi, S.S.H (Eds), *Engineering Properties of Food*, p. 133, Marcel Dekker Inc, New York., 1986.

Rizvi, S.S.H. **Thermodynamic properties of food in dehydration**. In: Rao, M.A. & Rizvi, S.S.H (Eds), *Engineering Properties of Food*, p. 223. Marcel Dekker Inc, New York, 1995.

Samapundo, S., Devlieghere, F., Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y. and Debevere, J.M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, 79(1), 168–175, (2007).

Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, A., Rosselló, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, 80(4), 1293–1301, 2007.

Timmermann E. O. A BET-like three sorption stage isotherm. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, 85, 1631–1638, 1989.

Timmermann, E.O., Chirife, J., Iglesias, H.A., Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, 48(1), 19–31, 2001.

Togrul, H. and Arslan, N. Moisture sorption behaviour and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. **Biosystems Engineering**, 95(2), 181–195, 2006.

Togrul, H., Arslan, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal Stored Products Research**, 43(3), 252–264, 2007.

Tolaba, M.P., Peltzer, M., Enriquez, N., Pollio, M.L. Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal Food Engineering**, 61(3), 365–371, 2004.

Vonshak, A. ***Spirulina platensis (Arthrospira): Physiology, cell biology and biotechnology***. Taylor & Francis, London., 1997.

Wang, N., Brennan, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, 14(4), 269–287, 1991.

Zarrouk, C. **Contribution a L'étude D'une Cyanophycée. Influence de Dives Facteurs Physiques et Chimiques sur la Croissance et Photosynthese de *Spirulina maxima* geitler.** 1966. Ph.D thesis University of Paris.

## 5.2 ARTIGO 2

### ISOTERMA DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DA MICROALGA *Spirulina platensis*

Artigo aceito para publicação na revista International Journal of Food Science and Technology.

## ISOTERMA DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DA MICROALGA *Spirulina platensis*

### 5.2.1 Resumo

No presente estudo foram estudadas as características da microalga *Spirulina platensis* através das isotermas de sorção, cinética de secagem e análise de cor, da biomassa seca em camada delgada. Os parâmetros da isoterma de sorção foram determinados através das equações de GAB, Henderson, Oswin, Halsey e BET. Os dados experimentais foram obtidos através do método gravimétrico. Os ensaios de secagem foram realizados nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C e com velocidade do ar igual a 1,5 m/s. Os dados experimentais foram analisados através dos modelos de Lewis, Henderson e Pabis, Henderson, Page e Overhults. As características da *Spirulina* foram avaliadas através do conteúdo de proteína e cor. O modelo de GAB apresentou melhor ajuste para os dados experimentais ( $R^2 > 0,99$  e  $EMR < 0,10$ ). Todos os modelos de secagem apresentaram bom ajuste dos dados experimentais ( $R^2 > 0,97$  e  $EMR > 0,10$ ), porém o modelo de Henderson e Pabis foi escolhido por apresentar maior significado físico para estimar o valor de difusividade efetiva de umidade (Def), sendo os valores encontrados na faixa de  $5,54 - 6,60 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , para as temperaturas de 50 e 60 °C, respectivamente, e de  $1,58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  para a temperatura de 70 °C. Com os valores experimentais de Def nas diferentes temperaturas estudadas, calculou-se a energia de ativação, sendo o valor encontrado de 47,9 kJ/mol. Foi observado que os valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e ângulo de Hue apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre o produto seco e a biomassa *in natura*.

**Palavras – chave:** Secagem, difusividade, modelos matemáticos, *Spirulina platensis*, proteína, cor.

## SORPTION ISOTHERM AND DRYING KINETICS OF MICROALGAE *Spirulina platensis*

### Abstract

The characteristics of *Spirulina platensis* in a hot air dryer were studied. Isotherm equation parameters (GAB, Henderson-Thompson, Oswin, Halsey and BET) were determined utilizing experimental data obtained by the gravimetric method. Drying experiments were carried out at 50, 60 and 70°C and 1.5 m/s air velocity. The experimental drying data were analyzed by the Lewis, Henderson-Pabis, Henderson, Page and Overhults models. In order to evaluate *Spirulina* characteristics, protein contents and colour were determined. The GAB equation presented the best fit ( $R^2 > 0.99$  and  $RMSE < 0.10$ ) to isotherm data. All drying models presented a good adjustment ( $R^2 > 0.97$  and  $RMSE < 0.05$ ); however, the Henderson-Pabis model was chosen due to the physical importance in the interpretation of  $Deff$  estimates, with encountered values ranging from  $5.54-6.60 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, respectively at 50 and 60°C and  $1.58 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s for 70°C. The activation energy, 47.9 kJ/mol, was calculated by the Arrhenius relationship. Significant difference ( $p < 0.05$ ) were found for  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  and the hue angle values between the dried products and fresh biomass.

**Keywords:** Drying; Diffusivity; Mathematical Model; *Spirulina platensis*; Protein; Colour.

### 5.2.2 Introdução

*Spirulina platensis* é uma microalga azul-esverdeada, que tem sido utilizada como alimento saudável desde os tempos passados por seu alto conteúdo de proteína e compostos nutricionais, como por exemplo, os ácidos graxos poliinsaturados que são raros em plantas e fontes de origem animal. Houve um crescimento mundial na demanda de produtos naturais que podem ser obtidos a partir da microalga *Spirulina* baseado nas melhorias no valor nutricional do produto (MOSULISHVILI *et al.*, 2002). Após o cultivo, a biomassa de *Spirulina* deve ser submetida a uma operação de preservação para evitar fermentação e o ataque de bactérias. Entretanto, a preservação de microalgas é um processo difícil, devido ao pequeno tamanho das

células (3-30  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e, além disso, as culturas são diluídas (menos que 0,5  $\text{kg m}^{-3}$  de biomassa seca nas culturas comerciais).

A secagem é uma técnica de preservação que favorece o processamento e o consumo da microalga *Spirulina*, essa operação é comumente utilizada para prolongar a vida útil de biomassas microbianas (HERRAUD *et al.*, 2006). Devido ao seu elevado conteúdo protéico a microalga *Spirulina* é geralmente seca em *spray dryer* em grande processadores de alimentos no Japão, Estados Unidos e China, pequenos produtores utilizam secadores convectivos após extrusão da biomassa (DESMORIEUX & DECAEN, 2006). Existem alguns estudos na literatura relacionados a secagem de microalgas (LOPES *et al.*, 2007; DESMORIEUX & DECAEN, 2006; PRAKASH *et al.*, 1997) porém não existem trabalhos publicados com informações sobre a modelagem da secagem de *Spirulina*.

A indústria tem um grande interesse na determinação das isotermas de sorção, devido ao fato delas fornecerem dados considerando a vida útil e estabilidade do produto. Além disso, as isotermas são utilizadas na secagem para determinar o conteúdo final de umidade. As isotermas também fornecem informações importantes em outras etapas do processo, como embalagem e estocagem. Numerosos modelos matemáticos são avaliados na literatura para descrever o comportamento de isotermas de sorção de alimentos (KAYMAK & GEDIK, 2004).

A secagem de materiais úmidos é uma operação que envolve transferências simultâneas de calor e massa (YLBAS *et al.*, 2003). Tem sido aceito que o fenômeno da secagem de produtos biológicos é controlado pelo mecanismo de difusão de líquido e/ou vapor durante o período de taxa decrescente. Os modelos de secagem em camada delgada que descrevem o fenômeno da secagem de produtos de origem agrícola são classificados em três categorias: teórico, semi-teórico e empírico (Panchariya *et al.*, 2002). O teórico considera a resistência interna para a transferência de umidade, enquanto que, o semi-teórico e empírico consideram somente a resistência externa para a transferência de umidade entre produto e o ar (HENDERSON, 1974). Para projetar e controlar um secador, e também definir condições otimizadas de secagem é necessário modelar o processo de secagem em termos de relações matemáticas (AKPINAR & BICER, 2005).

Os modelos semi-teóricos são geralmente derivados da simplificação geral da Lei de Fick ou modificações dos modelos simplificados e dentro da validação a temperatura, umidade relativa, velocidade do ar e conteúdo de umidade na faixa que eles foram desenvolvidos (FORTES & OKOS, 1981). Os modelos empíricos são derivados da relação direta entre o conteúdo de umidade e o tempo de secagem. Esses modelos negligenciam os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não tem significado físico. Portanto, eles não podem fornecer um ponto preciso do importante processo que ocorre durante a secagem, apesar do fato que eles podem descrever as curvas de secagem para as condições experimentais (KEEY, 1972).

O objetivo do presente estudo foi analisar as equações de isoterma de sorção e os modelos empíricos de secagem em camada delgada no ajuste dos dados experimentais da secagem da microalga *Spirulina platensis*, na faixa de temperatura de 50-70°C. A cor foi analisada nos produtos desidratados e *in natura*.

### 5.2.3 Material e Métodos

#### Matéria-prima

A microalga *Spirulina* foi cultivada em condições não controladas, em fotobiorreatores abertos de 450 L na planta-piloto localizada do Laboratório de Engenharia Bioquímica – FURG (COSTA *et al.*, 2001). Durante o cultivo a água foi suplementada com meio Zarrouk 20% (ZARROUK, 1966) contendo (g L<sup>-1</sup>): NaHCO<sub>3</sub>, 16,8; NaNO<sub>3</sub>, 2,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,5; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,0; NaCl, 1,0; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,2; CaCl<sub>2</sub>, 0,04; FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,01; EDTA, 0,08 e micronutrientes. A concentração inicial de biomassa foi 0,15 g L<sup>-1</sup>. As amostras foram coletadas a cada 24h para determinar a concentração de biomassa por densidade ótica medida em espectrofotômetro (Quimis modelo Q108-DRM, São Paulo, Brasil) a 670 nm. No final do cultivo, a biomassa foi recolhida em peneira (Tyler #200) e em seguida prensada.

#### Isotermas de sorção

As isotermas de equilíbrio foram determinadas a 50, 60 e 70°C. Foi utilizado o método estático gravimétrico segundo Moraes *et al.* (2008). Para os experimentos de

isoterma de sorção foi utilizada a biomassa de *Spirulina in natura*. Os experimentos das isotermas foram realizados em potes de vidro com 7 cm de altura e 6 cm de diâmetro, hermeticamente fechados, garantindo uma atmosfera constante. No interior de cada pote havia soluções de ácido sulfúrico em várias concentrações (0,20 - 0,70 kg kg<sup>-1</sup>), garantindo a variação da atividade de água de 0,04 a 0,89 de acordo com Perry & Green (1997). Aproximadamente 3 g de amostra foram pesadas e colocadas em um apoio dentro cada pote de vidro, garantido que não houvesse contato da amostra com a solução ácida. Os potes foram mantidos em uma incubadora, com controle de temperatura durante o tempo necessário para alcançar peso constante. As medidas dos valores de massa eram verificadas a cada dois dias em uma balança eletrônica (Kern modelo 430-21, Alemanha) com uma precisão de ±0,001 g. A condição de equilíbrio foi alcançada quando a diferença entre três medidas sucessivas era ≤ 0,001 g, e nesta condição foi realizada a análise de umidade para se determinar o valor da umidade de equilíbrio. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Através dos valores de umidade de equilíbrio do material e da atividade de água, foram obtidas nas três temperaturas de estudo as curvas de isoterma de sorção. As equações de isoterma utilizadas foram: GAB (Equação 1), Henderson-Thompson (Equação 2), Oswin (Equação 3), Halsey (Equação 4) e BET (Equação 5), respectivamente.

$$X_e = \frac{X_m \cdot k_1 \cdot a_w}{(1 - b_1 \cdot a_w)(1 - b_1 \cdot a_w + k_1 \cdot b_1 \cdot a_w)} \quad (1)$$

$$X_e = \frac{\ln(1 - a_w)^{1/b_2}}{-K_2} \quad (2)$$

$$X_e = k_3 \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{b_3} \quad (3)$$

$$X_e = \left( \frac{-k_4}{\ln a_w} \right)^{1/b_4} \quad (4)$$

$$X_e = \frac{X_m \cdot k_5 \cdot a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + k_5 \cdot a_w)} \quad (5)$$

onde  $X_e$  é a umidade de equilíbrio ( $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$ ),  $X_m$  é a umidade de monocamada ( $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$ ),  $a_w$  é a atividade de água,  $k_i$  e  $a_i$  são parâmetros de ajuste.

### Secagem

Os experimentos de secagem de *Spirulina platensis* foram realizados em camada delgada, utilizando um secador de bandejas utilizando escoamento perpendicular do ar de secagem segundo Oliveira *et al.* (2009). As bandejas perfuradas possuíam forma retangular nas seguintes dimensões: 0,19 m de largura, 0,25 m de comprimento e 0,03 m de espessura. As amostras *in natura* foram colocadas nas bandejas, pesadas e inseridas no secador. As temperaturas de secagem foram de 50, 60 e 70 °C, medidas com termopares de cobre-constantan acoplados a um milivoltímetro (Contemp modelo CSC 99, Brasil) com precisão de 1 °C. As temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido foram medidas na saída do secador a fim de verificar as condições constantes do ar no secador. A umidade relativa foi determinada com termohigrômetro (Cole Parmer modelo 331-00, EUA) com precisão de 0,1%. A velocidade do ar foi de 1,5 m/s medida com anemômetro digital (Windmesser modelo MIT, Alemanha). A massa das amostras foi verificada através de balança digital (Marte modelo AS 2000C, Brasil) com precisão de  $\pm 0,01$  g. A massa e a temperatura das amostras foram coletados a cada 5 min até o fim da secagem. Em cada experimento de secagem foram utilizados 190 g de biomassa úmida. As amostras foram secas até atingir a umidade comercial (em torno de  $\pm 0,10 \text{ kg kg}^{-1}$ , base úmida). Os experimentos foram realizados em réplica para maior confiabilidade dos resultados.

As Equações de 6-10 apresentam os modelos semi-teóricos de secagem em camada delgada. Estes modelos têm sido utilizados para modelar a secagem em camada delgada de vários produtos de origem agrícola. Os modelos estudados foram estudados foram: Lewis (Equação 6), Henderson e Pabis (Equação 7), Henderson (Equação 8), Page (Equação 9) e Overhults (Equação 10), respectivamente.

$$Y = \exp(-Kt) \quad (6)$$

$$Y = A_1 \cdot \exp(-Kt) \quad (7)$$

$$Y = A_2 \cdot \exp(-K_0 t) + A_3 \cdot \exp(-K_1 t) \quad (8)$$

$$Y = \exp[-(Kt^n)] \quad (9)$$

$$Y = \exp[-(Kt)^n] \quad (10)$$

onde Y é o adimensional de água livre  $[(X-X_e)/(X_0-X_e)]$ , K é a constante de secagem ( $\text{min}^{-1}$ ), t é o tempo (min),  $A_i$  e  $n_i$  são parâmetros de ajuste.

A segunda Lei de Fick pode descrever o transporte de água durante a secagem de alimentos, considerando valores constantes de difusividade efetiva durante todo o processo de secagem, geometria plana infinita e distribuição uniforme de secagem. A solução geral para o modelo difusivo é apresentada na Equação 11 (CRANK, 1975).

$$Y = \frac{(X - X_e)}{(X_0 - X_e)} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \text{Def} \cdot t}{Lm^2}\right) \quad (11)$$

onde X,  $X_0$  e  $X_e$  são as umidades média, inicial e de equilíbrio, respectivamente (base seca, b.s.). A taxa de umidade (Y) é o adimensional de água livre definido como a relação entre água livre a ser removida a qualquer tempo e a água livre total inicialmente disponível; n é o integrador positivo; Def é a difusividade efetiva de umidade ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e Lm é a espessura média (m). Devido ao encolhimento ocorrido no material durante a operação de secagem, foi utilizada a espessura média calculada a partir das espessuras inicial e final da amostra.

O primeiro termo da Equação 11 é similar ao modelo de Henderson e Pabis (Equação 7). A constante de secagem (K) pode ser relacionada com a difusividade efetiva de acordo com a Equação 12.

$$K = \frac{\pi^2 Def}{L_m^2} \quad (12)$$

O efeito da temperatura na difusividade é geralmente descrito utilizando a relação de Arrhenius (Equação 13), a fim de se obter uma melhor concordância entre a curva predita e os dados experimentais (KEEY, 1972).

$$Def = D_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (13)$$

onde  $D_0$  é o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ( $m^2/s$ ),  $Ea$  é a energia de ativação (kJ/mol),  $R$  é a constante de universal dos gases (kJ/mol.K) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). A energia de ativação ( $Ea$ ) é calculada a partir da equação de Arrhenius, baseada na declividade da linha reta na difusividade efetiva em função da respectiva temperatura absoluta.

### **Características do produto**

O conteúdo de umidade foi analisado antes e depois da secagem utilizando as normas analíticas da AOAC (1995).

A cor da microalga *in natura* e seca foi medida antes e após a secagem utilizando Colorímetro (Minolta CR-300, Osaka, Japão), a partir de um diagrama tridimensional de cores ( $L^*-a^*-b^*$ ), onde  $L$  indica luminosidade,  $a^*$  indica cromaticidade tendendo do verde (-) até vermelho (+) e  $b^*$  indica a cromaticidade que varia do azul (-) até amarelo (+). Os valores numéricos de  $a^*$  e  $b^*$  foram convertidos no ângulo Hue ( $\alpha$ ), conforme Equação 14. O ângulo Hue é o valor em graus correspondente ao diagrama tridimensional de cores:  $0^\circ$  (vermelho),  $90^\circ$  (amarelo),  $180^\circ$  (verde) e  $270^\circ$  (azul).

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (14)$$

### **Análise estatística**

Para a análise dos dados de isoterma e da secagem de *Spirulina*, foi realizada uma regressão não-linear utilizando o software *Statistica for Windows 6.0* (StatSoft Inc., Tulsa, Okla, EUA).

O coeficiente de determinação,  $R^2$ , foi o critério de escolha para o melhor ajuste das equações avaliadas, para definir as isotermas de sorção e dos modelos de secagem da *Spirulina platensis*. Além de  $R^2$ , também foi avaliado pela raiz do erro quadrado médio (REQM), Equação 15, para a análise das isotermas e modelos.

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{pre}^i - X_{exp}^i)^2} \quad (15)$$

onde  $X_{exp}$  é a taxa de umidade experimental,  $X_{pre}$  é a taxa de umidade predita e  $N$  é o número de observações.

Os resultados das mudanças na cor foram analisados através do teste de Tukey HSD a 95% de significância, utilizando-se o programa *Statistica 6.0* (StatSoft Inc., Tulsa, Okla, USA). Médias seguidas de diferentes letras indicam diferença significativa ao nível de 95% ( $p \leq 0,05$ ).

#### **5.2.4 Resultados e discussão**

Para o ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção, foi utilizada uma regressão não-linear através dos modelos de GAB, Henderson-Thompson, Oswin, Halsey e BET. Os resultados dos ajustes experimentais nas diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de ajuste para as isotermas de sorção.

Equação	Temperatura (°C)	Parâmetros			R <sup>2</sup>	REQM
GAB	50	X <sub>m</sub> =0,110	k <sub>1</sub> =37,41	b <sub>1</sub> =0,945	0,994	0,043
	60	X <sub>m</sub> =0,067	k <sub>1</sub> =35,19	b <sub>1</sub> =0,944	0,996	0,0085
	70	X <sub>m</sub> =0,059	k <sub>1</sub> =6,00	b <sub>1</sub> =0,960	0,991	0,098
Henderson- Thompson	50	--	k <sub>2</sub> =3,55	b <sub>2</sub> =1,050	0,951	0,075
	60	--	k <sub>2</sub> =5,99	b <sub>2</sub> =1,067	0,954	0,025
	70	--	k <sub>2</sub> =5,11	b <sub>2</sub> =0,853	0,974	0,142
Oswin	50	--	k <sub>3</sub> =0,211	b <sub>3</sub> =0,554	0,986	0,057
	60	--	k <sub>3</sub> =0,128	b <sub>3</sub> =0,560	0,985	0,014
	70	--	k <sub>3</sub> =0,099	b <sub>3</sub> =0,656	0,988	0,119
Halsey	50	--	k <sub>4</sub> =0,067	b <sub>4</sub> =1,477	0,992	0,044
	60	--	k <sub>4</sub> =0,033	b <sub>4</sub> =1,471	0,987	0,007
	70	--	k <sub>4</sub> =0,038	b <sub>4</sub> =1,256	0,986	0,107
BET	50	X <sub>m</sub> =0,103	k <sub>5</sub> =38,68	-	0,960	0,066
	60	X <sub>m</sub> =0,066	k <sub>5</sub> =24,35	-	0,890	0,059
	70	X <sub>m</sub> =0,055	k <sub>5</sub> =6,77	-	0,925	0,146

Analisando a Tabela 1, verifica-se que o modelo de GAB apresentou melhor ajuste dos dados experimentais, com elevados coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,98$ ) para todas as temperaturas e baixo valor de erro ( $REQM < 0,10$ ). Na Figura 1 é apresentado o ajuste do modelo GAB (Equação 1) nas três temperaturas estudadas.

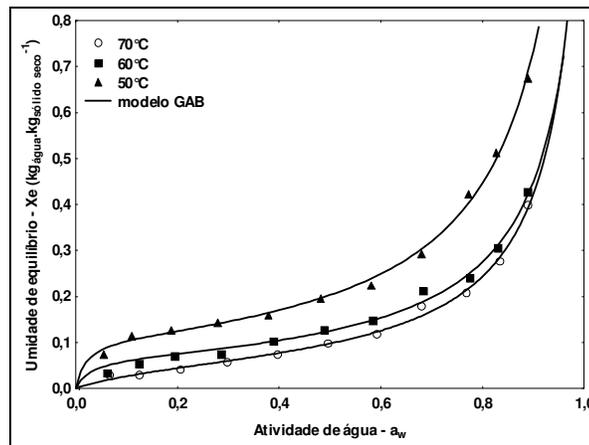


Figura 1 – Ajuste do modelo de GAB nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

Verifica-se na Figura 1 que as isotermas apresentaram forma sigmoideal, típico de isotermas de alimentos (McMINN *et al.*, 2005). A diminuição da umidade de equilíbrio, à mesma umidade relativa, com o aumento da temperatura, é esperada devido ao aumento da pressão de vapor da água. A extensão do aumento depende da natureza ou da composição do alimento (RIZVI, 1995). Observa-se nesta figura que, no caso da *Spirulina*, este comportamento foi mais pronunciado devido aos danos físicos e químicos ocorridos durante a secagem. O mesmo foi observado por Oliveira *et al.* (2009) na avaliação das isotermas de sorção de *Spirulina platensis*.

Os parâmetros apresentados na Tabela 1 juntamente com os dados de umidade relativa, foram substituídos na Equação 1 para calcular a umidade de equilíbrio ( $X_e$ ). Os valores encontrados foram de 0,09, 0,06 e 0,025 kg kg<sup>-1</sup> (base seca, b.s.) para as temperaturas de 50, 60 e 70°C, respectivamente. Estes valores representam o valor limite para a redução de umidade a uma dada condição atmosférica. Desmorieux & Decaen (2006) reportam que a umidade de equilíbrio entre 0,07 e 0,075 (b.s.) é considerada referência industrial para a secagem de *Spirulina* a 60°C.

A biomassa *in natura* apresentou um conteúdo de umidade de 0,75±0,01 kg kg<sup>-1</sup> (b.u.), o quê corresponde em base seca a 3 kg kg<sup>-1</sup>. O valor de umidade no produto seco foi abaixo de 0,10 kg kg<sup>-1</sup> (b.u.) em todos os experimentos de secagem.

A Figura 2 apresenta a curva da taxa de secagem para *Spirulina* seca em camada delgada nas três temperaturas de secagem. Observa-se nesta figura a ausência do período de taxa constante, apresentando somente período de taxa decrescente, sendo que a secagem ocorreu principalmente no primeiro período de taxa decrescente. Esta observação está de acordo com os resultados reportados pela literatura para a secagem de produtos biológicos (DOYMAZ & PALA, 2003, OLIVEIRA *et al.*, 2009).

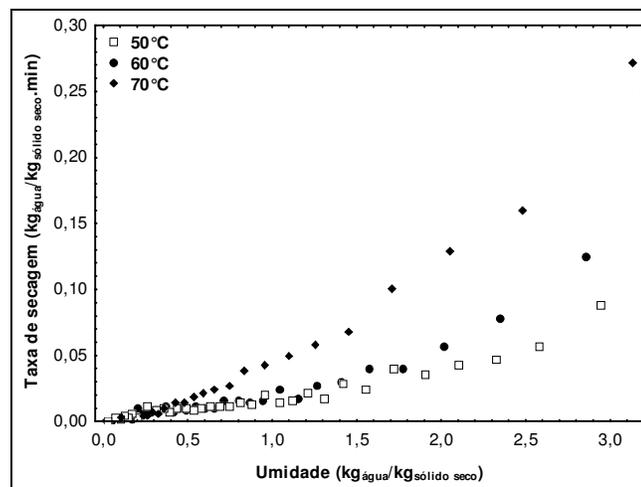


Figura 2 – Taxa de secagem em função da umidade nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

Os dados de umidade dos experimentos de secagem foram convertidos em adimensional de umidade de água livre ( $Y$ ), onde  $Y=(X-X_e)/(X_0-X_e)$ , sendo então realizado o ajuste dos modelos de secagem em camada delgada. Os resultados da análise estatística dos diferentes modelos de secagem estão apresentados na Tabela 2, incluindo os critérios de comparação  $R^2$  e REQM.

Tabela 2 – Resultados estatísticos obtidos dos modelos de secagem em camada delgada.

Equação	T (°C)	Coeficientes			$R^2$ (%)	REQM
		$(\text{min})^{-1}$	$(\text{min})^{-1}$	$(\text{min})^{-1}$		
Lewis	50	K=0,022	--	--	0,993	0,025
	60	K=0,028	--	--	0,985	0,043
	70	K=0,066	--	--	0,973	0,050

Henderson-Pabis	50	K=0,021	--	A <sub>1</sub> =0,960	--	0,995	0,018
	60	K=0,025	--	A <sub>1</sub> =0,909	--	0,990	0,024
	70	K=0,060	--	A <sub>1</sub> =0,925	--	0,990	0,025
Henderson	50	K <sub>0</sub> =0,021	K <sub>1</sub> =0,376	A <sub>2</sub> =0,948	A <sub>3</sub> =0,032	0,995	0,019
	60	K <sub>0</sub> =0,023	K <sub>1</sub> =0,321	A <sub>2</sub> =0,860	A <sub>3</sub> =0,114	0,997	0,019
	70	K <sub>0</sub> =0,031	K <sub>1</sub> =0,131	A <sub>2</sub> =0,409	A <sub>3</sub> =0,590	0,999	0,039
Page	50	K=0,027	--	n=0,944	--	0,996	0,022
	60	K=0,050	--	n=0,845	--	0,995	0,023
	70	K=0,133	--	n=0,759	--	0,997	0,031
Overhults	50	K=0,022	--	n=0,944	--	0,993	0,030
	60	K=0,030	--	n=0,845	--	0,979	0,049
	70	K=0,066	--	n=0,920	--	0,973	0,050

Verifica-se na Tabela 2 que os valores de  $R^2$  foram superiores a 0,97 e os valores de erro foram  $< 0,05$ , o que indica que todos os modelos tiveram um bom ajuste dos dados experimentais. Entretanto, o modelo escolhido para a estimativa da difusividade efetiva foi o modelo de Henderson e Pabis (Equação 7), devido a este apresentar significado físico e a simplificação da solução analítica para o modelo difusivo para longos tempos de secagem, onde somente o primeiro termo da série (Equação 11) é considerado.

A difusividade efetiva foi calculada utilizando a Equação 13, sendo os valores de constante de secagem (K) obtidos do modelo de Henderson e Pabis (Equação 7) apresentados na Tabela 2 e com espessura média de 0,025 m. Os valores de difusividade efetiva de umidade para *Spirulina* seca foram de  $5,54 \times 10^{-11}$ ,  $6,60 \times 10^{-11}$  e  $1,58 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C.

Geralmente, a difusividade efetiva é utilizada devido a limitada informação a respeito do mecanismo de movimento da umidade durante a secagem e a complexidade do processo. Rizvi (1986) declarou que a difusividade efetiva depende da temperatura do ar de secagem e/ou da composição do material. Os valores de difusividade efetiva de umidade foram consistentes quando comparados com os valores apresentados pela literatura: na secagem de chá preto o valor foi na faixa de  $1,14-2,98 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s; para o damasco seco o valor foi de  $1-3 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s; e de  $9,9-10,4 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s para a secagem ao sol de uvas em diferentes tratamentos

(PANCHARIYA *et al.*, 2002; ABDELHAQ & LABUZA, 1987; MAHMUTOGLU *et al.*, 1996; GUPTA *et al.*, 2002).

O logaritmo da difusividade efetiva foi representado graficamente como uma função da respectiva temperatura absoluta. Os resultados mostraram uma relação linear derivada da equação de Arrhenius (Equação 13). A partir da declividade da reta, o valor de energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser encontrado, sendo o valor igual a 47,9 kJ/mol. Valores similares foram apresentados na literatura na secagem de alimentos: na secagem de marmelo o valor de  $E_a$  foi na faixa de 33,8-41,5 kJ/mol; 49-54 kJ/mol na secagem de uvas; 39,5 kJ/mol na secagem de feijão; 41,9 kJ/mol para pimenta vermelha; e 51,2 kJ/mol para quiabo (MAHMUTOGLU *et al.*, 1996; GUPTA *et al.*, 2002; DOYMAZ, 2005).

A Tabela 3 apresenta os resultados das medidas de cor da biomassa *in natura* e seca.

Tabela 3 – Efeito da secagem na cor da microalga *Spirulina platensis*.

Temperatura (°C)	$L^{*1}$	$a^{*1}$	$b^{*1}$	$\alpha^{*1}$
50	22,23±0,10 <sup>b</sup>	-1,44±0,07 <sup>b</sup>	-0,79±0,06 <sup>b</sup>	28,77±2,83 <sup>b</sup>
60	25,58±0,56 <sup>c</sup>	-2,67±0,10 <sup>c</sup>	1,17±0,07 <sup>c</sup>	23,47±0,37 <sup>c</sup>
70	25,30±0,54 <sup>c</sup>	-3,04±0,16 <sup>d</sup>	0,98±0,13 <sup>d</sup>	17,86±1,83 <sup>d</sup>
<i>Spirulina in natura</i>	19,80±0,09 <sup>a</sup>	8,94±0,19 <sup>a</sup>	-5,87±0,05 <sup>a</sup>	33,32±0,37 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>valores médios ± erro padrão (n=3).

Letras diferentes diferem significativamente ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

Observa-se na Tabela 3 que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre todos os parâmetros relacionados a cor da microalga *Spirulina* antes e após a secagem. O valor de  $b^*$  da biomassa *in natura* também diferiu significativamente dos produtos secos. As amostras secas a 60 e 70°C apresentaram um valor negativo de  $a^*$ , indicando a coloração verde e valor positivo de  $b^*$  nas amostras seca, caracterizando a coloração verde-azulada característica das microalgas. Quanto maiores os valores de  $L^*$  e de ângulo de Hue maior a preservação da cor característica. Pode se observar na Tabela 3 que houve elevação do valor de  $L^*$  quando comparados a *in natura*, o que é considerado positivo para o material. A amostra seca a 50°C obteve um menor valor de  $L^*$  em relação às demais temperaturas que ocorreu devido ao longo tempo de secagem nessa temperatura. Rodriguez *et al.* (2003) estudando a secagem osmo-

convectiva de algas-marinhas vermelhas verificaram que os valores de  $L^*$  (luminosidade) decresciam após os processamentos.

Os valores de ângulo de Hue em todas as temperaturas de secagem diferiram da biomassa *in natura* ( $p < 0,05$ ). De acordo com esses resultados, a redução do ângulo de Hue corresponde a uma diminuição da intensidade da cor verde na amostra, essa redução foi observada por outros autores na literatura, que constataram que o tratamento térmico causa alterações na cor (LOPES *et al.*, 2007; SOYSAL, 2004; KARAASLAN & TUNÇER, 2008; SWANSON *et al.*, 2000). Segundo Xanthopoulos *et al.* (2007), na secagem em secadores convencionais, há uma contribuição ao visual do produto e à degradação da qualidade. No presente estudo, observou-se que na secagem da microalga *Spirulina platensis* em camada delgada com escoamento perpendicular do ar de secagem, o efeito da temperatura na estabilidade do produto indicou que em temperaturas mais elevadas houve uma gradual perda de cor. Isto pode ser explicado devido aos pigmentos serem altamente susceptíveis a degradação durante o processamento térmico e/ou estocagem.

### 5.2.5 Conclusão

De acordo com os resultados apresentados, o modelo de GAB provou ser mais apropriado para o ajuste dos dados de isoterma com coeficientes de determinação maiores que 0,99 e erros menores que 0,10, e também devido a este modelo apresentar maior significado físico na estimativa da umidade de equilíbrio. Os valores de umidade de monocamada ( $X_m$ ) foram de 0,11, 0,067 e 0,059  $\text{kg kg}^{-1}$  (b.u.) para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C, respectivamente.

Todos os modelos de secagem apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais, com coeficientes de determinação maiores que 0,97 e erros menores que 0,05. O modelo de Henderson e Pabis foi escolhido para a estimativa da difusividade efetiva (Def), devido a este modelo apresentar maior significado físico na estimativa deste parâmetro. Os valores de Def foram de  $5,54 \times 10^{-11}$ ,  $6,60 \times 10^{-11}$  e  $1,58 \times 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$ , respectivamente, para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C. A dependência da temperatura com a Def foi descrita através da equação de Arrhenius, o valor de Energia de Ativação para a difusão de umidade foi de 47,9 kJ/mol.

A temperatura influenciou na mudança de cor dos produtos após a secagem. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e ângulo de Hue entre os produtos secos quando comparado ao produto *in natura*. Sendo que a  $70^\circ\text{C}$  houve maior escurecimento do produto seco.

### Nomenclatura

$A_i$	parâmetro de ajuste	
$a^*$	(vermelho/verde)	
$a_w$	atividade de água	
$b^*$	(amarelo/azul)	
$b_i$	parâmetro de ajuste	
$D_0$	fator pré-exponencial fator de Arrhenius	( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_{ef}$	difusividade efetiva	( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$E_a$	energia de ativação	( $\text{kJ}/\text{mol}$ )
$K$	constante de secagem	( $\text{min}^{-1}$ )
$k_i$	parâmetro de ajuste	
$L_m$	espessura média	( $\text{m}$ )
$X$	conteúdo de umidade	( $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sólido seco}}$ )
$X_e$	umidade de equilíbrio	( $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sólido seco}}$ )
$X_m$	umidade de monocamada	( $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sólido seco}}$ )
$X_0$	umidade inicial	( $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sólido seco}}$ )
$X_{exp}^i$	taxa de umidade experimental	
$X_{pre}^i$	taxa de umidade predita	
$Y$	adimensional de água livre $[(X-X_e)/(X_0-X_e)]$	
$n$	parâmetro de ajuste	
$N$	número de observações	
REQM	raiz quadrada do erro médio	
$R^2$	coeficiente de determinação	
$R$	constante universal dos gases	( $\text{kJ}/\text{mol}\cdot\text{K}$ )
$t$	tempo de secagem	( $\text{min}$ )
$T$	temperatura	( $^\circ\text{C}$ )
$T_{abs}$	temperatura absoluta	( $\text{K}$ )

$\alpha$  ângulo de Hue

### 5.2.6 Referências bibliográficas

Abdelhaq, E. H., Labuza, T. P. Air drying characteristics of apricots. **Journal of Food Science**, 52(2), 342–345, 1987.

Akpinar, E. K., Bicer, Y. Modeling of the drying of eggplants in thin-layers. **International Journal of Food Science and Technology**, 40, 273–28, 2005.

AOAC – **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**, 16th ed., v.1. Published by AOAC International, Arlington/USA, 1995.

Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S. **Statistics for Experiments: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**. New York, USA: John Wiley & Sons, 1978.

Costa, J. A. V., Cozza, K. L., Oliveira, L., Magagnin, G. Different nitrogen sources and growth responses of *Spirulina platensis* in microenvironments. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, 17, 439–442, 2001.

Crank, J. **The mathematics of diffusion**. Pp. 44-68. Oxford, England: Claredon Press., 1975.

Desmorieux, H., Decaen, N. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. **Journal of Food Engineering**, 77, 64–70, 2006.

Desmorieux, H., Hernandez, F. Biochemical and physical criteria of *Spirulina* after different drying processes. **Proceedings of the 14th International Drying Symposium**. São Paulo, Brasil, 22-25, Agosto de 2004, v. B, 900-907, 2004.

Doymaz, I. Drying characteristics and kinetics of okra. **Journal of Food Engineering**, 69, 275–279, 2005.

Doymaz, I., Pala, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, 60, 125–130, 2003.

Fortes, M., Okos, M. R. Non-equilibrium thermodynamics approach to heat and mass transfer in corn kernels. **Transactions of ASAE**, 22, 761–769, 1981.

Gupta, P., Ahmed, J., Shivhare, U. S., Raghavan, G. S. V. Drying characteristics of red chilli. **Drying Technology**, 20, 1975–1987, 2002.

Henderson, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. **Transactions of ASAC**, 17, 1167–1172, 1974.

Herraud, C., Desmorieux, H., & Hernández, F. Characterization of *Spirulina* shrinkage for different initial forms during drying. **Proceedings 15th international drying symposium**. Budapest, Hungria, 22–23 Agosto de 2006, v. B, 1245-1250, 2006.

Lopes, J. E., Zepka, L. Q., Pinto, L. A. A., Queiroz, M. I. Characteristics of thin-layer drying of the cyanobacterium *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Chemical Engineering and Processing**, 46, 63–69, 2007.

Karaaslan, S. N., Tunçer, I. K. Development of a drying model for combined microwave–fan-assisted convection drying of spinach. **Biosystem Engineering**, 100, 44-52, 2008.

Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **LWT – Food Science and Technology**, 37(4), 429-438, 2004.

Keey, R. B. **Drying: principles and practice**. 358p. New York, USA: Pergamon Press. 1972.

Mahmutoglu, T., Emir, F., Saygi, Y. B. Sun/solar drying of differently treated grapes and storage stability of dried grapes. **Journal of Food Engineering**, 29, 289–300, 1996.

McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., Magee, T.R.A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, 38, 505–510, 2005.

Moraes, M., Rosa, R. & Pinto, L.A.A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Apple Fuji and garlic. **International Journal of Food Science and Technology**, 43, 1824-1831, 2008.

Mosulishvili, L. M., Kirkesali, E. I., Belokobylsky, A. I., Khizanishvili, A. I., Frontasyeva, M. V., Pavlov, S. S. Experimental substantiation of the possibility of developing selenium- and iodine-containing pharmaceuticals based on bluegreen alga *Spirulina platensis*. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 30, 87–97, 2002.

Panchariya, P. C., Popovic, D., & Sharma, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, 52, 349–357, 2002.

Perry, R. H., & Green, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7th ed. New York, USA: McGraw-Hill, 1997.

Rizvi, S. S. H. **Thermodynamics of foods in dehydration**. In: Engineering Properties of Food (Rao M. A.; Rizvi S. S. H., eds), Pp. 133–214. New York, USA: Marcel Dekker, 1986.

Rizvi, S.S.H. **Thermodynamic properties of food in dehydration**. In: Rao, M.A. & Rizvi, S.S.H (Eds), Engineering Properties of Food, p. 223. Marcel Dekker Inc, New York, 1995.

Prakash, J., Pushparaj, B., Carlozzi, P., Torzillo, G., Montaini, E., & Materassi, R. (1997). Microalgal biomass drying by a simple solar device. *International Journal of Solar Energy*, 18, 303-311.

Rodriguez, T. V., Rojas, A. M., Campos, C. A., Gerschenson, L. N. Effect of osmotic dehydration on the quality of air-dried Porphy. **LWT - Food Science and Technology**, 36, 415–422, 2003.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A, Pinto L.A.A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis*. **Bioresource Technology**, 100, 1297–1303, 2009.

Soysal, Y. Microwave drying characteristics of parsley. **Biosystems Engineering**, 89, 167–173, 2004.

Swanson, B., Tang, J., Lau, M. H. Kinetics of texture and colour changes in green asparagus during thermal treatments. **Journal of Food Engineering**, 45, 231–236, 2000.

Xanthopoulos, G., Oikonomou, N., Lambrinos, G. Applicability of a single-layer drying model to predict the drying rate of whole figs. **Journal of Food Engineering**, 81, 553–559, 2007.

Yilbas, B. S., Hussain, M. M., & Dincer, I. Heat and moisture diffusion in slab products to convective boundary condition. **Heat and Mass Transfer**, 39, 471–476, 2003.

**5.3 ARTIGO 3**  
**PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA *Spirulina platensis* IN NATURA E**  
**DESIDRATADA**

**Artigo publicado na revista O&G Alimentos e Tecnologia, v.93, p.34-39, 2008.**

## PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DA MICROALGA *Spirulina platensis* IN NATURA E DESIDRATADA

### 5.3.1 Resumo

A microalga *Spirulina platensis* tem sido comercializada em diversos países devido a sua utilização em dietas saudáveis e para propósitos farmacêuticos, devido a seus valiosos constituintes, particularmente proteínas, lipídios, pigmentos e vitaminas. Inúmeros trabalhos relatam a presença de ácidos graxos poliinsaturados na microalga *Spirulina*, indicando ser ela uma fonte potencial do ácido  $\gamma$ -linolênico (GLA), o qual constitui cerca de 20-25% dos lipídios dessa microalga, sendo este precursor dos ácidos graxos EPA e DHA. Entretanto, esses ácidos graxos são propensos a oxidação lipídica na presença de elevadas temperaturas durante o processamento, por isso a necessidade de um estudo mais detalhado das condições de secagem que garanta a qualidade desses compostos. O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da secagem no perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina* e a alteração da cor da biomassa *in natura* em relação à seca. A secagem não alterou a composição de ácidos graxos da microalga, porém houve diferença de coloração entre o material *in natura* e o desidratado.

**Palavras – chave:** microalga, perfil de ácidos graxos, secagem, cor.

### 5.3.2 Introdução

Os alimentos funcionais ou nutracêuticos, são definidos como alimentos que, além dos nutrientes básicos, possuem propriedades de prevenção ou diminuição dos sintomas de certas doenças. A tendência do mercado mundial é o desenvolvimento de produtos e processos para a produção de óleos e gorduras com propriedades específicas e economicamente interessantes, sendo estes compostos encontrados

entre os produtos de metabolismos de muitos microrganismos. As microalgas, quando comparadas aos vegetais superiores e aos animais, são dotadas de inúmeras vantagens, pois se reproduzem com grande rapidez, podem ser cultivadas em regiões pouco indicadas à agricultura tradicional mediante a adequação do substrato fornecido para produtos de grande interesse comercial, como corantes, vitaminas, biomassa e lipídios essenciais (COZZA & COSTA, 2000). A *Spirulina platensis* é uma microalga que se destaca das demais devido seu conteúdo protéico em torno de 70% e por ser fonte de compostos biologicamente ativos como o ácido  $\gamma$ -linolênico, vitaminas e pigmentos (VONSHAK, 1997).

A *Spirulina* está legalmente autorizada como alimento ou complemento alimentar na Europa, Japão e costa asiática do Pacífico. Nos Estados Unidos, a FDA (*Food and Drug Administration*) determinou, em 1981, que a *Spirulina* constitui-se fonte de proteínas, ácidos graxos essenciais, vitaminas e minerais, podendo ser comercializada legalmente como complemento alimentício. No Brasil, a *Spirulina* tem sido empregada, basicamente, na produção de cápsulas destinadas a dieta de emagrecimento. De acordo com os fabricantes, o efeito de controlar o apetite ocorre se ingerida uma ou duas horas antes da refeição, devido à presença dos aminoácidos essenciais em quantidades balanceadas, bem como sua composição rica em proteínas (HENRIKSON, 1994). A *Spirulina* possui o certificado GRAS (Generally Recognized As Safe), podendo ser utilizada como alimento sem oferecer risco a saúde.

A microalga *Spirulina platensis* produz uma larga quantidade de compostos de interesse como é o caso do ácido  $\gamma$ -linolênico (GLA) C18:3  $\omega$ 6, precursor dos ácidos graxos ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA), benéficos à saúde humana. Segundo a literatura, *Spirulina* parece ser a única fonte produtora do ácido graxo  $\gamma$ -linolênico e é uma fonte promissora deste ácido graxo (em torno de 13,5 mg.g<sup>-1</sup> ou 1,35% de massa seca) (VONSHAK, 1997), sem colesterol e os ácidos graxos saturados associados ao óleo de pescado (CROSBY, 1992). Os ácidos graxos extraídos de microalgas podem ser utilizados como alimento ou fármacos. Os principais ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) são o ácido linoléico, ácido linolênico, araquidônico, ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA). O ácido  $\gamma$ -linolênico (C18:3,  $\omega$ -6, GLA) é necessário para síntese do ácido araquidônico e prostaglandinas. Entretanto, esses ácidos graxos são propensos à

oxidação lipídica na presença de elevadas temperaturas durante o processamento, por isso a necessidade de um estudo mais detalhado das condições de secagem que garanta a qualidade desses compostos.

Os lipídios desempenham um importante papel no que diz respeito à qualidade dos alimentos, particularmente em relação às propriedades sensoriais que os tornam desejáveis (odor, cor e textura). Por outro lado, conferem valores nutritivos aos alimentos, constituindo uma fonte de energia metabólica, de ácidos graxos essenciais (ácidos linoleico, linolênico e araquidônico) e de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) (SILVA *et al.*, 1999). A oxidação lipídica é um fenômeno espontâneo e inevitável, com uma implicação direta nos valores comerciais de alimentos, cosméticos e medicamentos.

Afastados do seu contexto de proteção natural, os ácidos graxos, no decurso de processos de transformação e armazenamento, passam por alterações as quais tem como principal conseqüência o aparecimento de odores e gostos característicos do ranço, o qual representa para o consumidor, ou para o transformador industrial, uma importante causa de depreciação ou rejeição. A preocupação constante de proporcionar aos consumidores produtos de alta qualidade levou à adoção de medidas que permitem limitar o fenômeno de oxidação durante as fases de processamento e armazenagem dos produtos, como por exemplo a escolha de processos que limitem as operações de arejamento e o tratamento térmico (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Para preservar a *Spirulina* após o cultivo e variar sua incorporação dentro do alimento a mesma precisa ser desidratada. Normalmente a secagem de alimentos resulta em redução de qualidade quando comparada com o produto fresco. No caso da *Spirulina* a secagem pode oferecer transformações interessantes e ao mesmo tempo em que um produto seco pode ser transformado em várias formas diferentes para facilitar seu consumo habitual. A escolha da técnica de secagem a ser utilizada esta diretamente relacionada às características do produto a ser seco, sendo que, cada material requer um estudo específico para a definição do método mais adequado. Em face disso, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da secagem na extração de lipídios da microalga *Spirulina platensis* e a alteração da cor da biomassa *in natura* e desidratada.

### 5.3.3 Material e Métodos

#### Cultivo

A microalga *Spirulina platensis* foi cultivada em fotobiorreatores abertos tipo *raceway* em condições não controladas, contendo inicialmente meio de cultivo Zarrouk (ZARROUK, 1966), com manutenção contínua feita com o meio diluído a 20% em água sendo a concentração celular inicial de 0,15 g/L. A biomassa foi obtida por filtração direta dos tanques e prensada.

#### Secagem

A secagem de *Spirulina platensis* foi realizada em um secador descontínuo de bandejas com escoamento paralelo do ar às amostras. A temperatura de secagem foi de 60 °C com velocidade do ar de 3 m/s definidas em estudos anteriores (OLIVEIRA *et al*, 2008). As amostras foram secas na forma *pellets* de cilíndricos longos com 5 mm de diâmetro e comprimento da bandeja. As amostras foram colocadas na bandeja perfurada, sendo esta pesada depois de cheia. Após o enchimento da bandeja, esta foi acondicionada no interior do secador. A umidade relativa do ar ambiente e no secador foi determinada com um termohigrômetro (COLE PARMER, modelo 3310-00, Vernon Hills, USA) com precisão de  $\pm 0,1\%$ . A determinação das massas das amostras foi por meio de balança eletrônica (MARTE AS2000C, São Paulo, Brasil) com precisão de  $\pm 0,01\text{g}$ . Foram anotados os valores de massa e temperatura a cada 5 min, durante os ensaios de secagem. A umidade relativa dentro do secador foi de 24,1%. As amostras foram secas até a umidade comercial (em torno de 10% base úmida).

#### Metodologia analítica

A matéria-prima foi caracterizada segundo as normas analíticas da AOAC (1995) para umidade, cinzas e proteína. Para avaliar o perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina platensis* foi realizada a extração de lipídios segundo a metodologia proposta por Folch & Lees (1957). A extração foi realizada na biomassa *in natura* e desidratada.

Para a identificação e quantificação dos ácidos graxos, realizou-se a análise cromatográfica dos óleos da microalga *Spirulina* in natura e desidratada. Essa análise foi realizada em cromatógrafo gasoso (modelo CGC AGILEN 6850 séries GC SYSTEM) equipado com coluna capilar DB - 17 AGILEN (50% - fenil metilpolisiloxano). A coluna apresentava 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno com um filme de 0,25 µm de espessura. As condições do cromatógrafo foram: temperatura do injetor 250 °C, temperatura do detector de ionização de chama 300 °C, o gás de arraste foi hélio com fluxo de 1,00 mL/min e velocidade linear de 24 cm/s. A temperatura inicial da coluna foi de 40 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 min. A seguir foram realizadas três programações de temperatura: aumento a 6 °C/min até 100 °C durante 1 min, de 100 até 160 °C durante 5 min e 160 a 230 °C durante 10 min totalizando 48 min. A quantidade de amostra injetada foi de 1,0 µL razão SPLIT 1:50. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação direta dos tempos de retenção com padrões (NU-CHEK GLC-87), e quantificados por normalização de áreas. Para injeção no equipamento, na forma de ésteres metílicos, seguiu a metodologia Metcalfe & Schimitz (1966).

A cor da microalga *in natura* e seca foi medida antes e após a secagem utilizando o Colorímetro (Minolta CR-300, Osaka, Japão), a partir de um diagrama tridimensional de cores ( $L^* - a^* - b^*$ ), onde  $L^*$  indica luminosidade,  $a^*$  indica cromaticidade tendendo do verde (-) até vermelho (+) e  $b^*$  indica a cromaticidade que varia do azul (-) até amarelo (+). Os valores numéricos de  $a$  e  $b$  foram convertidos no ângulo Hue ( $\alpha$ ), conforme Equação 1. O ângulo Hue é o valor em graus correspondente ao diagrama tridimensional de cores: 0° (vermelho), 90° (amarelo), 180° (verde) e 270° (azul).

$$\alpha = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (1)$$

O índice de saturação ( $C^*$ ), Equação 2, indica a saturação da cor na amostra.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (2)$$

As diferenças significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ) foram analisadas pelo teste de Tukey, utilizando-se o programa Statistica 6.0 (StatSoft Inc., Tulsa, Okla, USA).

### 5.3.4 Resultados e discussão

#### Caracterização da matéria-prima

A Tabela 1 apresenta a composição centesimal das amostras de microalga *Spirulina platensis in natura* e seca. A amostra seca apresentou uma umidade próxima ao valor comercial, que é em torno de 10% (b.u).

Tabela 1: Composição centesimal da microalga *Spirulina platensis in natura* e seca.

Item	<i>In natura</i> *	Desidratada*
Umidade (%)	79,3±0,6	10,1±0,4
Cinzas (%)	2,2±0,5	10,2±0,2
Proteína (%)	14,6±0,9	63,2±0,5
Lipídios (%)	3,4±0,5	16,5±0,7

\*Média ± erro padrão (duplicata)

A biomassa desidratada apresentou conteúdo de cinza, protéico e de carboidratos semelhantes ao encontrado por Tokusoglu & Unal (2003), os autores avaliaram o perfil de nutrientes da microalga *Spirulina platensis* seca em *freeze dryer* considerado método padrão para a secagem de microalgas.

#### Perfil de ácidos graxos

A Tabela 2 apresenta o perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina platensis in natura* e seca.

Tabela 2: Perfil de ácidos graxos das amostras de microalga *Spirulina platensis*.

Ácidos Graxos	<i>Spirulina in natura</i> *	<i>Spirulina Seca</i> *
C11:0	0,91±0,01	0,90±0,02
C12:0	0,70±0,01	0,69±0,01
C13:0	0,81±0,02	0,80±0,01
C14:0	0,36±0,01	0,34±0,02
C16:0	32,50±0,02	32,53±0,01
C18:0	2,89±0,01	2,90±0,01
C14:1 ω5	1,47±0,02	1,48±0,02
C15:1 ω5	0,61±0,02	0,63±0,01
C16:1 ω7	11,04±0,02	11,08±0,02
C17:1 ω7	0,53±0,01	0,54±0,02
C18:1 ω9	1,93±0,02	1,92±0,02
C22:1 ω9	0,68±0,02	0,67±0,02
C18:2 ω6	13,98±0,01	13,97±0,02
C 18:3 ω6	19,49±0,02	19,48±0,01
C18:3 ω3	0,21±0,02	0,20±0,02
C 20:2 ω6	2,81±0,02	2,80±0,01
C20:3 ω6	0,94±0,01	0,95±0,01
C20:4 ω6 (AA) <sup>1</sup>	0,36±0,02	0,37±0,02
C20:5 ω3 (EPA) <sup>1</sup>	0,45±0,02	0,44±0,02
C22:6 ω6 (DHA) <sup>1</sup>	3,5±0,01	3,4±0,01
Σni**	3,83±0,02	3,91±0,01

\* Valor médio ± erro padrão (em duplicata).

\*\* Não identificados.

<sup>1</sup>AA: ácido araquidônico; EPA: ácido eicosapentaenóico; DHA: ácido docosaheptaenóico.

O processamento térmico é considerado um dos mais importantes métodos de preservação de alimentos. A secagem pode ser descrita como um método de preservação em que a umidade e a atividade de água são reduzidas, minimizando a deterioração bioquímica e microbiológica. Observa-se na Tabela 2 que a secagem não afetou a composição de ácidos graxos da microalga *Spirulina platensis* quando comparado aos valores *in natura*. Neste caso a técnica empregada utilizando secador de bandejas perfuradas, com circulação paralela do ar, nas condições de temperatura, velocidade e umidade relativa do ar de secagem, pode ser considerada para a produção de *Spirulina*, pois não oferece riscos aos nutrientes desta microalga.

O apelo mercadológico dos efeitos benéficos da ingestão de ácidos graxos tem levado muitos pesquisadores a encontrar fontes não convencionais, como é o caso das microalgas, a fim de suplementar e fortificar alimentos com esses bioprodutos. A *Spirulina* estudada apresentou, como componentes majoritários, os ácidos graxos C16:0 (palmítico), C16:1 (palmitoléico), C18:2 $\omega$ 6 (linoléico), C18:3 $\omega$ 3 (linolênico), constituindo esses aproximadamente 77% dos ácidos graxos totais. Analisando a Tabela 2 verifica-se que a microalga *Spirulina platensis* é uma fonte de ácido linoléico (em torno de 14%) e ácido linolênico (em torno de 19,5%). O ácido linoléico ( $\omega$ 6) e o ácido linolênico ( $\omega$ 3) são ácidos graxos poliinsaturados essenciais porque as duplas ligações, situadas no terceiro e sexto átomos de carbono, não podem ser produzidas pelo organismo humano, logo precisam ser adquiridos através da dieta. A partir destes são sintetizados no organismo outros PUFAs de fundamental importância para o corpo: o ácido araquidônico a partir do ácido linoléico ( $\omega$ 6) e o ácido eicosapentaenóico (EPA) e o ácido docosahexaenóico (DHA) ambos formados a partir do ácido linolênico (EL-BADRY *et al.*, 2007; CORRÊA, 2003; SUÁREZ-MAHECHA *et al.*, 2002). Embora possam ser produzidos pelo organismo, estudos revelam que apenas 10-15% do ácido linolênico é convertido em EPA e a síntese de DHA é limitada sendo insuficiente para suprir as necessidades do organismo (CORRÊA, 2003). Entre as principais funções dos ácidos graxos estão os depósitos de energia e a conformação das membranas celulares, sendo também precursores de substâncias, como as prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos (LIN *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2006; GÁMES-MEZA *et al.*, 2003). O número e a posição das duplas ligações determinam as propriedades físicas e químicas dos PUFAs. As famílias  $\omega$ -6 e  $\omega$ -3 têm diferentes funções fisiológicas e atuam em conjunto para regular os processos biológicos (SUÁREZ-MAHECHA *et al.*, 2002).

A Tabela 3 apresenta a classe de lipídios da microalga *Spirulina in natura* e desidratada.

Tabela 3: Classe de lipídios da microalga *Spirulina platensis*.

Classe	<i>Spirulina in natura</i> *	<i>Spirulina seca</i> *
$\Sigma$ SFA <sup>1</sup>	38,2	38,2
$\Sigma$ MUFA <sup>1</sup>	16,2	16,3
$\Sigma$ PUFA <sup>1</sup>	41,7	41,6
$\Sigma$ PUFA/ $\Sigma$ SFA	1,1	1,1

\* Valor médio  $\pm$  erro padrão (em duplicata).

<sup>1</sup> $\Sigma$ SFA: Somatório de ácidos graxos saturados;  $\Sigma$ MUFA: Somatório de ácidos graxos monoinsaturados;

$\Sigma$ PUFA: Somatório de ácidos graxos poliinsaturados.

Através da Tabela 3, observa-se que o óleo obtido da microalga apresenta-se como uma importante fonte de ácidos graxos insaturados (MUFA) e poliinsaturados (PUFA), com um percentual em torno de 58% dos ácidos graxos totais. O valor nutricional dos alimentos aumenta com os ácidos graxos insaturados sendo o conteúdo mínimo da relação poliinsaturados/insaturados de 0,45 que é o valor recomendado para dieta humana. Na Tabela 3 verifica-se que a relação  $\Sigma$ PUFA/ $\Sigma$ SFA é superior, Campanella *et al.* (1999) estudando a composição química e nutricional de amostra comercial de *Spirulina* encontrou valores de  $\Sigma$ PUFA/ $\Sigma$ SFA em torno de 0,64.

### Análise da cor da biomassa

A Tabela 4 apresenta a variação ( $L^*$ - $a^*$ - $b^*$ ), o ângulo Hue ( $\alpha$ ) e o índice de saturação da cor ( $C^*$ ) na microalga *in natura* e após a secagem.

Tabela 4: Média da cor da biomassa *in natura* e desidratada.

Condição	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\alpha^*$	$C^*$
<i>In natura</i>	19,80 $\pm$ 0,09 <sup>a</sup>	8,98 $\pm$ 0,19 <sup>a</sup>	-5,87 $\pm$ 0,05 <sup>a</sup>	33,32 $\pm$ 0,37 <sup>a</sup>	10,69 $\pm$ 0,18 <sup>a</sup>
Desidratada	25,16 $\pm$ 0,44 <sup>b</sup>	-2,15 $\pm$ 0,10 <sup>b</sup>	1,79 $\pm$ 0,06 <sup>b</sup>	39,79 $\pm$ 2,83 <sup>b</sup>	2,79 $\pm$ 0,05 <sup>b</sup>

\* Valor médio  $\pm$  erro padrão (duplicata).

Médias seguidas por letras diferentes (coluna) diferem entre si pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

Observa-se na Tabela 4 que houve diferença significativa entre todos os parâmetros relacionados à cor da *Spirulina* antes e após a secagem. Quanto maiores os valores de  $L^*$  e de ângulo de Hue maior a preservação da cor característica. Pode se observar na Tabela 4 que houve elevação desses parâmetros quando comparados a *in natura*, o que é considerado positivo para o material. O índice de saturação ( $C^*$ ) indica a saturação da cor na amostra e é proporcional a intensidade, observa-se que o produto final apresentou um valor de índice de saturação de cor maior. O produto final apresentou um valor de  $a^*$  negativo e de  $b^*$  positivo indicando a coloração verde-azulada característica de microalgas como a *Spirulina*, devido a esta apresentar em sua estrutura as ficobiliproteínas que são pigmentos que têm como características principais sua solubilidade em água e intensa cor. O desenvolvimento de alterações na cor durante a secagem de alimentos é resultado principalmente de reações não enzimáticas e destruição dos pigmentos presentes. Muitas reações podem afetar a cor durante a exposição à temperatura, no entanto a mais comum é a deterioração dos pigmentos, especialmente carotenóides e clorofilas. De acordo com os resultados encontrados o produto final apresentou coloração mais clara quando comparado ao produto *in natura*. Segundo Sarada et al. (1999), a susceptibilidade dos componentes que da coloração as microalgas, é devido principalmente a exposição a temperaturas mais elevadas, podendo essas perdas serem minimizadas com condições adequadas de secagem.

### 5.3.5 Conclusão

Os ácidos graxos extraídos de microalgas podem ser utilizados como alimento ou fármacos. Os principais ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) extraídos são o ácido linoléico, ácido linolênico, araquidônico, ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA). O ácido  $\gamma$ -linolênico (C18:3,  $\omega$ -6, GLA) é necessário para síntese do ácido araquidônico e prostaglandinas. A microalga estudada mostrou ser uma excelente fonte destes constituintes. Para viabilizar o uso de microrganismos na formulação de alimentos e também para o uso em fármacos, o material precisa ser seco. A metodologia de secagem estudada não causou alteração na composição de ácidos graxos da microalga garantindo um produto final desidratado com boas

características. A microalga *Spirulina* apresentou diferença de coloração entre o material *in natura* e desidratado.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à CAPES e à FAPERGS pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

### 5.3.6 Referências Bibliográficas

AOAC – **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**, 16th ed., v.1. Published by AOAC International, Arlington/USA, 1995.

Campanella, L.; Crescentini, G.; Avino, P. Chemical composition and nutritional evaluation of some natural and commercial food products based on *Spirulina*. **Analisis**, 27, 533-540, 1999.

Corrêa, A.P.A. **Fracionamento de óleo de peixe com dióxido de carbono supercrítico**. Campinas, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 72p. 2003.

Cozza, K.L., Costa, J.A.V. Lipídios em *Spirulina*. **Revista Vector**, 10(3), 33-50, 2000.

Crosby, TG. **Fats and oils: properties, processing technology, and commercial shortening**. In: Hui YH (ed) Encyclopedia of food science and technology, vol 2. Wiley, New York, p 832–84, 1992.

El-Badry, A.M., Graf, R., Clavien, P.A. Omega 3- Omega 6: what is right for the liver? **Journal of Hepatology**, nº 47, p. 718-725, 2007.

Folch, J., Lees, M. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, 226, p. 497-509, 1957.

Gámes-Meza, N., Noriega-Rodríguez, L.A., Medina-Juárez, Ortega-García, J, Moroy-Rivera, J., Toro-Vázquez; García, H.S., Angulo-Guerrero, O. Concentration of

eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from fish oil hydrolysis and urea complexation. **Food Research International**, 36, p.721-727, 2003.

Henrikson, R. (1994) **Microalga *Spirulina* superalimento del futuro**. Ediciones Urano.

Lin, T.J., Chen S.W, Chang, A.C. Enrichment of n-3 PUFA contents on triglycerides of fish oil by lipase-catalyzed trans-esterification under supercritical conditions. **Biochemical Engineering Journal**, 29, p. 27-34, 2006.

Liu, S., Zhang, C., Hong, P., Ji, H. Concentration of docosahexaenoic acid (DHA) of tuna oil by urea complexation: optimization of process parameters. **Journal of Food Engineering**, 73, p. 203-209, 2006.

Metcalfe, L. D. A. A., Schimitz, J. R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, v.38, p.510, 1966.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A, Pinto L.A.A. Phycocyanin content of *Spirulina platensis* dried in spouted bed and thin layer. **Journal of Food Process Engineering**, v.31, p. 34-50, 2008.

Sarada, R.; Pillai, M.G.; Ravishankar, G.A. Phycocyanin from *Spirulina* sp: influence of processing of biomass on phycocyanin yield, analysis of efficacy of extraction methods and stability studies on phycocyanin. **Process Biochemistry**, v.34 p. 795–801, 1999.

Silva, F.A.M., Borges, M.F.M., Ferreira, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, 22(1), 94-103, 1999.

Suárez-Mahecha, H., Francisco, A., Beirão, L.H., Block, J.M., Saccol, A., Pardo-Carrasco, S. Importância de ácidos graxos poliinsaturados presentes em peixes de cultivo e de ambiente natural para a nutrição humana. **Boletim do Instituto da Pesca**, v. 28, n.1, p.101-110, 2002.

Tokusoglu, Ö., Ünal, M.K. Biomass nutrients profiles of three microalgae: *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris*, and *Isochris galbana*. **Journal of Food Science: Food chemistry and Toxicology**, 68(4), 1144-1148, 2003.

Vonsahk, A. ***Spirulina platensis* (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology**. London: Taylor & Francis, 1997.

Zarrouk, C. **Contribution à l'étude d'une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina maxima***. Ph.D. Thesis, Paris, 1966.

#### **5.4 ARTIGO 4**

### **OTIMIZAÇÃO DA SECAGEM CONVECTIVA DE *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO DA PERDA DE FICOCIANINA E OXIDAÇÃO LIPÍDICA**

**Artigo aceito para publicação na revista International Journal of Food Science  
and Technology.**

## OTIMIZAÇÃO DA SECAGEM CONVECTIVA DE *Spirulina platensis*: AVALIAÇÃO DA PERDA DE FICOCIANINA E OXIDAÇÃO LIPÍDICA

### 5.4.1 Resumo

O objetivo deste estudo foi otimizar a secagem convectiva de *Spirulina platensis* em camada delgada, através da metodologia de superfície de resposta para as respostas ácido tiobarbitúrico (TBA) e perda de ficocianina no produto final. Os experimentos de secagem foram realizados com escoamento paralelo do ar de secagem com a amostra em bandeja perfurada, as amostras úmidas foram desidratadas nas espessuras e temperaturas do ar de secagem de 3-7 mm e de 50-70°C, respectivamente. A análise estatística mostrou efeito significativo ( $P < 0,05$ ) para temperatura do ar e na espessura de amostra. A melhor condição de secagem foi a 55°C e a 3,7 mm, apresentando uma perda de ficocianina de aproximadamente 37% e valor de TBA de 1,5 mg<sub>MDA</sub>/kg<sub>amostra</sub>. Nesta condição de secagem, a composição de ácidos graxos da microalga *Spirulina* não apresentou diferença significativa ( $P > 0,05$ ) em relação biomassa *in natura*. O perfil lipídico do produto seco apresentou alta percentagem de ácidos graxos poliinsaturados (34,4%), especialmente o ácido graxo  $\gamma$  - linolênico (20,6%).

**Palavras – chave:** microalga, ácidos graxos, pigmentos, superfície de resposta.

### Optimization of *Spirulina platensis* Convective Drying: Evaluation of Phycocyanin Loss and Lipid Oxidation

#### Abstract

The aim of the study was the optimization of *Spirulina platensis* drying on convective hot air in thin layer, through the response surface methodology for the thiobarbituric acid (TBA) and phycocyanin loss percentage values in final product. Drying experiments were carried out with parallel air flow in perforated tray; the wet samples thickness and drying air temperatures were 3-7 mm and 50-70°C, respectively. The statistical analysis showed a significant effect ( $P < 0.05$ ) for air temperature and samples thickness. The best drying condition, 55°C and 3.7 mm, presented the phycocyanin loss percentage and the TBA values of approximately 37% and 1.5 mg<sub>MDA</sub>/kg<sub>sample</sub>, respectively. In this drying condition, the fatty acids composition of the microalgae *Spirulina* did not showed significance difference ( $P > 0.05$ ) in relation to biomass *in nature*. The lipid profile of dried product presented high percentage of polyunsaturated fatty acids (34.4%), especially the gamma-linolenic acid (20.6%).

**Keywords:** microalgae, fatty acids, pigments, surface response.

#### 5.4.2 Introdução

A microalga *Spirulina platensis* é produzida comercialmente ao redor do mundo e o produto seco é um valioso suplemento alimentício. Esta microalga é rica em proteínas (60-70%, base seca), vitaminas (especialmente B<sub>12</sub> e β-caroteno) e minerais. Contém aminoácidos essenciais e ácidos graxos (JIMÉNEZ *et al.*, 2003), também é uma excelente fonte de pigmentos (RICHMOND, 1988). Os componentes da *Spirulina* responsáveis por propriedades terapêuticas são os compostos com habilidades antioxidantes, como os ácidos graxos poliinsaturados e os pigmentos (ESTRADA *et al.*, 2001). Os componentes que recebem maior atenção dos pesquisadores da *Spirulina* são a ficocianina e o ácido graxo γ - linolênico (C18:3, ω6).

A ficocianina é o principal pigmento produzido pela microalga *Spirulina platensis* e pode alcançar 20% em peso seco da fração protéica (VONSHAK, 1997). Ficocianina tem propriedades antioxidante, antiinflamatória e hepatoprotetora, também tem sido utilizada como corante alimentício e em cosméticos por ser atóxica e não cancerígena (Henrikson, 1994). A ficocianina é utilizada em chicletes, sorvetes, geléias e produtos derivados do leite (COHEN, 1986; YOSHIDA *et al.*, 1996), em pesquisas biomédicas (GLAZER, 1994) e como agente potencial terapêutico na indução do *stress* oxidativo em doenças (ROMAY *et al.*, 1998; BHAT & MADYASTHA, 2001). Para

a secagem de ficocianina da biomassa de *Spirulina*, numerosos métodos são apresentados pela literatura, como por exemplo, *spray dryer* e secagem convectiva, as quais resultam em aproximadamente 50% de perdas de ficocianina (SARADA *et al.*, 1999). A melhora no método de secagem é importante para conservar máxima quantidade de ficocianina na biomassa (DOKE Jr, 2005).

A microalga *Spirulina platensis* é uma potencial fonte de ácido graxo  $\gamma$  – linolênico, um ácido graxo poliinsaturado de interesse econômico. O ácido  $\gamma$  – linolênico é metabolizado do ácido graxo linolênico e o primeiro intermediário na conversão de ácido linolênico em ácido araquidônico (Gustone, 1992). Devido ao potencial medicinal e nutricional dos ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), houve interesse considerável na produção desses compostos. Recentemente, a produção microbial de PUFA tem sido considerada um modo alternativo econômico para produzir grandes quantidades de ácidos graxos (Kennedy *et al.*, 1993).

A operação de secagem é uma importante etapa nas indústrias química e de alimentos. O objetivo básico da secagem de alimentos é remover água de um sólido até certo nível que minimize o ataque microbiano e reações químicas de deterioração (KROKIDA *et al.*, 2003); após a secagem há uma redução substancial de massa e volume do material, minimizando gastos com embalagem, estocagem e transporte (OKOS *et al.*, 1992). A secagem convectiva é a mais comumente utilizada industrialmente para a secagem de materiais orgânicos, e é um processo simultâneo que envolve transferências de calor e massa acompanhadas de mudanças de fase e de estado (BABALIS & BELESSIOTIS, 2004).

A secagem de *Spirulina platensis* constitui aproximadamente 30% do custo total de produção, e os métodos tradicionais utilizados na operação de secagem da biomassa são *spray dryer*, secagem por congelamento, secagem solar, secagem convectiva e leito de jorro (JIMÉNEZ *et al.*, 2003; MORIST *et al.*, 2001; DESMORIEUX & DECAEN, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2009). Muitos fatores podem ser influenciados na secagem convectiva de alimentos, como por exemplo: velocidade e temperatura do ar, difusão de água através do alimento, carga de sólido, espessura e geometria do material a ser seco. Entretanto, a remoção rápida de água diminui o valor nutricional e sensorial do alimento e permite a presença de fenômenos como o endurecimento e encolhimento (Vega *et al.*, 2007).

Devido a microalga *Spirulina platensis* ser fonte de biocompostos, como ficobiliproteínas (ficocianina) e ácidos graxos essenciais, se torna importante a otimização das condições de secagem dessa microalga. Em face disso, o objetivo do presente estudo foi otimizar a secagem de *Spirulina platensis* através da metodologia de superfície de resposta, considerando como variáveis independentes a temperatura do ar de secagem e a espessura de amostra. As respostas foram perda de ficocianina (%) e oxidação lipídica através do Índice de ácido tiobarbitúrico (TBA). Na melhor condição de secagem foi analisado o perfil de ácidos graxos e comparado com perfil da biomassa *in natura*.

### 5.4.3 MATERIAL E MÉTODOS

#### Matéria-prima

A microalga *Spirulina* foi cultivada em condições não controladas, em fotobiorreatores abertos de 450 L, na planta-piloto localizada do Laboratório de Engenharia Bioquímica – FURG (COSTA *et al.*, 2001). Durante o cultivo a água foi suplementada com meio Zarrouk 20% (ZARROUK, 1966) contendo (g L<sup>-1</sup>): NaHCO<sub>3</sub>, 16,8; NaNO<sub>3</sub>, 2,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,5; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,0; NaCl, 1,0; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,2; CaCl<sub>2</sub>, 0,04; FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,01; EDTA, 0,08 e micronutrientes. A concentração inicial de biomassa foi 0,15 g L<sup>-1</sup>. As amostras foram coletadas a cada 24h para determinar a concentração de biomassa por densidade ótica medida em espectrofotômetro (Quimis modelo Q108-DRM, São Paulo, Brasil) a 670 nm. No final do cultivo, a biomassa foi recolhida por filtração e em seguida prensada.

#### Secagem da biomassa

Os experimentos foram realizados em secador descontínuo de bandeja perfurada com escoamento paralelo do ar de secagem. As condições do ar de secagem foram: temperaturas de 50, 60 e 70 °C e velocidade de 2,5 m/s. As amostras foram nas espessuras de 3, 5 e 7 mm e a carga de sólidos utilizada na bandeja foi de 4 kg m<sup>-2</sup>. As amostras foram secas até atingir a umidade comercial, em torno de ±0,10 kg kg<sup>-1</sup> (base úmida). Após a secagem, todos os produtos foram submetidos as operações de moagem em moinho de facas (modelo Willey, Filadélfia, EUA) e

peneiramento (mesh 150), respectivamente. As amostras foram colocadas em sacos plásticos e estocadas à temperatura ambiente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

### Análises químicas

A amostra *in natura* foi caracterizada segundo as normas da AOAC (1995) para umidade, cinzas, proteína. Análise quantitativa e a extração de lipídios foram realizadas segundo Folch & Lees (1957). O conteúdo de carboidratos foi realizado por diferença.

### Conteúdo de Ficocianina

A análise quantitativa de ficocianina foi realizada pelo método espectrofotométrico proposto por Boussiba & Richmond (1979), na biomassa *in natura* e após a secagem. Primeiramente determinou-se a massa seca da amostra, pesando 2 g de amostra em cadinho de porcelana anteriormente pesado, e colocando na estufa com a amostra por 6 h. O cálculo do percentual de massa seca foi realizado subtraindo a massa total seca do peso do cadinho e o resultado foi dividido pela massa amostra úmida. Para análise de ficocianina, pesou-se 40 mg de *Spirulina* e adicionou-se 10 mL de tampão fosfato 0,1 M. As amostras em foram colocadas no refrigerador a 4°C por um período de 12 h. Após este período, as amostras foram submetidas a agitação e centrifugação (Fanem modelo Baby I 206BL, São Paulo, Brasil) a 10°C, 4000xg por 5 min. O sobrenadante foi retirado para realizar a leitura das absorbâncias a 620 nm em espectrofotômetro (Químis modelo Q-108DRM, São Paulo, Brasil) usando o tampão fosfato como branco. O cálculo do percentual de ficocianina foi realizado através da Equação 1:

$$\% \text{ Ficocianina} = \frac{A_{620} \cdot nd}{3,39 \cdot (m_{\text{amostra}}) \cdot (X_{\text{matéria seca}})} \cdot 100 \quad (1)$$

onde  $A_{620}$  é o comprimento de onda a 620 nm, nd é o número de diluições feitas na amostra (mL), 3,39 é o coeficiente de extinção para o comprimento de onda de 620 nm,  $m_{\text{amostra}}$  é a massa de amostra de *Spirulina* (g),  $X_{\text{matéria seca}}$  é a composição de

*Spirulina* seca (adimensional) e 100 é representativo de 100%. As análises foram realizadas em duplicata.

### **Teste de TBA**

As amostras secas foram imediatamente submetidas ao teste de TBA para avaliar a peroxidação lipídica. O teste de TBA foi realizado segundo metodologia proposta por Tiburcio *et al.* (2007) com algumas modificações: 10 g de *Spirulina* seca foram dissolvidas em 40 mL de clorofórmio e posterior filtração. O filtrado (10 mL) foi colocado em tubos de centrifuga (Fanem modelo Baby I 206BL, São Paulo, Brasil) com 10 mL de ácido tricloroacético 10% p/v e centrifugado por 15 min a 2000xg. O sobrenadante (4 mL) e 1 mL de ácido tiobarbitúrico (TBA) 0,02 M foram submetidos a agitação por 5 min e colocado no banho aquecido por 40 min para desenvolver a cor. Após foi realizada a leitura em espectrofotômetro (QUIMIS modelo Q-108DRM, São Paulo, Brasil) a 530 nm. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O valor de TBA foi expresso em mg de malonaldeído por kg de amostra em base seca e foi calculado usando a curva padrão obtida por reação de tetrametoxipropano 0,01 M com TBA.

### **Perfil de ácidos graxos**

Para a identificação e quantificação dos ácidos graxos, realizou-se a análise cromatográfica dos óleos da microalga *Spirulina platensis in natura* e desidratada. O preparo das amostras para a injeção no equipamento, na forma de ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada segundo a metodologia descrita por Metcalfe & Schimitz (1966).

Essa análise foi realizada em cromatógrafo gasoso (modelo VARIAN - 3400 CX, Palo Alto, EUA) equipado com coluna capilar DB-17 J&W Scientific (50% - fenil metilpolisiloxano). As análises dos ésteres de ácidos graxos foram realizados em duplicata pela injeção de 1 µL, SPLIT razão 1:50, em coluna capilar (30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno com um filme de 0,25 µm de espessura). As condições do cromatógrafo foram: temperatura do injetor 250°C, temperatura do detector de ionização de chama 300°C, o gás de arraste foi hélio com fluxo de 1,00 mL/min e velocidade linear de 24 cm/s. A temperatura inicial da coluna foi de 40°C,

permanecendo nesta temperatura por 1 min. A seguir foram realizadas três programações de temperatura: aumento a 6°C/min até 100°C durante 1 min, de 100 até 160°C durante 5 min e 160 a 230°C durante 10 min totalizando 48 min. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação direta dos tempos de retenção com padrões (SUPELCO TM 37), e quantificados por normalização de áreas.

### **Análise estatística**

A influência da temperatura do ar de secagem ( $X_1$ ) e a espessura das amostras ( $X_2$ ) foram avaliadas durante a secagem de *Spirulina platensis* através de um planejamento experimental fatorial completo ( $3^2$ ). As respostas para o planejamento foram o percentual de perda de ficocianina e valor de TBA das amostras desidratadas. A otimização foi realizada através da metodologia de superfície de resposta (Myer, 1976).

As variáveis independentes (fatores) investigadas no presente estudo, foram temperatura do ar de secagem e espessura de amostra. Estes fatores foram escolhidos por serem os mais importantes fatores para garantir condições adequadas de secagem dessa microalga (Desmorieux & Decaen, 2006; Oliveira *et al.*, 2009). Os valores reais dos fatores foram: 50, 60 e 70 °C para temperatura de secagem e 3, 5 e 7 mm para espessura de amostra. Os valores dos fatores na forma codificada foram (-1), (0) e (+1), respectivamente.

Para a análise de regressão dos dados experimentais foi utilizado o software Statistica 6.0 *for Windows* (StatSoft Inc., EUA). A significância estatística do modelo de segunda ordem (Equação 2) foi determinada através do Teste de Fisher e a variância do modelo obtido foi analisada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). As superfícies de respostas foram geradas para determinar as regiões ótimas de trabalho para as respostas perda de ficocianina e valor de TBA.

O modelo estatístico de segunda ordem é apresentado na Equação 2:

$$Y_n = b_0 + b_1X_1 + b_{11}X_1^2 + b_2X_2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (2)$$

onde  $Y_n$  é a resposta predita (em valor real),  $X_1$  é a temperatura na forma codificada,  $X_2$  é a espessura de amostra na forma codificada e  $b_n$  são os coeficientes de regressão.

Na melhor condição de secagem foi analisado o perfil de ácidos graxos e os resultados comparados através do teste de Tukey ao nível de significância de 95% ( $p \leq 5\%$ ), com o perfil de ácidos graxos da microalga *in natura*. O teste de Tukey foi realizado com auxílio do software Statistica 6.0 for Windows (StatSoft Inc., EUA).

#### 5.4.4 Resultados e discussão

A caracterização da microalga *Spirulina platensis in natura* foi a seguinte (em base úmida, b.u.): 75,7±0,2% de umidade, 1,7±0,2% de cinzas, 11,9±0,3% de proteína, 3,4±0,5% de lipídios e 7,3±0,1% de carboidratos (por diferença).

O conteúdo de ficocianina na biomassa *in natura* foi de 0,11 kg kg<sup>-1</sup>, sendo que a perda de ficocianina foi calculada em relação ao conteúdo inicial presente na biomassa *in natura*. A Tabela 1 apresenta os resultados para tempo total de secagem, percentagem de perda de ficocianina e valor de TBA.

Tabela 1 – Resultados do planejamento experimental fatorial para todos os experimentos de secagem.

n°	X <sub>1</sub> (Temperatura)	X <sub>2</sub> (Espessura)	Tempo total de secagem (min)	TBA*, (mg <sub>MDA</sub> /kg)	Perda de ficocianina (%)
1	-1	-1	192±9	1,43 ± 0,10	43,76 ± 0,11
2	0	-1	150±7	2,12 ± 0,03	43,84 ± 0,17
3	1	-1	133±12	2,27 ± 0,15	75,30 ± 0,12
4	-1	0	369±5	1,20 ± 0,01	56,24 ± 0,20
5	0	0	210±5	0,90 ± 0,02	40,17 ± 0,15
6	1	0	145±15	0,96 ± 0,05	76,15 ± 0,21

7	-1	1	608±10	0,88 ± 0,04	82,22 ± 0,13
8	0	1	300±6	0,76 ± 0,01	85,13 ± 0,14
9	1	1	214±5	0,65 ± 0,05	93,07 ± 0,12

\*Valor médio ± erro padrão (em réplica).

O valor de TBA é utilizado como indicador do grau de oxidação lipídica, quantificando os produtos secundários de oxidação. De acordo com Boran *et al.* (2006), o valor de TBA requerido para óleos de consumo humano, deve ser na faixa de 7-8 mg<sub>MDA</sub>/kg. Portanto, os óleos obtidos da microalga *Spirulina* desidratada em todas as condições de secagem (Tabela 1) apresenta qualidade oxidativa.

A operação de secagem é uma importante etapa para armazenagem de ficocianina na biomassa e juntamente com um eficiente método de extração, garantem máxima recuperação desse pigmento com taxa de pureza relativamente alta (DOKE Jr, 2005). Sarada *et al.* (1999) consideraram que a perda de concentração de ficocianina foi observada quando a biomassa úmida foi desidratada a elevadas temperaturas. O mesmo ocorreu no presente estudo, quando a biomassa foi seca a 70°C e na espessura de 7 mm (Tabela 1).

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise estatística da secagem convectiva de *Spirulina platensis*. Ambos os fatores de estudo, temperatura e espessura, tiveram efeito significativo ao nível de 95% ( $P < 0,05$ ) nas respostas perda ficocianina e valor de TBA.

Tabela 2 – Efeitos e significância estimada para a regressão não linear.

	Perda de ficocianina (%)				Valor de TBA (mg <sub>MDA</sub> / kg <sub>amostra</sub> )			
	Efeito	Erro puro	t(2)	p	Efeito	Erro puro	t(2)	P
Média	43,85	0,085	514,25	<0,001	0,96	0,006	163,41	< 0,001
X <sub>1</sub>	20,76	0,136	153,00	<0,001	0,12	0,009	12,50	< 0,001
X <sub>11</sub>	34,09	0,208	163,21	<0,001	0,03	0,015	2,30	0,148
X <sub>2</sub>	32,50	0,136	239,49	<0,001	-1,18	0,009	-125,38	< 0,001
X <sub>22</sub>	30,67	0,208	146,83	<0,001	0,75	0,015	51,50	< 0,001

$X_{12}$	-10,34	0,166	-62,23	<0,001	-0,53	0,011	-46,08	< 0,001
----------	--------	-------	--------	--------	-------	-------	--------	---------

$X_1$ : efeito linear da temperatura;  $X_{11}$ : efeito quadrático da temperatura;  $X_2$ : efeito linear da espessura;  $X_{22}$ : efeito quadrático da espessura;  $X_{12}$ : efeito de interação.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que a temperatura apresenta grande influência na resposta ficocianina durante a operação de secagem. O mesmo também foi observado em relação à espessura, devido ao fato que na maior espessura o material levar maior tempo para atingir a umidade comercial (Tabela 1).

Na Tabela 2 observa-se que os efeitos da espessura foram maiores que o da temperatura para o valor de TBA. A oxidação lipídica não ocorre usualmente em ácidos graxos saturados, somente em condições drásticas de temperatura. Entretanto, o valor de TBA na maior temperatura e espessura mostrou uma redução, isto pode ser explicado devido aos experimentos ocorrerem mais rapidamente na alta temperatura, e também na maior espessura o óleo ficou mais protegido da ação da temperatura.

Os resultados do modelo estatístico de segunda ordem são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo estatístico.

Efeito	SQ	GL	QM	$F_c$	$F_t^*$	$F_c/F_t$
Perda de ficocianina, %						
Regressão	4153,01	5	830,60	17,59	5,05	3,48
Residual	236,07	5	47,21	-	-	
Total	4389,08	10	-	-		
Valor de TBA, $mg_{MDA}/kg_{amostra}$						
Regressão	2,78	5	0,55	14,75	4,53	3,25
Residual	0,18	5	0,04	-	-	
Total	2,97	10	-	-		

SQ: Soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio;

\*Teste de Fisher F a 5% de probabilidade ( $p < 0.05$ ).

$F_c$ : valor calculado;  $F_t$ : valor tabelado.

O teste de F, apresentado na Tabela 3, mostra que o modelo foi preditivo, isto pode ser observado pelos valores calculados ( $F_c$ ), que foram 3,48 e 3,25 vezes maiores para as respostas perda de ficocianina e valor de TBA, respectivamente, para 95% de confiança. Essa é uma regra prática, um modelo tem significância estatística

quando o valor do F calculado ( $F_c$ ) for de 3-5 vezes maior que o valor de F tabelado ( $F_t$ ) (KHURY & CORNELL, 1996). Estes valores definem um ajuste satisfatório do modelo quadrático aos dados experimentais, e indicam que a 95% de variância, as respostas podem ser explicadas pelos modelos. As Equações 3 e 4 apresentam os modelos para as respostas perda de ficocianina e valor de TBA. Os coeficientes de correlação foram 0,95 e 0,94 para as respostas perda de ficocianina e valor de TBA, respectivamente.

$$Y_1 = 43,85 + 10,38X_1 + 17,04X_1^2 + 16,25X_2 + 15,33X_2^2 - 5,17X_1X_2 \quad (3)$$

$$Y_2 = 0,96 + 0,06X_1 - 0,59X_2 + 0,37X_2^2 - 0,26X_1X_2 \quad (4)$$

onde  $Y_1$  é a perda de ficocianina (%),  $Y_2$  é o valor de TBA ( $\text{mg}_{\text{MDA}}/\text{kg}_{\text{amostra}}$ ),  $X_1$  é a temperatura codificada e  $X_2$  é a espessura codificada.

As Figuras 1 e 2 apresentam as superfícies de respostas obtidas pelos modelos estatísticos (Equações 3 e 4) para a secagem de *Spirulina platensis*.

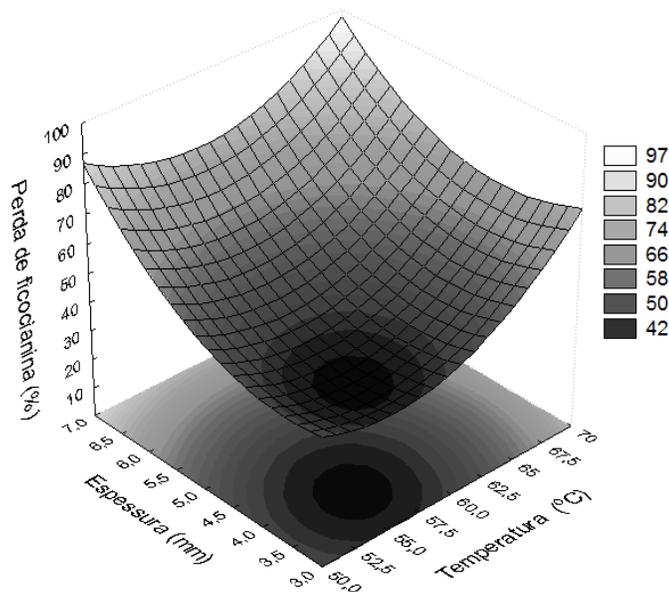


Figura 1 – Superfície de resposta para a ficocianina para o planejamento experimental fatorial completo  $3^2$ .

A condição de secagem com menor valor de perda de ficocianina foi considerada a melhor condição experimental de secagem. Observa-se nas Figuras 1 e 2 que os menores valores de perda percentual de ficocianina e de valor de TBA foram obtidos na temperatura de ar de secagem de 55°C e na espessura de amostra de 3,7 mm. Nesta condição foram determinados os valores de perda de ficocianina e de TBA, sendo estes de  $37,4 \pm 0,5\%$  e  $1,5 \pm 0,1 \text{ mg}_{\text{MDA}}/\text{kg}_{\text{amostra}}$ , respectivamente.

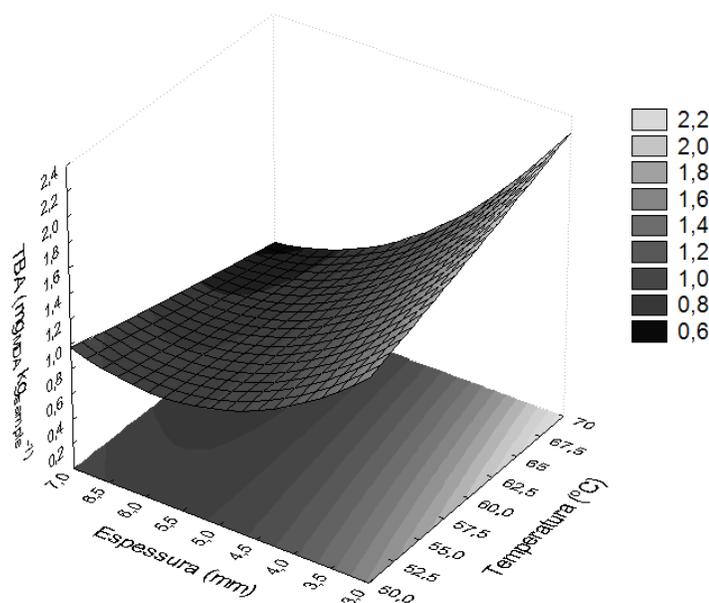


Figura 2 – Superfície de resposta para TBA para o planejamento experimental fatorial completo  $3^2$ .

Segundo Tiburcio *et al.* (2007) que estudaram a oxidação lipídica através do valor de TBA de *Spirulina platensis* em três métodos de secagem: ao sol, solar e secagem em bandeja e compararam com uma amostra padrão seca em *spray dryer*, também foi realizado um pré-tratamento na amostra. Os autores encontraram que o efeito combinado de TBHQ e branqueamento em micro-ondas foi o método mais efetivo de pré-tratamento para minimizar a oxidação lipídica na secagem de *Spirulina*, sendo que o menor valor de TBA foi obtido na secagem ao sol ( $0,47 \text{ mg}_{\text{MDA}}/\text{kg}_{\text{amostra}}$ ) ficando próximo a amostra controle seca em *spray* ( $0,43 \text{ mg}_{\text{MDA}}/\text{kg}_{\text{amostra}}$ ). Os autores sugeriram que a secagem ao sol, quando otimizada, produz um produto mais estável

que o produto seco em *spray dryer*, que é considerado um método padrão de microalgas. No presente estudo não foi utilizado pré-tratamento nas amostras, por esta razão o valor de TBA encontrado foi maior (Tabela 1) que o apresentado pela literatura.

Oliveira *et al.* (2008) explicam que a altas temperaturas de secagem em dois tipos diferentes de secadores (leito de jorro e bandeja) a quantidade de ficocianina extraída da *Spirulina platensis* diminui. Sarada *et al.* (1999) relatam que aproximadamente 50% da ficocianina presente na biomassa é perdida quando foram testadas diferentes técnicas de secagem inclusive *spray dryer* e secadores convectivos. Oliveira *et al.* (2009) estudaram a secagem convectiva de ficocianina em camada delgada com escoamento perpendicular do ar de secagem (60 °C e 4 kg m<sup>-2</sup>). Os autores observaram uma perda de 27% de ficocianina para um tempo total de secagem de 150 min. Métodos de secagem de baixo custo, como é o caso da secagem convectiva, quando otimizados, apresentam resultados satisfatórios quando comparados com técnicas como em *spray dryer* em termos de qualidade e bioavaliabilidade a baixo custo. Portanto, o método de utilizado no presente estudo foi considerado satisfatório através da análise estatística na secagem de *Spirulina platensis* e na melhor condição de secagem a perda de ficocianina foi de 37%. Este valor foi menor que o reportado pela literatura utilizando métodos mais caros e tradicionais de secagem de microalgas.

A Tabela 4 apresenta a composição dos principais ácidos graxos presentes na microalga *Spirulina platensis in natura* e na melhor condição de secagem.

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos da microalga *Spirulina platensis in natura* e seca.

Ácidos graxos (%)	<i>Spirulina in natura</i> <sup>1*</sup>	<i>Spirulina seca</i> <sup>1*</sup>
C11:0	3,50±0,01 <sup>a</sup>	3,48±0,02 <sup>a</sup>
C16:0	32,50±0,02 <sup>a</sup>	32,53±0,01 <sup>a</sup>
C16:1 ω7	13,09±0,02 <sup>a</sup>	13,10±0,02 <sup>a</sup>
C18:0	2,89±0,01 <sup>a</sup>	2,90±0,01 <sup>a</sup>
C18:1 ω9	3,10±0,02 <sup>a</sup>	3,20±0,02 <sup>a</sup>
C18:2 ω6 trans	13,88±0,01 <sup>a</sup>	13,86±0,02 <sup>a</sup>
C18:3 ω6 cis	20,60±0,02 <sup>a</sup>	20,56±0,01 <sup>a</sup>

Saturado	38,89±0,01 <sup>a</sup>	38,91±0,01 <sup>a</sup>
Monoinsaturado	16,19±0,02 <sup>a</sup>	16,30±0,02 <sup>a</sup>
Poliinsaturado	34,48±0,01 <sup>a</sup>	34,42±0,01 <sup>a</sup>
PUFA/SFA	0,88±0,02 <sup>a</sup>	0,88±0,02 <sup>a</sup>

\*Valores médios ± erro padrão, em réplica (n=2).

<sup>1</sup>Teste de Tukey: letras iguais indicam que não houve diferença significativa (p > 0.05).

Através do teste de Tukey pode ser observado na Tabela 4 que não houve diferença significativa (p < 0,05) entre os óleos obtidos da biomassa *in natura* e desidratada na melhor condição de secagem. Ambos os óleos obtidos da microalga *Spirulina platensis* apresentaram ácido linoléico e ácido linolênico em torno de 13,9% e 20,6%, respectivamente, e o ácido graxo trans-linolênico não foram afetados pela secagem. Zepka *et al.* (2007) estudaram a secagem convectiva da microalga *Aphanotece microscopia Nägeli* em diferentes condições de secagem avaliando o perfil de ácidos graxos e encontraram resultados similares aos apresentados no presente estudo. Os ácidos graxos são moléculas suscetíveis a exposição a altas temperaturas, podendo ocorrer transformações químicas na estrutura desses ácidos graxos, como polimerização, isomerização geométrica e ciclização intramolecular (BERDEAUX *et al.*, 2007; CERIANI & MEIRELLESS, 2007).

O óleo obtido da *Spirulina* é uma importante fonte de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados (MUFA e PUFA), em torno de 51% do total de ácidos graxos (Tabela 4). O processo térmico, bem como a exposição à luz, podem afetar o conteúdo de MUFA e PUFA devido ao processo de oxidação (MORIST *et al.*, 2001). Observa-se na Tabela 4 que a operação de secagem não modificou a estrutura química do ácido graxo linolênico e também não ocorreram transformações desfavoráveis nos nutrientes da microalga *Spirulina*. O alto conteúdo de PUFA eleva o valor nutricional dos alimentos, a recomendação para a dieta humana é que a relação poliinsaturado/saturado (PUFA/SFA) deve ser superior a 0,45 (CUTHBERTSON, 1989). Analisando a Tabela 4, observa-se que o perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina platensis* apresentou uma relação de PUFA/SFA de 0,88. Este resultado está de acordo com os resultados encontrados na literatura (CAMPANELLA *et al.*, 1999; TOKUSOGLU & ÜNAL, 2003) que consideraram a microalga como uma fonte potencial do ácido graxo essencial  $\gamma$  - linolênico.

### 5.4.5 Conclusão

A análise estatística da secagem convectiva de *Spirulina platensis* em camada delgada com escoamento paralelo mostrou um efeito significativo da temperatura do ar e da espessura de amostra ( $p < 0,05$ ) nas respostas perda de ficocianina e valor de TBA. A otimização da secagem da *Spirulina platensis* através da metodologia de superfície de resposta, apresentou a melhor condição na temperatura de secagem de 55°C e espessura de amostra de 3,7 mm. Nesta condição ocorreu uma perda de ficocianina de (37%) e valor de TBA (1,5 mg<sub>MDA</sub>/kg<sub>amostra</sub>).

O perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina* não foi afetado pela secagem quando comparado com a biomassa *in natura*, através do teste de Tukey a 95% de confiança. Os perfis de ácidos graxos das amostras de *Spirulina platensis in natura* e seca apresentaram uma razão entre os ácidos graxos poliinsaturados e saturados (PUFA/SFA) de 0,88, sendo que o recomendado para a dieta humana essa razão deve ser superior a 0,45. Os ácidos graxos palmíticos e  $\gamma$  - linolênico apresentaram altos valores (32,5% e 20,6%, respectivamente) do perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina in natura* e seca.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem a CAPES e FAPERGS pelo suporte à pesquisa.

### 5.4.6 Referências Bibliográficas

AOAC – **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**, 16th ed., v.1. Published by AOAC International, Arlington/USA, 1995.

Babalís, S.J., Belessiotis, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, 65, 449-458, 2004.

Berdeaux, O., Fournier, V., Lambelet, P., Dionisi, F., Sebedio, J.L., Destailats, F. Isolation and structural analysis of the cyclic fatty acid monomers formed from eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids during fish oil deodorization. **Journal of Chromatograph A**, 1138, 216-224, 2007.

Bhat, V.D., & Madyastha, K.M. Scavenging of peroxynitrite by phycocyanin and phycocyanobilin from *Spirulina platensis*: protection against oxidative damage to DNA. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 285, 262-266, 2001.

Boran, G., Karaçam, H., Boran, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, 98, 693-698, 2006.

Boussiba, S., Richmond, A. Isolation and purification of phycocyanins from the blue-green alga *Spirulina platensis*. **Archives of Microbiology**, 120, 155-159, 1979.

Campanella, L., Crescentini, G., Avino, P. Chemical composition and nutritional evaluation of some natural and commercial food products based on *Spirulina*. **Analisis**, 27, 533-540, 1999.

Ceriane, R., Meirelles, J.A. Formation of trans PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, 46, 375-385, 2007.

Cohen, Z. **Products from microalgae. Handbook of Microalgal Mass Culture**. CRC Press Inc, Boca Raton, 1986.

Costa, J.A.V., Colla, L.M., Duarte Filho, P.F. Improving *Spirulina platensis* biomass yield using a fed-batch process. **Bioresource Technology**, 92, 237-241, 2004.

Cuthbertson, W.F.J. What is a healthy food? **Food Chemistry**, 33, 53-80, 1989.

Desmorieux, H., Decaen, N. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. **Journal of Food Engineering**, 77, 64-70, 2006.

Doke Jr, J.M. An improved and efficient method for the extraction of phycocyanin from *Spirulina* sp. Intern. **International Journal of Food Engineering**, 1(5), 1-11, 2005.

Estrada, J.E.P., Bescós, P.B., Fresno, A.M.V. Antioxidant activity of different fractions of *Spirulina platensis* protean extract. **IL Farmaco**, 56, 497-500, 2001.

Glazer, A.N. Phycobiliproteins: a family of valuable widely used fluorophores. **Journal of Applied Phycology**, 6, 105-112, 1994.

Gustone, F.D.  $\gamma$ -linolenic acid. Occurrence and physical and chemical properties. *Progress in Lipid Research*, 31, 145-161, 1992.

Henrikson R. **Microalga *Spirulina* superalimento del futuro**. Ediciones Urano., 1994.

Jiménez, C., Cossío, B.R., Labella, D.F., Niell, X. The feasibility of industrial production of *Spirulina (Arthrospira)* in Southern Spain. **Aquaculture**, 217, 179-190, 2003.

Kennedy, M.J., Reader, S.L., & Davies, R.J.. Fatty Acid Production Characteristics of Fungi with particular Emphasis on Gamma Linolenic Acid Production. **Biotechnology and Bioengineering**, 42, 625, 1993.

Khury, A.I., & Cornell, J.A. **Response Surfaces**. 2nd Edition. New York, 1996.

Krokida, M.K., Karathanos, V.T., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris. D. Drying kinetics of some vegetables. *Journal Food Engineering*, 59, 391-403, 2003.

Metcalf, L.D.A.A., Schimitz, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, 38, 510, 1966.

Morist, A., Montesinos, J.L., Cusidó, J.A., Gòdia, F. Recovery and treatment of *Spirulina platensis* cells cultured in a continuous photobioreactor to be used as food. **Process Biochemistry**, 37, 535-547, 2001.

Myer, R.H. **Response surface methodology**. Library of Congress. New York, 1976.

Okos, M.R., Narasimhan, G., Singh, R.K., Witnauer, A.C. **Food dehydration**. In D. R. Hedman & D. B. Lund (Eds.), *Handbook of food engineering*. New York, 1992.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A., Pinto, L.A.A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis* utilizing perpendicular air flow. **Bioresource Technology**, 100, 1297-1303, 2009.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A., Pinto, L.A.A. Phycocyanin content of *Spirulina platensis* dried in spouted bed and thin layer. **Journal of Food Process Engineering**, 31, 34-50, 2008.

Richmond, A. **Spirulina**. In: Borowitzka, M.A., Borowitzka, L.J. (Eds.), *Micro-Algal Biotechnology*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.

Romay, C., Armesto, J., Ramirez, D., González, R., Ledon, N., García, I. Antioxidant and anti-inflammatory properties of C-phycocyanin from blue-green algae. **Inflammation Research**, 47, 36-41, 1998.

Sarada, R., Pillai, M.G., Ravishankar, G.A. Phycocyanin from *Spirulina* sp: influence of processing of biomass on phycocyanin yield, analysis of efficacy of extraction methods and stability studies on phycocyanin. **Process Biochemistry**, 34, 795-801, 1999.

Tiburcio, P.C., Galvez, F.C.F., Cruz, L.J., Gavino, V.C. Determination of shelf life of *Spirulina platensis* (M12) grown in the Philippines. **Journal of Applied Phycology**, 19, 727-731, 2007.

Tokusoglu, Ö., & Ünal, M.K. Biomass nutrients profiles of three microalgae: *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris*, and *Isochrysis galbana*. **Journal of Food Science**, 68, 1144-1148, 2003.

Vega, A., Fito, P., Andrés, A., Lemus, R. Mathematical modeling of hot-air drying kinetics of red bell pepper (var. Lamuyo). **Journal of Food Engineering**, 79, 1460-1466, 2007.

Vonsahk, A. **Spirulina platensis (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology**. Taylor & Francis, London., 1997.

Yoshida, A., Takagaki, Y., Nishimune, T. Enzyme immunoassay for phycocyanin as the main component of *Spirulina* color in foods. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, 60, 57-60, 1996.

Zarrouk, C. **Contribution à l'étude d'une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina maxima***. Ph.D. Thesis, Paris, 1966.

Zepka, L.Q., Lopes, E.J., Goldbeck, R., Queiroz, M.I. Production and biochemical profile of the microalgae *Aphanothece microscopica* Nägeli submitted to different drying conditions. **Chemical Engineering and Process**, 47, 1305-1310, 2007.

## 6 CONCLUSÃO

Na avaliação das isotermas de adsorção e dessorção da microalga *Spirulina platensis*, o modelo de GAB apresentou melhor ajuste dos dados experimentais. Os valores de umidade de monocamada ( $X_m$ ) foram de 0,11, 0,067 e 0,059 kg kg<sup>-1</sup> (b.u.) para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C, respectivamente. A umidade de monocamada ( $X_m$ ) e a área superficial, calculada a partir de  $X_m$  diminuiu com o aumento da temperatura. Os valores da área de superfície de água calculados pelos modelos de GAB e BET foram similares.

O calor de sorção diminuiu com o aumento do grau de umidade e aproximou-se do calor latente da água pura, enquanto que os valores das entropias aumentaram com o aumento do grau de umidade. O calor de sorção e a entropia da isoterma de dessorção apresentaram comportamento similar. A teoria da compensação entalpia-entropia pode ser aplicada com sucesso para descrever o comportamento da umidade de adsorção e de dessorção da *Spirulina*, indicando que o processo é controlado pela entalpia.

Todos os modelos de secagem apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais. O modelo de Henderson e Pabis foi escolhido para a estimativa da difusividade efetiva de umidade ( $Def$ ), sendo os valores iguais a  $5,54 \times 10^{-11}$ ,  $6,60 \times 10^{-11}$  e  $1,58 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, respectivamente, para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C. A

dependência da temperatura com a Def foi descrita através da equação de Arrhenius, sendo o valor de Energia de Ativação para a difusão de umidade de 47,9 kJ/mol.

A temperatura influenciou na mudança de cor dos produtos após a secagem. Houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e ângulo de Hue entre os produtos secos quando comparados ao produto *in natura*.

A análise estatística da secagem convectiva de *Spirulina platensis* em camada delgada com escoamento paralelo mostrou um efeito significativo da temperatura do ar e da espessura de amostra, apresentando como a melhor condição a temperatura de secagem de 55 °C e espessura de amostra de 3,7 mm. Nesta condição ocorreu uma perda de ficocianina de (37%) e valor de TBA (1,5 mg<sub>MDA</sub>/kg).

O perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina* não foi afetado pela secagem quando comparado com a biomassa *in natura*, através do teste de Tukey a 95% de confiança. Os perfis de ácidos graxos das amostras de *Spirulina platensis in natura* e seca apresentaram uma razão entre os ácidos graxos poliinsaturados e saturados (PUFA/SFA) de 0,88. Os ácidos graxos palmíticos e  $\gamma$  - linolênico apresentaram altos valores (32,5% e 20,6%, respectivamente) do perfil de ácidos graxos da microalga *Spirulina in natura* e seca.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o término deste trabalho são feitas algumas sugestões para a continuidade desta pesquisa:

(i) Analisar o perfil de aminoácidos da microalga *Spirulina platensis* desidratada;

(ii) Analisar a secagem de *Spirulina platensis* e outras microalgas em leito de jorro nas geometrias cônica, cone-cilíndrica e bidimensional;

(iii) Analisar a cinética de rehidratação dos produtos desidratados em diferentes técnicas de secagem;

(iv) Produzir biofilmes utilizando a microalga *Spirulina* desidratada;

(v) Modelar a secagem de *Spirulina* ou outras microalgas, considerando o encolhimento do material durante a operação.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Angelo, A. J. St. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 36, 175–224, 1996.

Anderson, R.B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation. **Journal of the American Chemical Society**, 68, 686-691, 1946.

Arslan, N., Togrul, H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in chamber under controlled humidity and thermodynamics approach. **Journal of Food Engineering**, 69, 133–145, 2005.

Aviara, N.A.; Ajibola, O.O.; Dairo, U.O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, Amsterdam, v.83, n.4, 423-431, 2002.

Bala, B.K.; Woods, J.L. Thin layer drying models for malts. **Journal Food Engineering**, 16, 239-149, 1992.

Barbosa-Cánovas, G.V.; Veja-Mercado, H. **Dehydration of foods**. New York: Chapman & Hall, 330p, 1996.

Belghit, A., Kouhila, M., Boutaleb, B.C. (2000) Experimental study of drying kinetics by forced convection of aromatic plants. **Energy Conversion and Management**, 41(12), 1303-1321.

Belay, A.; Ota, Y.; Miyakawa, K.; Shimamatsu, H. Current knowledge on potential health benefits of *Spirulina*. **Journal of Applied Phycology**, 5, 235–241, 1993.

Bobbio, F.O.; Bobbio P.A. **Introdução à química de alimentos**. Ed. Varela, São Paulo, 2001.

Borowitzka, M.A. **Products from algae**. In: Phang S.M., Lee Y.K., Borowitzka M.A., Whitton B.A., eds. *Algal Biotechnology in Asia-Pacific Region*. Kuala Lumpur: University of Malaya, p. 5–15, 1994.

Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, p.309-319, 1938.

Cavalcante, J. A. **Análise experimental da cinética de secagem da alga marinha *Sargassum sp.*** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 169 p. 2003. Tese de Doutorado.

Chirife, J. (1983) **Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods**. In: MUJUMDAR, A. *Advances in drying*. Washington/ New York/ London. Ed. Hemisphere Publishing Corporation, 3, 73-102.

Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; Dalcanton, F.; Reichert, C. C.; Durante, A. J. Simultaneous cultivation of *Spirulina platensis* and the toxigenic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. **Zeitschrift fur Naturforschung**, Tübingen, v. 61c, p. 105-110, 2006.

Colla, L.M.; Furlong, E.B.; Costa, J.A.V. *Spirulina platensis* effects on the levels of total cholesterol, hdl and triacylglycerols in rabbits fed with a hypercholesterolemic diet. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 50(1),161-167, 2007.

Cohen, Z. **The chemical of Spirulina**. In: Vonshak, A. *Spirulina platensis* (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology. London: Taylor & Francis, 1997.

COUGO, R.S. **Influência da temperatura, iluminância e taxa de aeração na concentração de biomassa da cianobactéria *Spirulina platensis***. FURG, Rio Grande, RS, 2001. Dissertação de Mestrado.

Crank, J. **The Mathematics of Diffusion**. Inglaterra, 2ed. Clarendon Press, Oxford, 1975. 414 p.

Crosby, T.G. **Fats and oils: properties, processing technology, and commercial shortening**. In: Hui YH (ed) Encyclopedia of food science and technology, vol 2. Wiley, New York, pp 832–844, 1992.

Delgado, A.E.; Sun, D. Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork. **Journal of Food Engineering**, 51, 163-170, 2002.

Desmorieux, H.; Decaen, N. (2006) Convective drying of *Spirulina* in thin layer. **Journal Food Engineering**, 77, 64-70.

Desmorieux, H., & Hernandez, F. (2004) Biochemical and physical criteria of *Spirulina* after different drying processes. In: Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS), B, pp. 900–907.

Estrada, J.E.P.; Bescós, P.B.; Fresno, A.M.V. Antioxidant activity of different fractions of *Spirulina platensis* protean extract. **IL Farmaco**, 56, 497-500, 2001.

Fennema, O.R. **Química de los alimentos**, 2ª ed. Editorial Acribia, 1993. 549p.

Fennema, O.R. **Química de los alimentos**. 2ed. Zaragoza: Acribia, 2000. 1258p.

Foust, A.S.; Wenzel, L.A.; Clump, C.W.; Maus, L.; Anderson, L.B. **Princípios das operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1983. 2ª ed.

Gava, A.J.; Silva, C.A.B.; Frias, J.R.G. **Tecnologia de Alimentos: princípios e aplicações**. Ed. Nobel. 2009. 509p.

Geankoplis, C. **Transport and Unit Operations**. 2nd Ed. Prentice-Hall International Inc. New Jersey, USA, 1983. 921p.

Hamilton, R.J. **The chemistry of rancidity in foods**. In: HAMILTON, R. J.; ALLEN, J. C. Rancidity in foods. 3th ed. London: Blackie Academic & Professional, 1-21, 1994.

Hernandez, F.S. (2006) Contribution à l'étude du séchage de la spiruline et de son impact sur la qualité biochimique du produit sec. Tese de l'Université Claude Bernard de Lyon 1, France.

Henrikson, R. **Microalga *Spirulina* superalimento del futuro**. Ediciones Urano, 1994. 222p.

Karathanos, V. T.; Belessiotis, V. G. Application of thin-layer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits. **Journal Agriculture Engineering Research**, 74, 355-361, 1999.

Kaya, S.; Kahyaoglu, T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. **Journal of Food Engineering**, 78, 413-421, 2007.

Kaya, S.; Kahyaoglu, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamcs of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, 76(2), 139-147, 2006.

Krug, R.R.; Hunter, W.G.; Greiger, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, 80, 2335-2341, 1976a.

Krug, R.R.; Hunter, W.G.; Greiger, R.A. Enthalpy-entropy compensation. Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, 80, 2341-2352, 1976b.

Kumar, A.J.; Singh, R.R.B.; Patil, G.R.; Patel, A.A. Effect of temperature on moisture desorption isotherm of kheer. **Food Science and Technology**, 38, 303-310, 2005.

Madamba, P.S.; Driscoll, R.H.; Buckle, K.A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, 28(2), 109-119, 1996.

Mayta, S.M.A.; Massarani, G.; Pinto, J.C. Modeling of grain drying in continuous cross-flow sliding bed dryers. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.74, 1996.

McCormick, P.Y.; Porter, H.F.; Lucas, R.L.; Wells, D.F. **Solids drying fundamentals**. In: PERRY, R.H. And CHILTON, C.H. Chemical engineer's handbook. McGraw Hill Book Company, 5.ed., section 20:1-16, 1983.

Minkova, K.M.; Tchernov, A.A.; Tchorbadjieva, M.I.; Fournadjieva, S.T.; Antova, R.E.; Busheva, M.Ch. Purification of C-phycocyanin from *Spirulina (Arthrospira) fusiformis*. **Journal Biotechnology**, 102, 55–59, 2003.

Morais, M.G.; Costa, J.A.V. Perfil de ácidos graxos de microalgas cultivadas com dióxido de carbono. **Ciência e Agrotecnologia**, 32(4), 1245-1251, 2008.

Morist, A.; Montesinos, J.L.; Cusidó, J.A.; Gòdia, F. Recovery and treatment of *Spirulina platensis* cells cultured in a continuous photobioreactor to be used as food. **Process Biochemistry**, 37, 535-547, 2001.

Oliveira, W.P.; Freitas, L.A.P; Freire, J.T. **Secagem de Produtos Farmacêuticos**. IN FREIRE & SILVEIRA: Fenômenos de Transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações. Editora Suprema, São Carlos – SP, 307-343, 2009.

Oliveira, E.G. **Secagem de *Spirulina platensis*: análise das técnicas de leito de jorro e camada delgada**. FURG, Rio Grande, RS, 2006. 77p. Dissertação de Mestrado.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A, Pinto L.A.A. Phycocyanin content of *Spirulina platensis* dried in spouted bed and thin layer. **Journal of Food Process Engineering**, 31, 34–50, 2008.

Oliveira, E.G., Rosa, G.S., Moraes, M.A, Pinto L.A.A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis*. **Bioresource Technology**, 100, 1297–1303, 2009.

Ordóñez, J. A.; Rodrigues, M.I.C; Alvarez, L.F.; Sanz, M.L.G.; Miguillón, G.D.G.F.; Perales, L.I.H. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, V.1, 2005. 294.

Osawa, C.C.; Felício, P.E.; Linery, A.G.G. Teste de TBA aplicado a carnes e derivados: métodos tradicionais, modificados e alternativos. **Química Nova**, 28(4), 655-663, 2005.

Parti, M.; Dugmanics, I. Diffusion coefficient for corn drying. **Transactions of the ASAE**, 31(1), 279-283, 1990.

Patton, S.; Keeney, M.; Kurtz, G.W. Compounds producing the kreis color reaction with particular reference to oxidized milk fat. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 28(9), 391-393, 1951.

Pelczar, M.J.; Chan, E.C.S.; Krieg, N.R. **Microbiology: Concepts and applications**. Ed. Mc Graw-Hill. 1993, 315p.

Perry, R.H., Chilton, G.H. **Manual de Engenharia Química**. 5ª Ed. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

Pezzuti, A.; Crapiste, G.H. Sorptional equilibrium and drying characteristic of garlic. **Journal of Food Engineering**, 29, 75-79, 1997.

PINTO, L. A. A. **Cinética de secagem de filés de peixe: uso de um modelo difusivo com variação de volume**. UFSCar, São Carlos, SP, 1996. 154p. Tese de Doutorado.

Ribeiro, E.P.; Seravalli, E.A.G. **Química de Alimentos**. 2ª Edição. Ed. Edgard Blücher LTDA, 2007. 184p.

Richmond, A. In: Borowitzka, M. And Borowitzka, L. **Products from algae, biotechnology in the Asia Pacific**, Region. University of Malaya, 1994, 477p.

Santiago-Santos, M.; Ponce-Noyola, T.; Olvera-Ramírez, R.; Ortega-Lopez, J.; Cañizares-Villanueva, R.O. Extraction and purification of phycocyanin from *Calothrix* sp. **Process Biochemistry**, 39, 2047-2052, 2004.

Sarada, R.; Pillai, M.G.; Ravishankar, G.A. Phycocyanin from *Spirulina* sp: influence of processing of biomass on phycocyanin yield, analysis of efficacy of extraction methods and stability studies on phycocyanin. **Process Biochemistry**, 34, 795–801, 1999.

Sgarbieri, V.C. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades–degradações–modificações**. São Paulo: Livraria Varela, 1996. 517p.

Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, A., Rosselló, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, 80(4), 1293–1301, 2007.

Soni, B.; Kalawadia, B.; Trivedi, U.; Madamwar, D. Extraction, purification and characterization of phycocyanin from *Oscillatoria quadripunctulata* – isolated from rocky shores of BET Dwarka, Gurajat, India. **Process Biochemistry**, 41, 2017-2023, 2006.

Strumillo, C.Z.; Kudra, T. **Drying: Principles, Applications and Design**. In Hughes, R. Topics in Chemical Engineering. v.3, UK: Gordon and Breach Science Publisher, 1986.

Tobinaga, S.; Pinto, L.A.A. **Secagem de matérias fibrosos: músculos de peixes**. IN: FREIRE & SARTORI: Tópicos especiais em secagem, vol.1. Ed. São Carlos - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, p.211-251. 1992.

Vernerey, A.; Albiol, J.; Lasseur, C.; Godia, F. Scale-up and design of a pilot-plant photobioreactor for the continuous culture of *Spirulina platensis*. **Biotechnology Progress**, 17, 431-438, 2001.

Vonsahk, A. ***Spirulina platensis* (Arthrospira) Physiology, cell-biology and biotechnology**. London: Taylor & Francis, 1997.

Zarrouk, C. **Contribution à l'étude d'une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina maxima*.** 1966. Ph.D. Thesis, University Paris.

## 9 APÉNDICES

### 9.1 Resultados dos ensaios de secagem

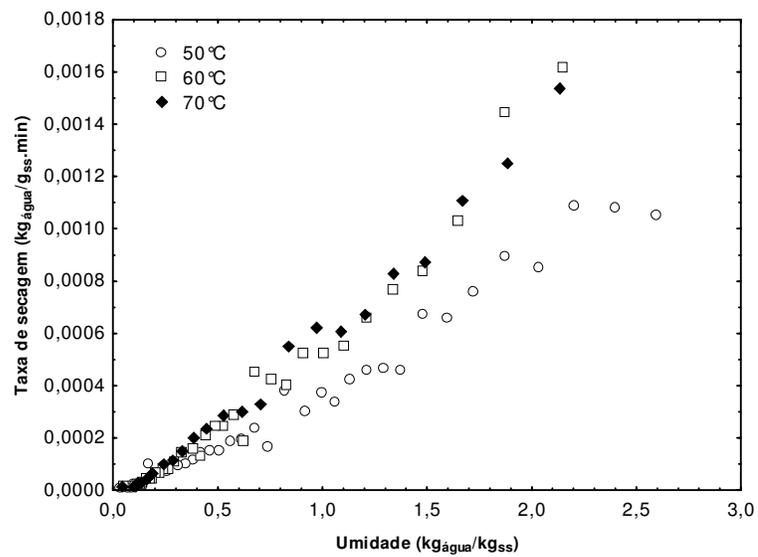


Figura A1 – Taxa de secagem na espessura de 3 mm, escoamento paralelo.

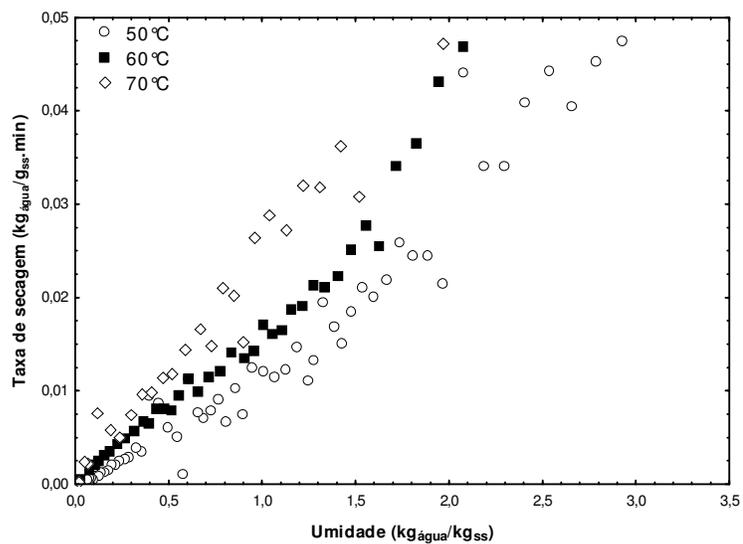


Figura A2 – Taxa de secagem na espessura de 5 mm, escoamento paralelo.

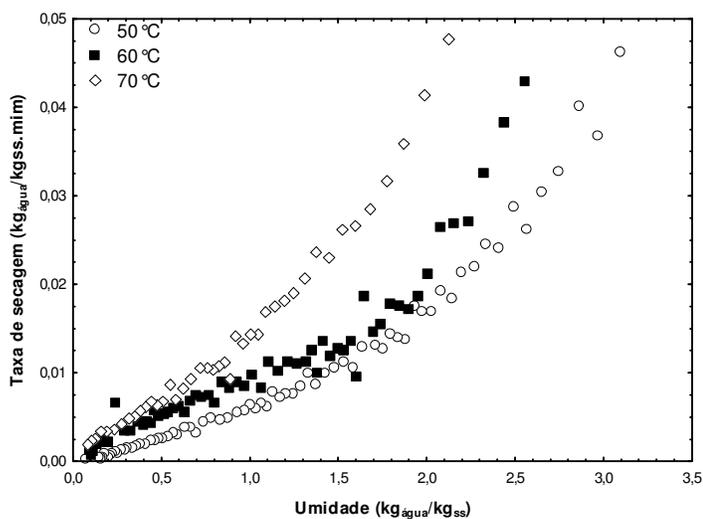


Figura A3 – Taxa de secagem na espessura de 7 mm, escoamento paralelo.

Tabela A1 – Valores de atividade de água em diferentes concentrações de ácido sulfúrico, nas temperaturas estudadas.

Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg kg <sup>-1</sup> )	Temperatura					
	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
	Atividade de água (a <sub>w</sub> )					
0,20	0,878	0,873	0,878	0,888	0,890	
0,25	0,816	0,817	0,824	0,829	0,830	
0,30	0,749	0,747	0,753	0,770	0,776	
0,35	0,665	0,666	0,674	0,681	0,682	
0,40	0,568	0,565	0,574	0,582	0,584	
0,45	0,458	0,461	0,470	0,483	0,488	
0,50	0,355	0,355	0,366	0,380	0,388	
0,55	0,258	0,260	0,267	0,280	0,287	
0,60	0,167	0,170	0,178	0,189	0,199	
0,65	0,093	0,097	0,102	0,110	0,124	
0,70	0,043	0,045	0,049	0,055	0,061	

Fonte: Perry & Green (1997).

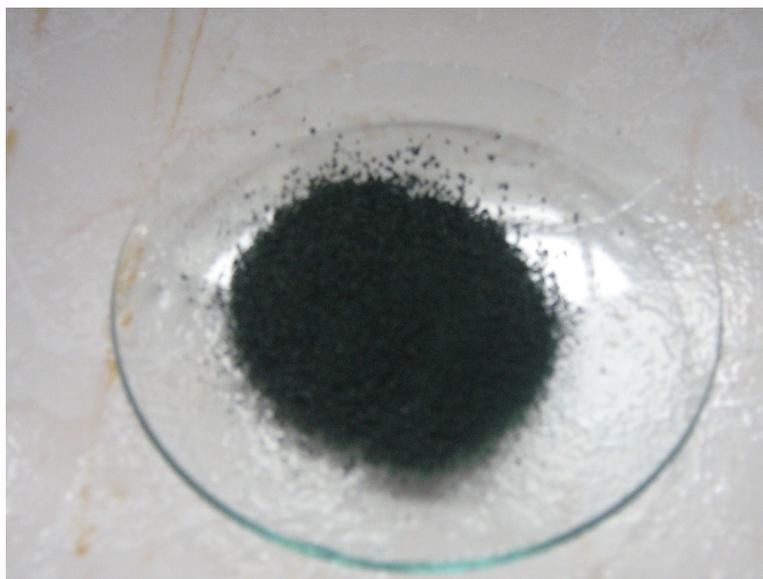
## 9.2 Fotos dos ensaios



Figura A4 – Microalga *Spirulina platensis* in natura.



**Figura A5 – Microalga *Spirulina platensis* na forma de *pellets* cilíndricos utilizada nos ensaios de secagem.**



**A6 – Microalga *Spirulina platensis* seca e moída em moinho de facas.**

### **9.3 Artigos do mestrado publicados durante o doutorado**

#### **9.4 Outras produções no tema desenvolvido**