

SECAGEM DE FOLHAS DE PITANGUEIRA (*Eugenia uniflora*) EM MICROONDAS À VÁCUO: INFLUÊNCIA DO PROCESSO NOS ATRIBUTOS DE QUALIDADE DAS FOLHAS E EXTRATOS SUPERCRÍTICOS

CANABARRO, N.I.^{1*}, MAZUTTI, M.A.², FERREIRA, M.C.³

¹Paul Scherrer Institut, Villigen, Suíça

²Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

³Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: canabarro34@gmail.com

RESUMO – Este trabalho avaliou a secagem de folhas de pitangueira em micro-ondas à vácuo (MOV) via abordagens experimental e modelagem matemática, bem como a influência da secagem na cor das folhas, no rendimento e composição dos extratos obtidos via extração supercrítica. O modelo difusivo considerando difusividade efetiva variável foi ajustado aos dados experimentais, resultando em coeficientes de correlação próximos à unidade e valores de erro quadrático médio menores que 2%. Fatores como a umidade das folhas e a potência do micro-ondas apresentaram influência significativa nos valores da difusividade efetiva, um parâmetro que permite quantificar a resistência associada à transferência de umidade no interior das folhas. A influência da secagem com MOV nos rendimentos de extração, cor e composição dos extratos também foi avaliada. Os resultados mostram que a secagem com MOV pode ser uma ótima opção frente a métodos de secagem como a convectiva, contudo, estudos voltados à escalabilidade do processo em termos econômicos e energéticos devem ser conduzidos para viabilizar o processo.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de ervas aromáticas e medicinais tem ganhado destaque nos últimos anos devido a sua ampla gama de aplicações na composição de cosméticos, alimentos, medicamentos, entre outros (El-Sayed e Youssef, 2019). Somado a isso, estes materiais vegetais também podem contribuir com o conceito de sustentabilidade, que implica na adoção de práticas que evitem ou reduzam impactos ambientais no processamento de determinado produto. As métricas voltadas ao conceito de sustentabilidade tem elevado a busca por compostos bioativos, uma vez que esses podem ser empregados como alternativa aos compostos químicos de origem petroquímica que compõe inúmeros produtos comercializados atualmente (Istqomah *et al.*, 2022). O Brasil, país com fauna e flora diversificadas, apresenta grande potencial para

se tornar um importante fornecedor de produtos sustentáveis e que englobem o conceito de bioeconomia, principalmente a partir da extração de compostos bioativos presentes em matrizes vegetais como flores, folhas e subprodutos das indústrias de processamento de alimentos (cascas, peles e sementes de frutos, etc) (Bondam *et al.*, 2022; Freitas *et al.*, 2021). Devido à variedade de condições climáticas das diferentes regiões brasileiras, cultivares de várias partes do mundo são capazes de serem cultivados no país (Embrapa, 2022). Ademais, ainda existem espécies nativas que são encontradas em praticamente todo território nacional que favorecem seu próprio cultivo e manejo (Peixoto *et al.*, 2010), como é o caso da pitangueira.

Oriunda da família das *Mirtáceas*, a pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) é muito conhecida pelo seu fruto, a pitanga (Peixoto *et al.*, 2010). A pitanga possui coloração

avermelhada e ótimo valor nutricional, sendo consumida na sua forma fresca ou processada como sucos e geleias, sorvetes e usada na formulação de cosméticos (Victoria *et al.*, 2012). Além do fruto, as suas folhas geralmente são utilizadas na medicina popular na forma de infusões para tratar dores reumáticas, inflamações e febre (Auricchio e Bacchi, 2003). A obtenção de antocianinas, carotenóides, compostos fenólicos e terpenos a partir do fruto e das folhas de pitangueira tem sido objeto de estudo de pesquisadores. Técnicas como a extração com fluidos supercríticos foram investigadas, com intuito de reduzir a pegada de carbono e os impactos ambientais associados ao processo, que geralmente faz uso de solventes orgânicos (Kritsotakis *et al.*, 2022). Contudo, a alta taxa de degradabilidade apresentada por materiais biológicos dificulta a exploração adequada de suas propriedades terapêuticas em escala comercial. A preservação destas propriedades está condicionada a redução da umidade do material logo após a sua colheita. O alto conteúdo de umidade torna as folhas suscetíveis à ação de microrganismos e, desta forma, a umidade deve ser reduzida a níveis que reduzam a atividade microbiana e degradação do produto.

A secagem é a operação unitária empregada para a remoção da umidade de materiais sólidos e envolve a transferência simultânea de calor e massa entre o agente de secagem e o sólido. A secagem convectiva é um dos métodos mais empregados na secagem de folhas (Lima, 2013, Rosanova, 2017, Canabarro, 2019a). Contudo, quando parâmetros de qualidade como composição de extrato e cor são avaliados, métodos que diminuam o tempo de secagem e evitem a exposição ao ar se mostram mais promissores (Therdthai e Zhou, 2009; Calín-Sánchez *et al.*, 2011). A secagem em micro-ondas à vácuo (MOV), por exemplo, permite a remoção da umidade em ambiente com baixa exposição do sólido ao ar e com taxas de secagem superiores às encontradas na secagem convectiva (Calín-Sánchez *et al.*, 2012). O trabalho desenvolvido por Therdthai e Zhou (2009) apresenta a influência positiva da secagem com MOV em relação a cor das folhas de hortelã, evidenciando que a ação do ar resulta em folhas mais escuras e com perda significativa de

clorofila. Da mesma forma, o trabalho de Calín-Sánchez *et al.* (2011) mostra que a redução do tempo de secagem e a preservação das folhas do contato com o ar oferecidos pela secagem com MOV é favorável para a manutenção de compostos bioativos presentes nas folhas de manjeriço. No aquecimento por micro-ondas, o campo elétrico é convertido em um campo magnético que atua diretamente na agitação de moléculas polares, como é o caso da água. A elevação no grau de agitação das moléculas acarreta o aquecimento do material e, conseqüentemente, na transferência de umidade do seu interior para a sua superfície. Além disso, a ação do vácuo reduz a pressão de vapor no sistema, favorecendo a secagem a temperaturas mais baixas e diminuindo a resistência à transferência de umidade a partir da superfície do material (González-Cavieres *et al.*, 2021). Na literatura, alguns trabalhos já relataram as vantagens da secagem com MOV na composição de extratos de ervas aromáticas e medicinais (Calín-Sánchez *et al.*, 2011, 2012; Yousif, 1999). Em trabalhos anteriores, Canabarro *et al.* (2019a, 2019b) avaliaram os efeitos da secagem convectiva em atributos de qualidade como umidade final, rendimento e composição dos extratos para folhas de pitangueira processadas em um secador de esteira transportadora. Os resultados obtidos sugerem que tanto maiores tempos de residência quanto a temperatura são fatores que influenciam negativamente o rendimento e composição dos extratos. O ar é um agente oxidante e elevados tempos de residência permitem maior contato entre ar e material, levando à oxidação de compostos de interesse. Da mesma forma, temperaturas elevadas impactam os compostos voláteis presentes nos extratos. Contudo, não foram encontrados estudos abordando a secagem de folhas de pitangueira utilizando métodos que evitam ou diminuem o contato com agentes oxidantes usando mecanismos alternativos para promover a transferência de calor durante o processo.

Neste trabalho foram analisados a secagem de folhas de pitangueira por MOV e o impacto da secagem em atributos de qualidade como a cor das folhas, o rendimento e a composição dos extratos obtidos via extração supercrítica com CO₂. A análise da secagem foi conduzida a partir de dados experimentais e

através de modelagem matemática das curvas de secagem. A variação da umidade das folhas em função do tempo sob diferentes potências de aquecimento foi descrita pela segunda lei de Fick da difusão, considerando difusividade efetiva (D_{eff}) variável. Para fins de comparação em relação aos atributos de qualidade, os resultados obtidos foram comparados com resultados anteriores obtidos pelos autores para secagem convectiva.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de secagem foram realizados no Centro de Secagem do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos e o material utilizado neste estudo foi a folha de pitangueira (*Eugenia uniflora* L.). As folhas foram obtidas a partir de plantas cultivadas no campus da Universidade Federal de São Carlos (São Paulo, Brasil). Após a secagem, as folhas foram moídas e acondicionadas na ausência de luz e calor, sendo submetidas a um processo de extração supercrítica com dióxido de carbono para avaliação da influência da potência de secagem no rendimento da extração e na composição de compostos bioativos presente nos extratos.

Os ensaios de extração supercrítica bem como as análises de composição dos extratos foram realizados no Laboratório *Biotec Factory* do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria.

2.1 Ensaios de secagem

Os experimentos de secagem foram realizados em triplicata em secador de micro-ondas equipado com o sistema de vácuo (White-Westinghouse modelo EM 3500B, 1350 W, 2450 MHz), onde potências de 120, 240 e 360 Watts foram avaliadas. O trabalho realizado por Santos Jr e Ferreira (2022) realizou a aferição da potência fornecida pelo micro-ondas, e os autores obtiveram a correlação entre potência real e nominal conforme descrito na Equação (1).

$$\text{Pot}_{\text{real}} = 1.327\text{Pot}_{\text{nom}} - 129.55 \quad (1)$$

onde Pot_{real} e Pot_{nom} são a potência real e nominal do equipamento, respectivamente.

O sistema de vácuo é composto por uma célula hermeticamente selada onde vácuo é aplicado através de uma bomba (Barnant, 400-1901, 120 kPa). Amostras de 10,0 g de folhas foram colocadas em uma bandeja de plástico perfurada. A perda de peso das amostras foi monitorada em intervalos de 1 minuto através de uma balança eletrônica digital (Model BP 3100S, Satorius, Germany). Os experimentos foram finalizados quando variação significativa de massa não foi mais observada depois de três pesagens consecutivas. Com os dados obtidos foram calculados a razão de umidade (MR) e a taxa de secagem (N), através das Equações (2) e (3):

$$\text{MR} = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (2)$$

$$N = \frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \quad (3)$$

onde X é a umidade do material em um tempo t qualquer, X_e é a umidade de equilíbrio e X_0 é a umidade inicial do material.

2.2 Modelagem matemática

Como intuito de simplificar a condução da modelagem matemática, assumiu-se secagem em camada fina, o que implica em gradientes de temperatura desprezíveis no meio poroso ao longo da secagem. Sendo assim, o processo pode ser avaliado exclusivamente face à transferência de massa, utilizando modelos matemáticos que descrevem a migração da umidade no interior do meio poroso. Além disso, as demais hipóteses também foram consideradas:

- a umidade inicial do material é distribuída de maneira uniforme;
- o transporte de umidade é unidirecional;
- a resistência à transferência externa de umidade é negligenciável comparada com a resistência interna;
- a difusividade efetiva engloba mecanismos combinados de transferência de massa no interior do meio poroso constituído de folhas, e é uma função da umidade e da potência do micro-ondas;
- o encolhimento das folhas foi desprezado;

Um dos modelos mais empregados para descrever as curvas de cinética de secagem é

baseado no modelo difusivo. Sabe-se que em um meio poroso, os mecanismos de transferência da umidade não são puramente difusivos e incluem diversos mecanismos combinados, os quais são considerados em um único parâmetro, chamado difusividade efetiva (Perazzini, 2014). Neste modelo a umidade migra de regiões úmidas para regiões secas e para um meio poroso cuja geometria equivale à de uma placa plana, o balanço de umidade pode ser descrito conforme a Equação (4).

$$\frac{dX}{dt} = D_{\text{eff}} \left(\frac{d^2X}{dx^2} \right) \quad (4)$$

A solução da Equação (4) foi obtida através da aplicação das seguintes condições inicial e de contorno:

$$t = 0, X = X_0 \quad (5)$$

$$x = 0, \frac{dX}{dx} = 0 \quad (6)$$

$$x = L, X = X_e \quad (7)$$

O modelo proposto foi resolvido pelo método das linhas com onze pontos de discretização e a integração no domínio do tempo foi realizada pelo método de *Range-Kutta* de 4ª ordem. Para a solução do modelo foi escrita uma rotina no software *Matlab*®. Para fins de comparação, o modelo matemático também foi resolvido

considerando difusividade constante. A acurácia do modelo foi avaliada através da obtenção do coeficiente de correlação (R^2) e do erro quadrático médio, descritos pelas Equações (11) e (12), respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{\text{res}}}{SQ_{\text{tot}}} \quad (8)$$

$$EQM = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{N}} \quad (9)$$

2.3 Método da inclinação

A difusividade efetiva (D_{eff}) das folhas de pitangueira em função da umidade foi efetuada através do método da inclinação (Karathanos *et al.*, 1990; Dotto *et al.*, 2018). Para cada ensaio, D_{eff} foi calculado através da Equação (10), onde os valores de \overline{MR} foram obtidos a partir da Equação (11). A solução para a umidade média em função do tempo apresentada leva em consideração as condições inicial e de contorno apresentadas no tópico 2.2, assumindo que o leito de folhas constitui um meio homogêneo, com geometria que pode ser aproximada por uma placa plana homogênea, de espessura $L = 0.03$ m.

$$D_{\text{eff}} = \left[\frac{\left(\frac{d\overline{MR}}{dt} \right)_{\text{exp}}}{\left(\frac{d\overline{MR}}{dFo} \right)_{\text{theo}}} \right] L^2 \quad (10)$$

onde:

$$\overline{MR} = \frac{\overline{X}_{(t)} - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Fo}{4} \right] \right\} \quad (11)$$

$$\left(\frac{d\overline{MR}}{dFo} \right)_{\text{theo}} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \exp \left[\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Fo}{4} \right] \right\} \quad (12)$$

$$Fo = \frac{D_{\text{eff}}}{L^2} t \quad (13)$$

onde Fo é o número de Fourier (adimensional), t é o tempo de secagem (s), n é o número de termos da série, e $\overline{X}_{(t)}$, X_e e X_0 são a umidade média no tempo t , a umidade de equilíbrio e a umidade inicial ($t = 0$), respectivamente.

2.4 Degradação da cor durante a secagem

A medida de degradação de cor das folhas de pitangueira foi realizada através de um espectrofotômetro (Minolta CM-3500d). A análise foi realizada para folhas na sua forma *in*

natura e secas nas três diferentes condições propostas neste trabalho. Para fins de comparação, também foi realizada uma medida em folhas que foram secas à 50°C em estufa. Esta condição foi escolhida por apresentar a menor degradação de cor em testes preliminares

em estufa de convecção forçada a 50, 60 e 70°C. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e os valores médios seguidos dos respectivos desvios-padrão foram utilizados. A degradação da cor das amostras foi avaliada de acordo com o sistema CIELAB, onde os valores

$$\Delta E = \sqrt{(L_i^* - L_0^*)^2 + (a_i^* - a_0^*)^2 + (b_i^* - b_0^*)^2} \quad (13)$$

onde ΔE é a alteração de cor, L_0^* e L_i^* são a luminosidade das folhas *in natura* e secas nas condições propostas, a_0^* e a_i^* são o teor de verde/vermelho presente nas folhas *in natura* e secas, e b_0^* e b_i^* são o teor de azul/amarelo presente nas folhas *in natura* e secas.

2.5 Extração supercrítica com dióxido de carbono (ESC-CO₂)

Os extratos das folhas de pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) utilizando dióxido de carbono foram obtidos na unidade experimental apresentada na Figura 1. Resumidamente, a unidade de extração é composta de um cilindro de dióxido de carbono (99,5%, Air Liquide), uma célula extratora (encamisada) de aço inox com volume interno de 100 mL, uma bomba de alta pressão do tipo seringa (ISCO, modelo 500D) e dois banhos termostáticos (Quimis, modelo Q214M2).

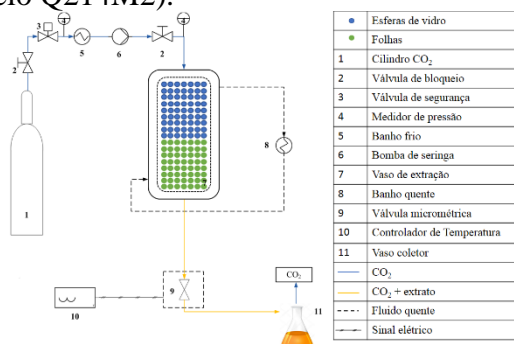


Figura 1. Unidade experimental para a realização das ESC-CO₂. (Fonte: Canabarro, 2019)

Todos os ensaios de extração foram conduzidos a pressão de 250 bar e temperatura de 80°C, baseado em estudo prévio feito pelos autores. Uma descrição detalhada do procedimento experimental, bem como da metodologia adotada para determinação da condição mais adequada para extração podem ser obtidas em Canabarro *et al.* (2020). O rendimento de extrato foi obtido através da Equação 14.

$$R(\%) = \frac{m_{\text{extrato}}}{m_{\text{folhas}}} \quad (14)$$

de L^* , a^* e b^* apresentam a luminosidade/escurecimento, a intensidade de verde/vermelho e a intensidade de amarelo/azul, respectivamente. A alteração total na cor das amostras foi avaliada de acordo com a Equação (13).

onde R (%) é o rendimento de extrato, m_{extrato} é a massa de extrato obtida após a extração e m_{folhas} é a massa inicial de folhas utilizada.

Os valores obtidos neste trabalho foram comparados com os resultados obtidos pelos autores para a secagem convectiva das folhas de pitangueira em secador de esteira a 60°C (Canabarro *et al.*, 2019b), considerada a melhor condição encontrada em termos de rendimento de extratos obtidos por ESC-CO₂ a 250 bar e 80°C.

2.6 Análise da composição dos extratos via CG-EM

As análises de composição química dos extratos foram realizadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) em um cromatógrafo a gás Shimadzu (MDGC/GCMS-2010) equipado com um detector de espectro de massa (QP-2010 Ultra), detector por ionização de chama (FID-2010 Plus), sistema de injeção automática (AOC-20i) e operando no modo de impacto eletrônico (70 eV). A separação dos compostos foi realizada através de uma coluna capilar Rtx-1 MS (30m x 0.32mm x 0.1um). Hélio com vazão de 1 mL.min⁻¹ e pressão de 5,05 psi foi usado como gás de arraste. A temperatura inicial da coluna foi 70 °C, sendo aquecido a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura final de 250 °C, a qual foi mantida por 10 min. Os compostos foram identificados de acordo com a base de dados presente no próprio equipamento (Wiley, 9ª edição). Uma descrição mais detalhada sobre o procedimento experimental pode ser encontrada em Canabarro *et al.* (2019b)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Secagem

As curvas de cinética de secagem das folhas de pitangueira utilizando MOV, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto, podem ser observadas na Figura 2.

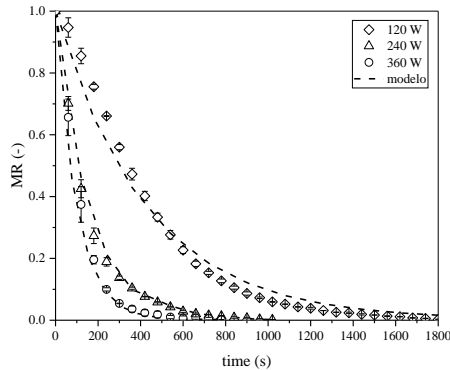


Figura 2. Curvas de umidade em função do tempo na secagem das folhas de pitangueiras em MOV ($m_{\text{folhas}} \approx 10$ g e pressão do vácuo de 120 kPa)

A Figura 2 mostra que os perfis das curvas nas diferentes potências avaliadas apresentam a mesma tendência, embora seja possível observar a influência da potência na velocidade de secagem. O aumento da potência refletiu na redução do tempo de secagem, uma vez que na maior potência empregada (360 W), o menor tempo de secagem é observado. Como consequência, com maiores potências tem-se o aumento da intensidade de agitação das moléculas de água contidas no interior das folhas que, somado à ação do vácuo, são transferidas do interior do material até sua superfície. Comportamento similar é descrito por Therdthai e Zhou (2009) e Cálin-Sánchez *et al.* (2011), que avaliaram a secagem de folhas de hortelã e alecrim em micro-ondas assistido por vácuo, respectivamente. As curvas de cinética de secagem apresentam um decaimento exponencial típico de materiais biológicos como as folhas (Rosanova (2017) e Lima (2013)), onde a secagem ocorre predominantemente no segundo período de taxa decrescente. Tal comportamento permite inferir que os mecanismos internos de transferência de massa controlam a velocidade de secagem de folhas de pitangueira no micro-ondas à vácuo.

Com o intuito de avaliar a predição do modelo matemático proposto, a Figura 3 apresenta a comparação entre os valores da umidade experimentais e preditos pelo modelo, para as três condições de secagem investigadas.

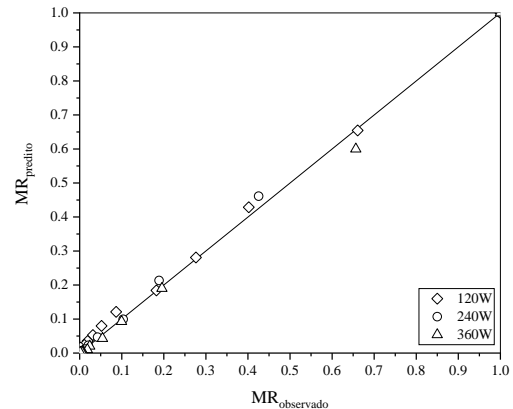


Figura 3. Valores de umidade preditos pelo modelo matemático e observados experimentalmente.

Conforme pode ser visto nas Figuras 2 e 3, o modelo difusivo com difusividade variável é capaz de prever com boa concordância a variação de umidade em função do tempo nas condições avaliadas, com coeficiente de correlação (R^2) próximos a unidade e erros quadráticos médios (EQM) menores que 2%. (Tabela 1).

Tabela 1. Valores para o coeficiente de correlação (R^2) e erro quadrático médio (RSME) nas três condições previstas pelo modelo difusivo.

	120 W	240 W	360 W
R^2	0.998	0.998	0.997
EQM	0.0185	0.0132	0.0178

Ademais, a falta de ajuste para o modelo que considera difusividade efetiva constante ao longo da secagem evidencia a forte dependência dos valores de D_{eff} com os parâmetros avaliados na secagem (umidade e potência). A Figura 4 mostra o ajuste realizado considerando difusividade constante para os dados experimentais obtidos à 120 W. Os ajustes para as demais condições seguiram comportamento similar e, portanto, não serão apresentadas.

O ajuste do modelo difusivo com difusividade efetiva constante (Figura 4) possui um desvio considerável comparado aos dados experimentais. Observa-se que o modelo subestima as umidades no período inicial da

secagem e superestima os valores no final do processo.

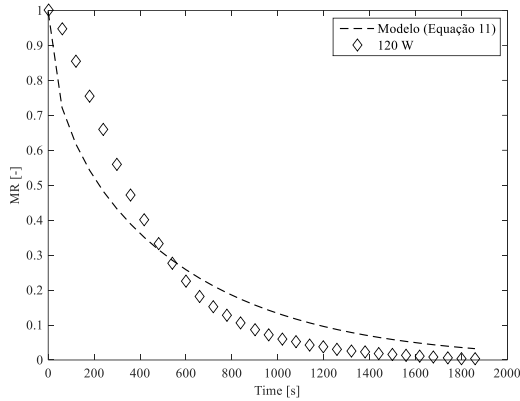


Figura 4. Ajuste do modelo difusivo considerando difusividade efetiva constante. (Potência do micro-ondas: 120 W, $D_{\text{eff}} = 2.56 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $R^2 = 0.9025$ e $\text{EQM} = 0.16$)

As folhas são materiais com umidade inicial elevada, inicialmente flexíveis, e formam leitos porosos altamente heterogêneos. No processo de desidratação elas sofrem intensa deformação, que pode ou não ser acompanhada de encolhimento. Em vista disso os leitos formados por folhas possuem comportamento imprevisível durante a secagem, favorecendo a formação de caminhos preferenciais de escoamento (Lima, 2013; Rosanova, 2017). Assim, o processo de secagem está sujeito à diversos fatores que não foram considerados no modelo. A solução assumindo difusividade constante é incapaz de ajustar bem aos dados experimentais. Observa-se que, levando-se em contas as limitações do modelo, o valor de R^2 de 0,90 pode ser considerado aceitável. Portanto, a avaliação do ajuste, se feita somente pela análise do coeficiente de correlação (R^2) pode induzir a erros consideráveis. A avaliação do erro quadrático médio suporta a discussão abordada, com valor superior a 15%.

3.1.1. Influência da umidade e potência na D_{eff}

A difusividade efetiva é um parâmetro que considera todos os mecanismos de transferência de massa no interior do material ao longo da secagem. Portanto, o valor de D_{eff} depende das condições de secagem, da umidade e das características do material. A influência

da umidade e da potência do micro-ondas na difusividade efetiva é apresentada na Figura 5.

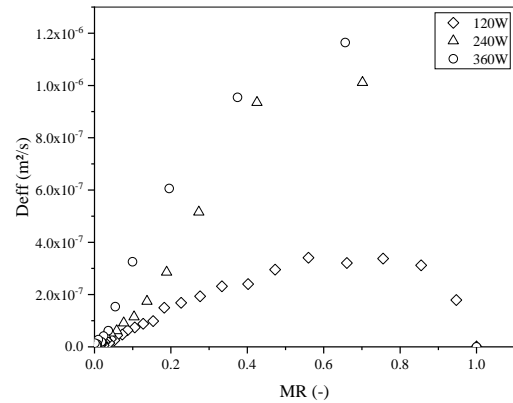


Figura 5. Difusividade efetiva em função da umidade das folhas e da potência do micro-ondas. ($m_{\text{folhas}} \approx 10 \text{ g}$)

De acordo com a Figura 5, na secagem a 120 W os valores de difusividade efetiva aumentaram para valores de MR entre 1 e 0.7. Já para valores de MR entre 0.7 e o equilíbrio dinâmico ($\text{MR} \rightarrow 0$), os valores da difusividade efetiva decrescem para todas as condições avaliadas. Nos estágios iniciais de secagem, a temperatura das folhas aumenta devido a ação das micro-ondas na agitação de moléculas polares como a água, levando ao aumento dos valores da difusividade efetiva. A ação do vácuo diminui a pressão de vapor da água e, conseqüentemente, facilita a transferência de umidade até a superfície da folha. Após $\text{MR} = 0.7$, o decaimento nos valores de D_{eff} podem estar relacionados com a resistência à transferência de umidade imposta pelo material. Em estudos anteriores realizados pelos autores, a relação entre a umidade e a matriz vegetal através da análise de isotermas de sorção foi apresentada (Canabarro *et al.*, 2019a). De acordo com os resultados, a umidade das folhas de pitangueira é removida da multicamada, uma vez que o conteúdo de umidade na monocamada é baixo ($< 0.06 \text{ g H}_2\text{O/g}$ folha seca). Ao longo do tempo de secagem, a espessura da multicamada é reduzida e, conseqüentemente, a resistência à transferência de umidade aumenta devido a interação entre as moléculas de água na multicamada e os sítios de sorção do material. Somado a isso, segundo Lewicki (2009) e Lewicki e Pawlak (2007) a deformação do material devido ao encolhimento (relacionado a desidratação e rompimento das células dos

tecidos vegetais) pode levar a mudanças estruturais, levando a destruição de sítios primários de sorção e/ou a exposição de sítios ativos secundários que inicialmente não estão disponíveis. Em relação a potência do micro-ondas, a Figura 5 mostra uma influência positiva deste parâmetro nos valores de difusividade efetiva. A utilização de maiores potências implica em maior fornecimento de energia, o que facilita o transporte de umidade no interior do material. Outro aspecto relevante referente às diferentes potências empregadas são os valores de D_{eff} . A Figura 5 mostra que para 120W os valores de D_{eff} são consideravelmente menores que os valores para 240 W e 360W. O comportamento também pode ser observado na Figura 2, que mostra uma cinética bem mais lenta a 120W em comparação com as demais potências. Isso possivelmente está relacionado com a diferença entre a potência nominal e a potência real fornecida pelo equipamento. Considerando a Equação (1), as potências reais referentes a 120 W, 240 W e 360 W são 30 W, 190 W e 350 W, respectivamente. A grande diferença associada a potência de 120 W corrobora com o comportamento encontrado nas Figuras 3 e 5. Nesta condição, a potência real é de 6 a 11 vezes menor que as demais condições avaliadas, o que explica o mecanismo mais lento de aquecimento e os valores menores de D_{eff} . Além disso, as diferentes potências podem estar associadas a redução da resistência imposta pelo material referente à transferência interna de umidade. Na secagem convectiva de folhas de pitangueira e oliveira em um secador de esteira, Canabarro (2019) observou através de análises de microscopia eletrônica, que quando as maiores temperaturas foram empregadas (60 e 70°C), houve modificações na superfície dos materiais e sugeriu que as alterações podem estar associadas à diminuição da resistência à transferência de umidade. Assim como a secagem convectiva, a secagem com MOV também pode modificar a estrutura do material (González-Cavieres *et al.*, 2021) e, desta forma, pode-se inferir que comportamento similar pode ocorrer neste caso.

Importante ressaltar que não foram encontrados trabalhos sobre a influência da umidade e da potência de micro-ondas na difusividade efetiva para secagem de folhas

aromáticas. Contudo, trabalhos com abordagem semelhante foram realizados por Dotto *et al.* (2018) e Batista *et al.* (2007) para a secagem convectiva de sementes de mamão *papaya* e quitosana, respectivamente. Os efeitos da umidade e da temperatura de secagem na D_{eff} são similares aos encontrados neste trabalho (considerando potência de micro-ondas ao invés de temperatura). A discrepância entre os resultados fica por conta dos valores de D_{eff} obtidos e, conseqüentemente, das taxas de secagem. Contudo, as comparações referem-se a materiais que possuem formas, composição e estruturas distintos, o que se reflete nos valores da difusividade efetiva. Com relação a taxa de secagem, o mecanismo da secagem com MOV resulta em maiores taxas de aquecimento e a menores pressões de vapor da água devido a presença do vácuo. Isso faz com que o material seja exposto a menores temperaturas de secagem, fator crucial quando a manutenção de parâmetros de qualidade como cor e composição de extrato são desejadas.

3.2 Degradação da cor

As medidas referentes à degradação de cor das folhas de pitangueira são apresentadas na Figura 6.

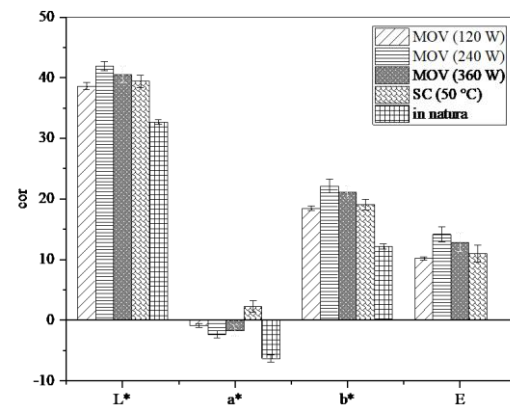


Figura 6. Efeito da secagem com MOV na degradação de cor das folhas de pitangueira. (MOV: Micro-ondas assistido por vácuo; SC: Secagem convectiva)

As medidas de luminosidade (L^*), a coloração verde (a^*) e a coloração amarela (b^*) das folhas de pitangueira *in natura* apresentaram valores de 32.7 ± 0.4 , -6.3 ± 0.1 e 12.2 ± 0.45 , respectivamente. Como pode ser visto na Figura 6, as folhas secas com MOV apresentam maior luminosidade e intensidade

da cor amarela do que as folhas *in natura*, o que pode ser explicado pela degradação de clorofila devido ao processo de secagem. A diferença nos valores do parâmetro a^* também corroboram com a suposição da degradação de clorofila durante a secagem, uma vez que este parâmetro está relacionado com a intensidade da cor verde.

Em contrapartida, na secagem convectiva a 50°C há um decaimento na luminosidade, na tonalidade de amarelo e na tonalidade verde em comparação com a secagem com MOV. O valor positivo do parâmetro a^* remete ao aumento da cor vermelha na amostra (diminuição da cor verde). Os resultados mostram que a secagem conduzida na presença de um agente oxidante como o ar possui impacto significativo na cor das folhas. Segundo destaca Rudra *et al.* (2008), a exposição do material a temperaturas mais elevadas pode levar à degradação da clorofila devido a uma troca entre os átomos de magnésio presente na estrutura por átomos de hidrogênio. No caso da secagem com MOV, a ação do vácuo faz com que temperaturas menores de secagem sejam praticadas e, conseqüentemente, levem a uma menor taxa de degradação de clorofila.

3.3 Influência da secagem no rendimento da ESC-CO₂

O rendimento da extração utilizando CO₂ supercrítico apresentou influência significativa em relação as condições de secagem empregadas, de acordo com os resultados apresentados na Figura 7.

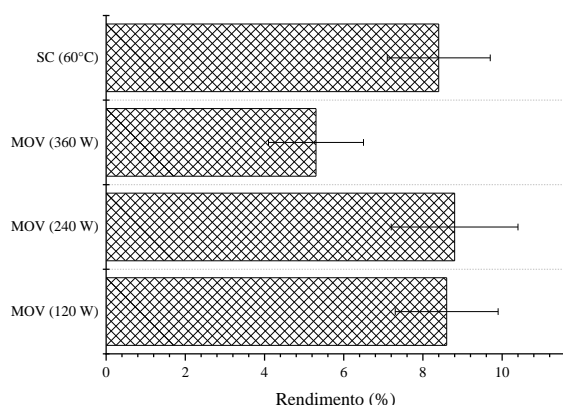


Figura 7. Influência da potência do micro-ondas no rendimento dos extratos obtidos via

ESC-CO₂. (MOV: Micro-ondas assistido por vácuo, SC: Secagem convectiva).

O menor rendimento de extração foi observado para a potência de 360 W. Para 120 W e 240 W é possível observar valores semelhantes de rendimento que, levando em conta o desvio-padrão, estatisticamente podem ser considerados iguais. O rendimento dos extratos está relacionado tanto com a potência utilizada quanto com o tempo de processo. Apesar de ser conduzida no vácuo, as potências utilizadas influenciam no rendimento, uma vez que as micro-ondas agitam moléculas polares, como é o caso da água e de inúmeros compostos presentes no extrato. A agitação das moléculas leva ao aumento de energia no interior do material, o que pode levar a degradação de compostos (González-Cavieres *et al.*, 2021). Uma comparação com o rendimento de extrato obtido para secagem convectiva em esteira transportadora (SC (60°C)) mostra que em termos de rendimento não há diferenças estatisticamente significativas entre os métodos de secagem. Contudo, há a possibilidade de degradação de compostos de interesse presentes nos extratos e, desta forma, a análise da sua composição se torna relevante.

3.4 Influência da secagem na composição dos extratos

A potência aplicada na secagem com MOV apresenta influência significativa na composição dos extratos das folhas de pitangueira. Todavia, independente da condição empregada, a secagem com MOV evita a degradação dos compostos de interesse quando comparado com um processo de secagem convectiva, bem como preserva uma maior quantidade de compostos bioativos nos extratos. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Efeito da secagem com MOV na composição dos extratos das folhas de pitangueira. (resultados em % $m_{\text{composto}}/m_{\text{extrato}}$; SC: Secagem convectiva)

Composto	Classe	MOV (120 W)	MOV (240 W)	MOV (360 W)	SC (60°C)
α -humeleno	Sesquiterpeno	23.10	28.92	29.17	22.72
α -santalol	Sesquiterpeno	0.67	ni	ni	ni
Spatulenol	Sesquiterpeno	1.92	1.22	1.06	4.29
Solanesol	Terpeno	ni	0.28	0.27	ni
Ácido oleico	Ácido graxo	ni	0.32	0.24	ni
β -tocoferol	Tocoferol	0.43	0.64	0.67	ni
α -tocoferol	Tocoferol	8.77	11.73	13.48	5.92
β -sitosterol	Fitosterol	4.53	4.44	4.88	1.55
Albicanol	Sesquiterpenóide	0.27	0.50	0.43	ni
Ácido ursólico	Triterpenóide	2.11	2.86	2.67	0.76
Friedelin	Triterpenóide	1.97	2.15	3.25	0.8
Phytol	Diterpenóide	1.66	0.81	0.58	2.91
Licopeno	Carotenóide	3.01	3.17	3.83	4.30
Acetato de lupeol	Triterpeno	0.69	0.53	0.59	0.11
Thunbergeno	Diterpenóide	0.31	0.49	0.46	ni
β -elemenone	Sesquiterpenóide	0.55	ni	ni	ni

*ni: não identificado.

De um modo geral, a secagem com MOV apresenta um efeito positivo na conservação de compostos bioativos dos extratos em comparação com a secagem convectiva, resultado esperado e comprovado pela literatura (Cálin-Sanchez et al, 2011, 2012). Conforme apresentado na Tabela 2, a composição final dos extratos difere dependendo da condição de secagem empregada. Os extratos obtidos a partir das folhas secas por MOV apresentaram maior diversidade de compostos do que aqueles obtidos pelas folhas secas por SC a 60°C. A ação oxidante do ar e a alta temperatura de secagem empregada na SC podem ter provocado a deterioração de alguns constituintes. Contudo, a radiação por micro-ondas por atuar em moléculas polares (água e alguns compostos bioativos) pode levar a dissociação de compostos polares em apolares e, consequentemente, levar à formação de diferentes compostos bioativos (González-Cavieres *et al.*, 2021). Importante ressaltar que a secagem com MOV (independente da condição) favoreceu a conservação da maioria dos compostos presentes nos extratos, que majoritariamente são terpenos (exceto Spatuleno e Phytol) e tocoferóis. A SC a 60 °C se mostrou favorável a preservação de caratonóides, como é o caso do licopeno presente nos extratos das folhas de pitangueira.

No caso dos compostos majoritários (α -humeleno, α -tocoferol, β -sitosterol, Friedelin e Licopeno) pode ser observado que a secagem com MOV nas diferentes condições apresenta influência significativa na sua preservação. Exceto para o β -sitosterol que não sofreu variações expressivas na sua concentração nas três condições avaliadas, a secagem a 360 W apresentou os melhores níveis de conservação dos compostos avaliados, seguida do processo conduzido a 240 W e 120 W, respectivamente. A degradação observada na secagem a 120 W pode estar relacionada ao tempo que o material fica exposto à radiação de micro-ondas. Uma vez que as micro-ondas atuam na agitação de moléculas polares devido a ação do campo magnético, alguns compostos presentes no extrato podem sofrer degradação devido a este mecanismo de ação. Além disso, a ação das micro-ondas pode levar a mudanças na estrutura das folhas, o que pode facilitar a interação entre o solvente e o extrato bem como diminuir a resistência à transferência durante o processo de extração. Portanto, a secagem com MOV a 360 W apresenta maior grau de conservação dos compostos e se mostra mais favorável que as demais. No caso da secagem convectiva, o maior nível de degradação de todos os compostos majoritários permite observar a influência negativa da exposição do material a um agente oxidante como ar.

4. CONCLUSÕES

A secagem de folhas de pitangueira com MOV foi avaliada neste trabalho e as principais conclusões são apresentadas abaixo:

- A secagem de folhas de pitangueira utilizando micro-ondas assistido por vácuo mostrou sofrer influência em relação a potência de MO empregada. Além disso, a secagem ocorre predominantemente no segundo período de taxa decrescente, característica de processos de secagem onde os mecanismos internos à transferência de massa exercem influência significativa no processo;

- O modelo difusivo considerando difusividade efetiva variável e resistência externa desprezível foi capaz de prever com acurácia ($R^2 \approx 0.99$ e $EQM < 0.02$) o comportamento da secagem, mesmo para materiais que apresentam comportamentos atípicos como as folhas. Em contrapartida, as estimativas do modelo difusivo quando assumido difusividade efetiva constante, mostra a falta de ajuste principalmente nos tempos intermediários de secagem, onde as maiores alterações físicas são impostas ao material devido à perda de umidade;

- A umidade (MR) e a potência do micro-ondas possuem influência significativa nos valores de D_{eff} . A variação de umidade do material durante a secagem conduz ao aumento da resistência interna a transferência de massa, uma vez que a espessura da multicamada diminui e, conseqüentemente, um aumento na interação entre as moléculas de água e o sítio ativo do material deve ocorrer. O aumento gradativo da potência do MO leva a maiores valores de D_{eff} , ocasionando maiores taxas de secagem devido ao mecanismo de ação da secagem com MOV;

- As análises de degradação de cor mostram que resultados mais promissores para este parâmetro de qualidade são obtidos na secagem realizada com MOV, quando comparada com a secagem convectiva. Logicamente, o ar de secagem é um agente oxidante e, todavia, o impacto em relação a cor já era esperada ser maior para a secagem convectiva;

- A influência das condições de secagem no rendimento dos extratos obtidos via ESC-CO₂ aponta a influência negativa que valores de potência maiores que 240 W possuem no rendimento da extração. Além disso, a secagem com MOV apresenta rendimentos estatisticamente similares aqueles obtidos com a secagem convectiva em secador de esteira;

- A secagem conduzida a 360 W apresentou preservou melhor os compostos avaliados, uma vez que expõe o material a menores tempos de secagem bem como pode auxiliar na redução da resistência à transferência de massa no processo de extração;

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a secagem com MOV pode ser um processo alternativo aos processos de secagem convencionais como o convectivo. Contudo, uma avaliação mais profunda sobre custos e escalabilidade do processo devem ser realizadas antes de qualquer tomada de decisão.

REFERÊNCIAS

- AURICCHIO, M.T., BACCHI, E.M. Folhas de *Eugenia uniflora* L. (pitanga): propriedades farmabotânicas, químicas e farmacológicas. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v.62, 55–61, 2003.
- BATISTA, L.M. et al. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **J Food Eng.**, v.81, p. 127–132, 2007.
- BONDAM, A.F. et al. Phenolic compounds from coffee by-products: Extraction and application in the food and pharmaceutical industries. **Trends in Food Science & Technology**, v. 123, p. 172-186, 2022.
- CALÍN-SÁNCHEZ, Á. et al. Effects of vacuum level and microwave power on rosemary volatile composition during vacuum-microwave drying. **J. Food Eng.**, v. 103, p. 219-227, 2011.
- CALÍN-SÁNCHEZ, Á. et al. Volatile composition of sweet basil essential oil (*Occimum basilicum* L.) as affected by drying method. **Food Res. Int.**, v. 48, p. 217-225, 2012.
- CANABARRO, N.I. (2019a), Secagem convectiva de folhas visando a obtenção de compostos bioativos via extração

- supercrítica. PPGEQ/UFSCar - Campus São Carlos, São Carlos - SP, 175 p. (Tese de Doutorado)
- CANABARRO, N. I. et al. Conveyor-belt drying of *Eugenia uniflora* L. leaves: Influence of drying conditions on the yield, composition, antioxidant activity and total phenolic content of supercritical CO₂ extracts. **Food and Bioproducts Processing**, v. 116, p. 140–149, 2019b.
- CANABARRO, N.I. et al. Techno-economic evaluation and mathematical modeling of supercritical CO₂ extraction from *Eugenia uniflora* L. leaves. **J. App. Res. Medicinal and Aromatic Plants**, v. 18, 2020.
- DOTTO, G.L. et al. Evaluation of the mass transfer process on thin layer drying of papaya seeds from the perspective of diffusive models. **Heat Mass Transfer**, v. 54, p. 463-471, 2018.
- EL-SAYED, S.M., YOUSSEF, A.M. Potential application of herbs and spices and their effects in functional dairy products. **Heliyon**, v. 5, 2019.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. www.embrapa.com.br Acesso em 30/06/2022.
- FREITAS, L.C. et al. From waste to sustainable industry: How can agro-industrial wastes help in the development of new products? **Resources, Conservation & Recycling**, v. 169, 2021.
- GONZÁLEZ-CAVIERES, L. et al. Advances in vacuum microwave drying (VMD) systems for food products. **Trends in Food Sci. & Tech.**, v. 116, p. 626-638, 2021.
- ISTQOMAH, A. et al. Valorisation of lemongrass essential oil onto chitosan-starch film for sustainable active packing: Greatly enhanced antibacterial and antioxidant activity. **Int. J. of Biological Macromolecules**, v. 210, p. 669-681, 2022.
- KARATHANOS, V.T. et al. Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. **J. Food Sci.**, v. 55, p. 218-231, 1990.
- KRITSOTAKIS, K. et al. Life cycle assessment (LCA) upon the production chain of powder containing modified olive leaves extract. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.
- LEWICKI, P.P., PAWLAK, G. Effect of drying on microstructure of plant tissue. **Drying Technol.**, v.21, p. 37–41, 2007.
- LEWICKI, P.P. Effect of pre-drying treatment, drying and rehydration on plant tissue properties: a review. **Int. J. Food Prop.**, v.1, p.1–22, 2009.
- LIMA, R.D.A.B. (2013). Análise da secagem convectiva de folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.). PPGEQ/UFSCar – Campus São Carlos, São Carlos - SP, 145 p. (Tese de Doutorado)
- PEIXOTO, C.A. et al. Composition of supercritical carbon dioxide extracts of pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves. **J. Food Process Eng.**, v. 33, p. 848–860, 2010.
- PERAZZINI, H. Secagem de sólidos granulares. PPEQ/UFSCar – Campus São Carlos – SP, 170 p. (Tese de Doutorado)
- ROSANOVA, A.H. (2017) Desenvolvimento de um secador de tambor rotativo para a secagem de folhas condimentares e fitoterápicas. PPGEQ/UFSCar - Campus São Carlos, São Carlos - SP, 160 p. (Tese de Doutorado)
- RUDRA, S.G. et al. Enthalpy entropy compensation during thermal degradation of chlorophyll in mint and coriander puree. **J. Food Eng.**, v.86, p. 379–387, 2008.
- SANTOS JR E FERREIRA. Secagem via micro-ondas das folhas de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) e avaliação da degradação de cor. Aceito para publicação nos Anais do XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 23 a 26 de outubro de 2022, Uberlândia, MG.
- THERDTHAI, N., ZHOU, W. Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves (*Mentha cordifolia* Opiz ex Fresen). **J. Food Eng.**, v. 91, p. 482-489, 2009.
- VICTORIA, F.N. et al. Essential oil of the leaves of *Eugenia uniflora* L.: antioxidant and antimicrobial properties. **Food Chem. Toxicol.**, v.50, 2668–2674, 2012.