

Gabriel Soares Mattar de Faria

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SECAGEM CONVECTIVA
NA QUALIDADE DA CARRAGENANA EXTRAÍDA DE
*Kappaphycus alvarezii***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz.

Florianópolis
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Faria, Gabriel Soares Mattar de
Influência do processo de secagem convectiva na
qualidade da carragenana extraída de *Kappaphycus alvarezii*
[dissertação] / Gabriel Soares Mattar de Faria ;
orientador, Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz -
Florianópolis, SC, 2012.
76 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Temperatura de secagem.
3. Qualidade da carragenana. 4. *Kappaphycus alvarezii*. I.
Fritz, Alcilene Rodrigues Monteiro. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Centro Tecnológico - CTC

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos-EQA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

Campus Prof. João David Ferreira Lima - CEP 88040-970
Trindade - Florianópolis - Santa Catarina - Brasil | www.enq.ufsc.br/pggrad/cpgea/
+55 (48) 3721-9930
E-mail - cpgea@enq.ufsc.br

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ata da 153ª Sessão de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo candidato **Gabriel Soares Mattar de Faria**. A Banca Examinadora instituída pela Portaria nº 019/PGEAL/2012 foi composta pelos seguintes membros:

Profª Drª Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz – orientadora – PGEAL/UFSC
Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto – membro externo – PGCAL/UFSC
Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza – membro interno – PGEAL/UFSC
Prof. Dr. Marcelo Lanza – membro interno – PGEAL/UFSC
Prof. Dr. Marco Di Luccio – suplente – PGEAL/UFSC

A sessão de defesa, realizada no dia 28 de setembro de 2012, às 08:00 horas, tendo por local o Auditório do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, foi aberta pela Presidente da sessão, que após breves palavras, cumprimentando os presentes, apresentou a Banca Examinadora. Após uma breve explanação sobre a natureza do trabalho que tem como título “**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SECAGEM CONVECTIVA NA QUALIDADE DA CARRAGENANA EXTRAÍDA DE *Kappaphycus alvarezii***” a mesma passou a palavra ao candidato para que este, em 50 minutos, apresentasse seu trabalho. O candidato apresentou seu trabalho e foi então arguida pelos integrantes da Banca Examinadora. Finalmente, foi dada a oportunidade aos presentes para apresentarem perguntas ao candidato.

A Banca Examinadora, reunida em caráter sigiloso, emitiu o seguinte parecer:

- Aprovado, sem alterações no texto;
- Aprovado, com poucas alterações no texto;
- Aprovado, com alterações substanciais no texto;
- Reprovado.

Nestes termos **APROVADA** a concessão de grau de **MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS** na área de **Concentração de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos** a **Gabriel Soares Mattar de Faria**, após atendidos os requisitos das alterações sugeridas pela Banca Examinadora, no prazo de 60 dias a contar da presente data. O candidato apresentará à Secretaria do Curso a versão corrigida com anuência do orientador e terá até 30 dias para entregar a referida versão à Biblioteca Universitária. Nada mais havendo a tratar a sessão foi encerrada às 10:30 horas, dela sendo lavrada a presente ata assinada por todos os membros da Banca Examinadora e pelo candidato.

Florianópolis, 28 de setembro de 2012.

Assinaturas:

.....
..... (orientadora)
..... (membro externo)
..... (membro interno)
..... (membro interno)
..... (candidato)

AGRADECIMENTOS

A Profa. Alcilene Monteiro Fritz, por toda a contribuição para o meu crescimento profissional, pelas oportunidades concedidas e pela confiança.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por oferecer toda a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Henrique Geromel Goés, pela doação da matéria-prima e contribuições ao trabalho.

A Profa. Sandra Regina Salvador Ferreira, por ter concedido a estrutura do Laboratório do LATESC.

A Profa. Louise Emy Kurozawa, por ter concedido a estrutura do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFRRJ.

Aos colegas do PROFIL, pela ajuda durante os experimentos.

Aos queridos amigos e professores do Laboratório de Algas Marinhas do CCB e da Engenharia de Aquicultura, Leila, Zenilda, Carmen, Ticiane, Marthiellen, Rodrigo, Giulia e Filipe por toda contribuição profissional e apoio incondicional até a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, pelo amor, pelo carinho, pela dedicação, pelo apoio total.

A todos que de alguma forma contribuíram e torceram por mim e pelo sucesso deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC, pela oportunidade, e à Raquel, pela atenção e competência.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

“Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes.”
(Albert Einstein)

RESUMO

A alga marinha *Kappaphycus alvarezii* é a principal fonte do hidrocoloide carragenana, utilizado amplamente nas indústrias alimentícias e farmacêuticas como gelificantes, espessantes, estabilizantes e emulsificantes. Atualmente, o Brasil importa quase toda matéria-prima dos países produtores do Sudeste Asiático, embora possua vasto litoral com características propícias ao seu cultivo. As dificuldades com a etapa de secagem é um dos principais entraves na cadeia produtiva no Brasil, gerando a necessidade do desenvolvimento de processos que acelerem esta etapa. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes temperaturas de secagem das algas nas propriedades do gel da carragenana semirrefinada (SR) e refinada (REF) extraída de *Kappaphycus alvarezii* cultivada no Brasil. A cinética de secagem foi estudada nos seguintes tratamentos: algas secas diretamente ao sol (tratamento controle) e nas temperaturas de 40 °C, 60 °C e 90 °C em secador convectivo até atingir umidade abaixo de 30 % em base úmida (b.u.). Isotermas de sorção de água foram obtidas nas diferentes temperaturas e umidade relativa. Foi determinado o percentual de reidratação e o teor de perda de sólidos solúveis das algas após sua secagem. Parâmetros como sinérese, rendimento, força do gel e viscosidade das amostras foram avaliados como indicadores de qualidade da carragenana. Como esperado, os resultados indicaram redução significativa no tempo de secagem com aumento da temperatura. A 90 °C o teor de umidade desejado de 30 % (b.u.) foi obtido em 100 min, enquanto ao sol foram necessários 1440 min. A capacidade de reidratação não foi afetada pela temperatura de secagem, apresentando média de 72 % em relação a massa inicial da amostra. O percentual de perda de sólidos após a reidratação foi maior para as temperaturas de 60 °C (42,2 %) e 90 °C (40,4 %), com menor valor para algas secas ao sol (21,6 %). Foram observadas diferenças significativas em algumas propriedades da carragenana em função da temperatura de secagem. O rendimento de SR não apresentou diferenças em relação ao controle, enquanto a REF obteve rendimento significativamente maior (29,8 %) a 90 °C. A força do gel de SR foi significativamente maior nos tratamentos SOL (16,8 N/cm²) e 60 °C (16,9 N/cm²), comparados aos tratamentos de 40 °C e 90 °C, que foram 13,8 e 13,0 N/cm², respectivamente. Para REF, não foi observada diferença em relação ao tratamento controle. A sinérese apresentou os menores valores para as amostras SR (9,8 %) e REF (10,3 %) no tratamento de 90 °C. A viscosidade analisada a 160 s⁻¹ e 75°C apresentou para as amostras SR

os menores valores a 60 °C (233 mPa.s) e 90 °C (175 mPa.s), sendo significativamente menores do que os tratamentos SOL e 40 °C . Para as amostras REF, foi observado o menor valor para o tratamento 90 °C (205 mPa.s), enquanto a 40 °C obteve-se a maior viscosidade (310 mPa.s). A análise reológica de todas as amostras para os dois tipos de carragenana apresentaram comportamento de fluido pseudoplástico. Os ajustes realizados pelo modelo da Lei da Potência foram satisfatórios, com o índice de consistência variando negativamente com o aumento da temperatura de secagem para as amostras REF. Apesar de ter havido diferenças significativas, todos os tratamentos apresentaram valores dentro da faixa descrita pela literatura. Com base em todos os resultados obtidos, pode-se sugerir que a secagem em 60 °C apresentou os melhores resultados para os dois tipos de carragenana.

Palavras-chave: temperatura de secagem; alga marinha, carragenana.

ABSTRACT

Kappaphycus alvarezii is a seaweed which is the major source of carrageenan hydrocolloid, widely used in food and pharmaceutical industries as gelling agents, thickeners, stabilizers and emulsifiers. Brazil currently imports almost all raw material produced from Southeast Asia countries, despite its wide coastline proper to developing the farming. The drying process is one of the main problems of the supply chain in Brazil and, studies are necessary to improve it. The present study aimed to evaluate the effect of different drying temperatures on the properties of semi-refined (SR) and refined (REF) carrageenan extracted from *Kappaphycus alvarezii* cultivated in Brazil. The drying kinetic was observed in the seaweeds under the follow treatments: sun-drying (control treatment) and at 40°C, 60°C and 90°C in convective dryer, until reach the moisture content below of 30 % on wet basis (w.b.). Water sorption isotherms were obtained in different temperatures and relative humidity. Percentage of rehydration and the content of soluble solids loss after drying were also determined. Carrageenan syneresis, yield, gel strength and viscosity of the samples were evaluated as indicators of quality. As expected, results showed significant reduction in the drying times with the increasing of temperature. At 90 °C, the 30 % (w.b.) moisture content was reached in 100 min, while in the sun drying it was required 1,440 min. The rehydration ability was not affected by the drying temperature, showing an average of 72 % compared to the initial mass of the sample. Percentage of solids loss after rehydration was higher at 60 °C (42.2 %) and 90 °C (40.4 %), with smaller value for sun-dried seaweeds (21.6 %). Significant differences of drying temperature was observed in some carrageenan properties. SR yield showed no significant differences compared to control treatment, while REF had significantly high yield (29.8 %) at 90 °C. Gel strength of SR was significantly higher in sun-dried (16.8 N/cm²) and at 60 °C (16.9 N/cm²) treatments than at 40 °C and 90 °C (13.8 and 13.0 N/cm², respectively). REF showed no significant difference when compared to control treatment. Lowest values of syneresis were observed in SR (9.8 %) and REF (10.3 %) after the treatment at 90 °C. The viscosity at 160 s⁻¹ and 75 °C showed the lowest values for SR at 60 °C (233 mPa.s) and 90 °C (175 mPa.s), being significantly lower in sun drying and at 40 °C treatments. For REF, the lowest value was at 90 °C (205 mPa.s), while at 40 °C the highest viscosity (310 mPa.s) was observed. The rheological analysis of all samples for both types of carrageenan exhibited pseudoplastic fluid

behavior. The adjustments made by the Power Law Model were satisfactory, with the consistency index varying inversely with the drying temperature increase in REF samples. Despite the significant differences, all treatments showed values in the range described in the literature. Based on all these results, it can be suggested that drying at 60 °C showed the best results for both types of carrageenan.

Keywords: drying temperature, seaweed, carrageenan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variante marrom da alga marinha <i>Kappaphycus alvarezii</i> ..	17
Figura 2 – Métodos de secagem.....	23
Figura 3 – (a) aves em cima das algas, (b) secagem feita diretamente no solo.....	24
Figura 4 – Representação esquemática do movimento de água durante a secagem.....	28
Figura 5 – Representação esquemática da água capilar e higroscópica ao redor das células.....	29
Figura 6 - Esquema mostrando a estrutura celular em temperaturas reduzidas e elevadas.....	31
Figura 7 – Curvas típicas de secagem.....	33
Figura 8 – Esquema do sistema de água corrente.....	38
Gráfico 1 – Curva da taxa de secagem para alga para alga in natura. .	421
Gráfico 2 – Teor de umidade em função do tempo de secagem para alga in natura.....	42
Gráfico 3 – Curva da taxa de secagem para alga após tratamento alcalino com KOH.....	44
Gráfico 4 – Teor de umidade em função do tempo de secagem para alga após tratamento alcalino com KOH.....	44
Gráfico 5 - Valores experimentais das isotermas de sorção.....	45
Gráfico 6 – Ajuste da isoterma de sorção na temperatura de 25 °C.....	49
Gráfico 7 – Ajuste da isoterma de sorção na temperatura de 40 °C.....	50
Gráfico 8 – Ajuste da isoterma de sorção na temperatura de 60 °C.....	51
Gráfico 9 – Percentual de reidratação de alga in natura após processo de secagem.....	53
Gráfico 10 – Percentual de perda de sólidos solúveis após reidratação	53
Gráfico 11 – Rendimento de carragenana semirrefinada e refinada.....	55
Gráfico 12– Força do gel de carragenana refinada e semirrefinada.....	57
Gráfico 13 – Sinerése de carragenana refinada e semirrefinada	59
Gráfico 14 – Viscosidade de carragenana refinada e semirrefinada.....	61
Gráfico 15 – Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para carragenana refinada.....	63
Gráfico 16 – Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para carragenana semirrefinada.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações típicas da carragenana em água.	18
Tabela 2 – Aplicações típicas de carragenanas em leite (Laticínios)....	19
Tabela 3 – Composição físico-química de <i>Kappaphycus alvarezii</i>	20
Tabela 4 – Umidades Relativas de soluções salinas saturadas.....	35
Tabela 5 – Modelos ajustados aos dados experimentais das isotermas de sorção	36
Tabela 6 – Média anual da umidade relativa do ar máxima e mínima na região litorânea.....	47
Tabela 7 – Valor das variáveis dos modelos de ajuste das isotermas de sorção a diferentes temperaturas.	48
Tabela 8 - Resumo comparativo do rendimento de carragenana semirrefinada e refinada.....	56
Tabela 9 - Resumo comparativo da força do gel de carragenana semirrefinada e refinada.....	58
Tabela 10 – Resumo comparativo da viscosidade de carragenana semirrefinada e refinada.....	61
Tabela 11 – Parâmetros reológicos de carragenana refinada para o modelo Lei da Potência.....	63
Tabela 12 – Parâmetros reológicos de carragenana semirrefinada para o modelo Lei da Potência.....	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Informações gerais sobre a alga.....	17
2.2 Carragenanas.....	24
2.3 Desidratação de alimentos.....	25
2.3.1 Conceito e importância.....	25
2.3.2 Teor de umidade e atividade de água.....	26
2.3.3 Isotermas de sorção.....	27
2.3.4 Secagem convectiva.....	27
2.3.4.1 Movimento de água capilar.....	29
2.3.4.2 Movimento de água higroscópica.....	30
2.3.4.3 Migração da umidade em temperaturas reduzidas e elevadas.....	30
2.3.5 Cinética de secagem.....	31
3 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Matéria-prima.....	34
3.2 Secagem.....	34
3.3 Isotermas de sorção.....	35
3.4 Reidratação.....	36
3.5 Extração de carragenana.....	37
3.5.1 Carragenana semirrefinada.....	37
3.5.2 Carragenana refinada.....	38
3.6 Determinação da força do gel.....	39
3.7 Determinação da sinérese.....	39
3.8 Determinação da viscosidade.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Secagem.....	41
4.1.1 Alga in natura.....	41
4.1.2 Algas submetidas ao tratamento alcalino.....	43
4.2 Isotermas de sorção.....	45
4.2.1 Ajuste dos modelos.....	47
4.3 Reidratação.....	51
4.4 Rendimento de carragenana.....	53
4.5 Força do gel.....	56
4.6 Sinérese.....	58
4.7 Viscosidade.....	59
5 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

INTRODUÇÃO

Dentro dos grandes grupos aquícolas, as plantas aquáticas ocupam a terceira colocação no que diz respeito à produção cultivada e explorada, representando aproximadamente 9,34% de um total de 1.615 milhões de toneladas (FAO, 2009). O cultivo de macroalgas marinhas já é realizado há milênios pelos países orientais como importante item da dieta alimentar enquanto a exploração dessa matéria-prima pelos países ocidentais teve início durante a segunda guerra mundial, quando o Japão, que detinha o monopólio internacional da produção de ágar-ágar, deixou de exportar esta substância para outros países (ALGAS, 1997).

Existem dois mercados de algas: a) in natura; b) processada. Segundo McHugh (2003), a indústria usa em torno de 7,5 a 8 milhões de toneladas por ano de algas úmidas que são coletadas da natureza ou provenientes de cultivos. As algas processadas dão origem aos hidrocoloides (ficocoloides) ágar-ágar, alginato e carragenana que são empregados como agentes gelificantes, espessantes, estabilizantes e emulsificantes em diversos setores industriais, sendo os principais consumidores as indústrias alimentícias e farmacêuticas. Dentro deste mercado a carragenana é a que apresenta maior participação com 52%, seguida pelo alginato com 31% e ágar com 17%, em um mercado estimado em 1.018 milhões de dólares (BIXLER, H.J.; PORSE, H. 2011).

A espécie *Kappaphycus alvarezii*, objeto de estudo deste trabalho, é a principal fonte de matéria-prima para extração de carragenana, sendo cultivada principalmente nos países do Sudeste Asiático, onde os cultivos são realizados de forma artesanal, sem emprego de tecnologia, demandando grande mão de obra. O Brasil se apresenta como um país promissor no cultivo desta alga, tendo em vista seu vasto litoral com mais de 7.400 km de extensão (IBGE, 2006).

Existe uma tendência mundial pela utilização de matérias-primas de origem natural ao invés de sintética, o que tem gerado um aquecimento no mercado dos produtos naturais. Por outro lado, a boa qualidade destas matérias-primas é imprescindível para o setor industrial e tem promovido melhorias nas cadeias produtivas em diversos setores da produção de alimentos.

Na cadeia produtiva das algas destinadas para produção de hidrocoloides, a principal etapa de pré-processamento é compreendida pela secagem, que deve ser realizada de forma a manter os padrões desejáveis de qualidade, principalmente quanto ao teor de umidade entre 28 e 35% em base úmida. A carragenana é formada por cadeias de

polissacarídeos sulfatados que podem se degradar quando expostas a condições de secagem ineficazes. Desta forma, o processo de secagem possui influência decisiva na qualidade da carragenana obtida, sendo ainda pouco estudado, havendo apenas uma referência na literatura.

O processo de secagem é uma técnica antiga utilizada como forma de desidratação dos alimentos para promover sua preservação e maior facilidade no armazenamento e transporte. Existem diversas técnicas de secagem como a solar, ar quente, vácuo, osmose, liofilização ou por métodos combinados entre si. No que se refere ao processamento industrial, seja em grande ou pequena escala, há necessidade de desenvolver tecnologias que contribuam para minimizar os efeitos adversos provocados nos alimentos pelo processamento (FELLOWS, 2000).

Como os cultivos comerciais de *K. alvarezii* são realizados em cenários caracterizados predominantemente por comunidades carentes em países pobres com grande emprego de mão de obra, onde a secagem é exclusivamente solar, não existem muitos estudos sobre a cinética de secagem desta alga. Porém, no Brasil, o modelo industrial empregado é mais intensivo e requer maior eficiência nos processos, principalmente quanto ao tempo de secagem.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar a influência das temperaturas de secagem na qualidade da carragenana extraída, de forma a obter um produto dotado de parâmetros aceitos pelas indústrias.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes temperaturas de secagem (40°, 60° e 90°) em secador convectivo e avaliar a influência do processo de secagem da alga marinha, na qualidade da carragenana extraída.

Objetivos específicos:

- a) Estudar a cinética da secagem convectiva da alga.
- b) Obter as isotermas de sorção de água.
- c) Analisar os parâmetros de qualidade do produto seco obtidos pelas diferentes condições de secagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Informações gerais sobre a alga

A alga *Kappaphycus alvarezii* é uma espécie perene, com ocorrência natural nas regiões de clima tropical, habitando áreas de recifes de coral da região do Indo-Pacífico, do Leste da África até Guam, China, Japão e ilhas do Sudeste Asiático (DOTY, 1987; ARECES 1995). É encontrada na parte superior da zona infralitoral, abaixo da linha de maré baixa, em áreas onde o fluxo de água é de baixo a moderado (MCHUGH, 2003), apresentando melhor desenvolvimento em águas claras com temperaturas entre 20 °C e 32 °C e salinidades superiores a 30 ups (ARECES, 1995). Possuem diferentes morfotipos com variantes pigmentares marrom, vermelho e verde, ramos delgados ou mais robustos (Figura 1) (Dawes, 1992).

Figura 1 – Variante marrom da alga marinha *Kappaphycus alvarezii*



Fonte: Autoria própria

A espécie é a principal fonte do ficocoloide carragenana do tipo *kappa*, apresentando diversas aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil e de cosméticos, devido às suas propriedades como agente gelificante, espessante, estabilizante e emulsificante tanto em sistemas aquosos quanto em sistemas lácteos (Tabela 1 e 2) (GLICKSMAN, 1987), o que evidencia sua importância como matéria-prima.

Tabela 1 – Aplicações típicas da carragenana em água.

Uso	Função
Géis para sobremesa	Gelificação
Geleias de baixo valor calórico	Gelificação
Géis para produtos de consumo à base de peixe	Gelificação
Xaropes	Suspensão, encorpamento
Sucos de frutas e concentrados em pó	Encorpamento, efeitos e polpamento
Temperos, molhos para pizza, etc.	Encorpamento
Crems de café	Emulsão, estabilização
Crems tipo chantilly	Estabilização de emulsão, espalhamento
Pudins (não lácteos)	Estabilização de emulsão

Fonte: Glicksman (1987).

Tabela 2 – Aplicações típicas de carragenanas em leite (Laticínios).

Uso	Função
Flans ou cremes cozidos	Gelificação
Cremes preparados a frio (c/ TSPP adicionado)	Espessamento, gelificação
Pudins e recheios de tortas (à base de amido); mistura seca cozida com leite	Gelatinização do teor de amido
Produtos prontos para consumo	Controle de sinérese, encorpamento
Crema batido	Estabilizar espalhamento
Crema batido em embalagem tipo “spray”	Estabilizar espalhamento e emulsão
Leites aromatizados	Suspensão, encorpamento
Shakes	Suspensão, encorpamento, estabilizar espalhamento
Pudins (não lácteos)	Estabilização de emulsão
Iogurtes	Encorpamento, suspensão de frutas
Sorvete, leite congelado	Evitar perda de soro e controle de fusão
Leite desnatado	Encorpamento
Leite reconstituído	Estabilização de emulsão, encorpamento
Mistura cremosa para requeijão	Consistência
Produtos à base de leite esterilizado	
Achocolados, etc	Suspensão, encorpamento
Calorias controladas	Suspensão, encorpamento
Evaporados	Emulsão, estabilização

Fonte: Glicksman (1987).

A composição bromatológica da espécie varia de acordo com a região em que é cultivada. Sierra-Vélez e Álvarez-León (2009) descreveram a composição físico-química da espécie cultivada na Colômbia, sendo observado alto teor de potássio e baixo valor protéico (Tabela 3). Em razão de seu baixo valor calórico, a carragenana é amplamente utilizada na composição de produtos dos segmentos diet e light.

Tabela 3 – Composição físico-química de *Kappaphycus alvarezii*.

Variável	Quantidade em base seca
Umidade	16,97 %
Matéria seca	83,03 %
Nitrogênio total	0,62 %
Proteína bruta	3,87 %
Fibra bruta	6,66 %
Gordura total	0,19 %
Cinzas totais	54,31 %
Fósforo	0,03 %
Cálcio	0,34 %
Magnésio	0,56 %
Potássio	15,58 %
Sódio	3,12 %
Ferro*	56,27 ppm
Zinco*	16,32 ppm
Magnésio*	0,0 ppm
Cobre*	0,0 ppm

Fonte: Sierra-Vélez e Álvarez-León (2009).

A demanda mundial de matéria-prima para a produção de carragenana é crescente principalmente devido ao aumento de novos mercados (ASK E AZANZA, 2002), havendo uma tendência de crescimento de aproximadamente 5% ao ano para as próximas décadas (EKLÖF et al., 2005). O cultivo em larga escala da espécie teve início em 1969, nas Filipinas (LIM e PORSE, 1981), modificando em apenas 10 anos a fisionomia mundial da indústria de carragenana, iniciada comercialmente na década de 1940 (ARECES, 1995). A partir do sucesso dos cultivos nas Filipinas, linhagens derivadas desses cultivos foram introduzidas em mais de 20 países, com propósitos de maricultura (ARECES, 1995; PAULA E PEREIRA, 1998; PAULA et al., 1998; PAULA, 2001). No Brasil, os cultivos experimentais foram iniciados em 1995 pelo Instituto de Pesca da Secretaria de Agricultura e Abastecimento (Ubatuba, São Paulo) com objetivo de avaliar o potencial da espécie para fins comerciais de maricultura no litoral brasileiro (PAULA, 2001). Atualmente, o cultivo está autorizado entre o litoral sul do Estado do Rio de Janeiro e o litoral norte do Estado de São Paulo, sendo que a empresa Ondas Biomar, situada no Estado do Rio de Janeiro, é a única que realiza o cultivo e o processamento da espécie em escala comercial no Brasil. Outras duas empresas processam algas

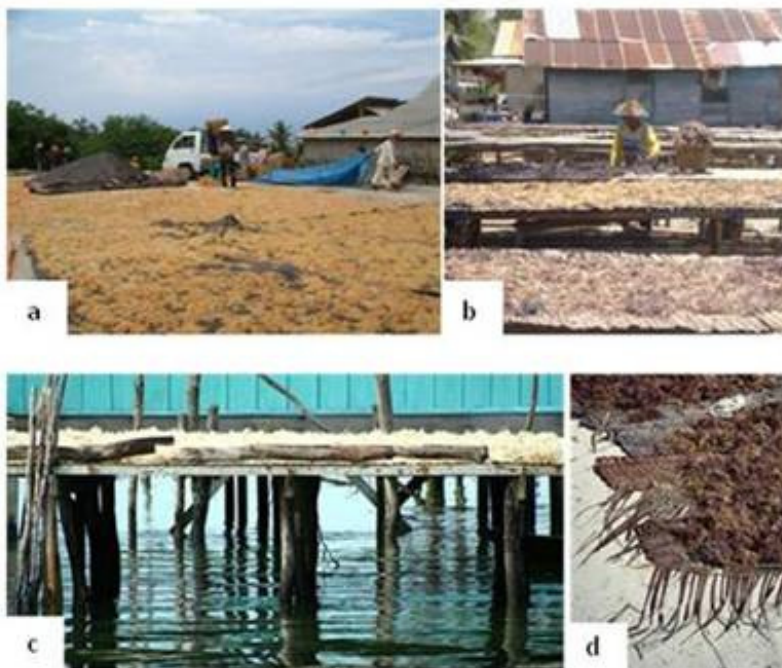
marinhas para obtenção de carragenana, a Agar Brasileiro Indústria e Comércio Ltda., em João Pessoa (PB), com produção próxima a 1 ton.mês⁻¹ processada de *Hypnea musciformis* coletada no litoral nordestino (FURTADO, 1999) e a Griffith do Brasil S.A. em Mogi das Cruzes (SP), a qual possui produção aproximada de 500 a 600 ton.ano⁻¹ de carragenanas semirrefinadas obtidas a partir de algas secas importadas (ERBERT, 2001). Segundo a FAO, em 2009 a produção mundial de *K. alvarezii* foi de 4,85 milhões de toneladas, movimentando um mercado de 1,031 bilhões de dólares americanos, sendo Indonésia e Filipinas os maiores produtores, representando aproximadamente 93,5 % deste mercado. Em 2009, o mercado mundial produziu mais de 50.000 toneladas de carragenanas, com valor estimado em torno de 527 milhões de dólares americanos (BIXLER E PORSE, 2011). A indústria, entretanto, encontra desafios relacionados ao fornecimento instável de matéria-prima devido a eventos climáticos indesejáveis, incidência de doenças, baixa qualidade do produto causada por práticas de manipulação pós-colheita inadequadas, como por exemplo: índice de umidade elevada, presença de materiais estranhos (outras algas, areia, materiais plásticos entre outros) e baixos rendimentos de carragenanas das colheitas tardias (TRONO E LLUISMA, 1992; TRONO, 1993; VILLANUEVA et al., 2011).

A espécie pode ser cultivada em diferentes estruturas, sendo a escolha do tipo realizada primeiramente de acordo com as características hidrodinâmicas da região e, posteriormente, com o poder aquisitivo do maricultor. Nos principais países produtores, o cultivo é realizado, predominantemente, com o uso de estruturas rústicas, com aproveitamento de materiais como bambu, madeiras, garrafas PET, entre outros. Nestes países, a maricultura desempenha um importante papel socioeconômico, ao promover renda para as comunidades litorâneas de baixo poder aquisitivo e evitar o êxodo para as grandes cidades. De acordo com Ask e Azanza (2002), aproximadamente 50.000 famílias são empregadas pela maricultura de *K. alvarezii* nos 5 maiores países produtores. No Brasil, o cultivo é feito com o uso de balsas flutuantes, compostas por canos de PVC, redes tubulares e cabos, o que requer um maior investimento. De acordo com Areces (1995), o ciclo de cultivo pode variar de 40 a 60 dias, dependendo do local e das condições climáticas.

Após a colheita, as algas seguem para a etapa de secagem, em que são empregados métodos simples e dependentes da energia solar, espalhando as algas sobre lonas ou folhas de palmeiras estendidas no solo, em bancadas de madeira, *deck* sobre o mar ou em balsas flutuantes

(Figura 1). Esta etapa pode ter duração de 2 a 5 dias até o teor de umidade atingir valores inferiores a 35%, de forma a preservar a qualidade das algas e facilitar o transporte até a planta de extração (FOSCARINI e PRAKASH, 1990). A duração deste processo varia de acordo com a densidade de algas e estrutura de secagem utilizada, além das condições climáticas (vento, temperatura, umidade relativa, duração e intensidade da irradiação solar). Na secagem realizada sobre o solo, a circulação de ar é prejudicada, sendo necessário um revolvimento mais constante, de forma a uniformizar a taxa de secagem, evitando que a camada superior seque enquanto a camada inferior permanece úmida (FOSCARINI; PRAKASH, 1990). Nos sistemas suspensos (bancadas), este problema é minimizado devido à melhor circulação de ar. De acordo com Accioly (2003), a secagem deve ser realizada de maneira uniforme, evitando diferença de umidades entre as amostras devido ao risco de apodrecimentos das partes mais úmidas comprometendo o todo.

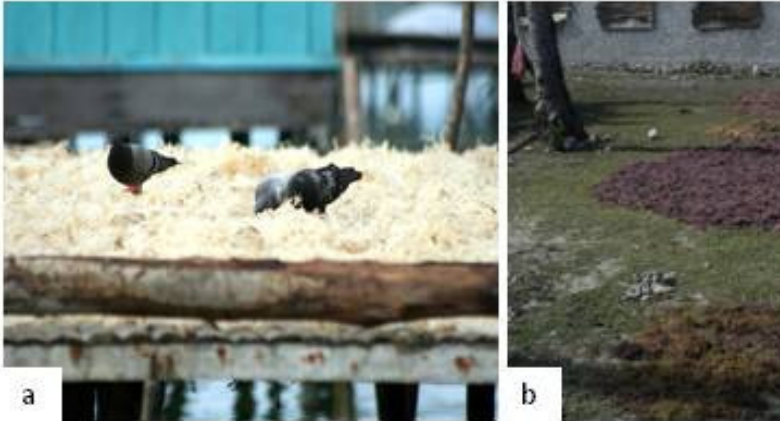
Figura 2 – Métodos de secagem: (a) secagem sobre lonas, (b) secagem sobre bancadas, (c) secagem sobre decks, (d) secagem sobre folhas de palmeiras.



Fonte: Neish (2003) e algaebase.org

A etapa de secagem é descrita como um momento crítico, pois se não for realizada adequadamente, pode dar origem a um produto deteriorado com baixo valor comercial. Situações onde as algas são secas diretamente sobre o solo ou areia da praia com pouca ou nenhuma proteção promovem a contaminação do material pelo contato com contaminantes como areia, animais, insetos e vegetais, entre outras impurezas. (Figura 3).

Figura 3 – (a) aves em cima das algas, (b) secagem feita diretamente no solo.



Fonte: www.algaebase.org

Durante o processo de secagem, além do transporte de umidade ocorre também o deslocamento de sais de KCl do interior da alga para a sua superfície. A visualização destes sais e a textura mais rígida são indicadores de um produto bem seco, entretanto é indesejável que o teor de umidade seja inferior a 25%, pois o produto se torna quebradiço, prejudicando o processo de empacotamento. Geralmente, as algas são armazenadas em lotes em galpões cobertos, sobre piso de cimento, estrados de madeiras ou piso forrado por lona plástica, de forma a evitar o contato com o solo úmido (ACCIOLY, 2003). As algas permanecem no galpão até serem colocadas em prensas hidráulicas e embaladas. Os cristais de sais em sua superfície favorecem seu armazenamento por longos períodos, de até 2 anos, sem que ocorra deterioração (FOSCARINI e PRAKASH, 1990). O tamanho dos fardos varia de acordo com o cliente, podendo ser de 20 a 100 kg, no entanto existem clientes que preferem que as algas sejam transportadas soltas dentro de containers, para facilitar o processo de descarregamento (Neish, 2003).

2.2 Carragenanas

Existem dois métodos comerciais diferentes de produção de carragenana (MCHUGH, 2003). No primeiro método, a carragenana nunca é extraída da alga. A alga é submetida a uma solução alcalina, em

que todo material solúvel é removido da alga, restando apenas os resíduos insolúveis, constituídos em sua maioria pela carragenana e celulose. O material é então seco e vendido como carragenana semirrefinada. No segundo método, a carragenana é extraída a partir da alga em uma solução aquosa, e o resíduo das algas é removido por filtração. A carragenana refinada é, então, recuperada a partir da solução através de precipitação em álcool ou congelamento e descongelamento. Este processo de recuperação de carragenana refinada é relativamente difícil e caro quando comparado aos custos da carragenana semirrefinada (HAYASHI et al., 2007).

2.3 Desidratação de alimentos

2.3.1 Conceito e importância

O processo de secagem tem por finalidade a redução da atividade de água de forma a inibir o crescimento microbiano e a degradação enzimática e oxidativa, promovendo a estabilização do alimento. Como consequência, é possível aumentar o tempo de conservação e vida útil dos produtos, além de facilitar o transporte, manuseio e armazenamento devido à redução da massa (PARK et al., 2001). Porém, Fellows (2000) ressalta que qualquer aumento no teor de umidade durante o armazenamento, por exemplo, devido à embalagem inadequada, resultará em rápida deterioração. Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado (1996) afirmam que apesar do processo de secagem promover melhorias em certas características desejáveis dos produtos, se este processo não for realizado adequadamente, poderão ocorrer mudanças físicas e químicas indesejáveis. Dessa forma, existe uma tendência do aprimoramento das técnicas de secagem no intuito de incrementar a eficiência energética e taxas de secagem através do controle otimizado dos processos, resultando em produtos de melhor qualidade (MUJUMDAR, 1992).

Os processos de secagem são distintos e classificados em natural e artificial. No natural, é utilizada a energia solar e eólica enquanto, na secagem artificial, ocorre o emprego de energia térmica e mecânica (secagem convectiva, osmótica, liofilização, fritura, puff drying, entre outros). Apesar do gasto energético, os métodos artificiais possibilitam um controle eficaz de todo processo, permitindo um rigor de qualidade padrão e previsão da produção, enquanto a secagem natural é dependente das condições climáticas, estando suscetível à interrupções

não programadas. Segundo Gaspareto (2005), a escolha do método mais adequado será determinada pela natureza do produto, pela forma e qualidade que se deseja atribuir ao produto processado, pelo valor econômico e pelas condições de operação.

2.3.2 Teor de umidade e atividade de água

O conhecimento do teor de umidade é muito importante no processo de secagem, pois a sua determinação incorreta pode induzir a deterioração (microbiológica e reações enzimáticas) e consequente perda de qualidade dos produtos desidratados (KARATHANOS, 1999). Contudo, Fellows (2010) ressalta que o conhecimento do teor de umidade é insuficiente para prever a estabilidade do alimento, sendo necessário o conhecimento da atividade de água (a_w), que representa a água disponível para o produto.

A atividade de água pode ser definida como a razão entre a pressão de vapor da água no alimento (P) e a pressão de vapor da água pura (P_0) na mesma temperatura, conforme a equação (1) (FELLOWS, 2000):

$$a_w = \left[\frac{P}{P_0} \right]_{P,T} \quad (1)$$

em que a_w é a atividade de água, P é a pressão de vapor da água no alimento e P_0 é a pressão de vapor da água pura.

A atividade de água também pode ser entendida como a umidade relativa em equilíbrio com o produto na temperatura considerada (PARK et al. 2001).

De uma forma geral, valores de a_w inferiores a 0,6 inibem o crescimento de fungos, leveduras e bactérias, entretanto, mesmo com valores baixos de a_w , podem ocorrer oxidação lipídica, reações enzimáticas e oxidação (FELLOWS, 2010).

2.3.3 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção podem ser definidas como curvas de equilíbrio, que relacionam o teor de umidade de equilíbrio de um material com a umidade relativa ou a_w deste material, para uma determinada temperatura (KAREL, 1975). O estudo da curva de sorção, que relaciona esta a_w com a umidade relativa de equilíbrio, fornece informações relevantes para adequação dos parâmetros de secagem (PARK et al. 2001).

As isotermas permitem o conhecimento do teor de umidade de equilíbrio de um alimento que se encontra exposto a um ambiente de umidade relativa e temperatura conhecida (EIROA, 1997). Desta forma, o conhecimento e a compreensão das isotermas dos alimentos são de grande importância na área de tecnologia e de ciências dos alimentos para a resolução de muitos problemas, como avaliação e caracterização das ligações da água; análise do calor de sorção; otimização de processos de secagem; avaliação de problemas de estocagem e embalagem e na estimativa da estabilidade microbiológica, química e física dos alimentos (DITCHFIELD, 2000). Segundo Park et al. (2001), com o intuito de prever o comportamento das isotermas, diversos autores propuseram modelos de ajuste de isotermas de sorção, dentre as quais se destacam as de Brunauer-Emmer-Teller (BRUNAUER et al., 1938) e Guggenheim-Anderson-de Boer (VAN DEN BERG, 1984).

2.3.4 Secagem convectiva

A secagem convectiva é um processo de remoção de umidade do alimento através da exposição do mesmo a um fluxo contínuo de ar quente (RATTI, 2001). Durante este processo, o calor fornecido pelo ar quente é transferido para a superfície da alga por convecção e, posteriormente, para o centro por condução, promovendo a vaporização do líquido em seu interior até a superfície onde ocorre a remoção pela corrente de ar, através de dois processos simultâneos: transferência de calor para evaporar o líquido; e transferência de massa, na forma de líquido ou vapor no interior, e na forma de vapor na superfície da alga (Figura 4). Desta forma, um gradiente de pressão de vapor de água é estabelecido a partir do interior úmido do alimento para o ar de secagem, representando a força motriz para a transferência de água (BARBOSA-CÁNOVAS; VEGA-MERCADO, 1996).

Figura 4 – Representação esquemática do movimento de água durante a secagem.

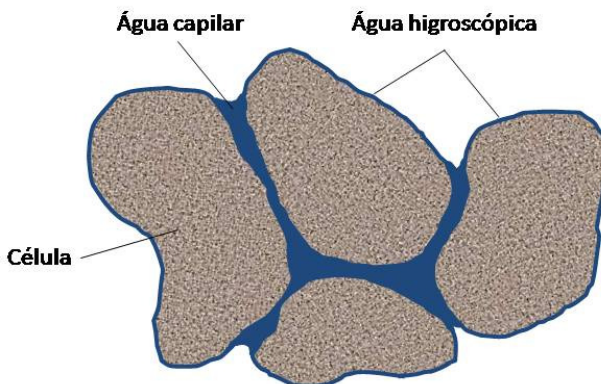


Fonte: Fellows (2000).

A água contida nos alimentos é classificada em água livre ou capilar, localizada nos lumes celulares e espaços intercelulares, retidas por forças capilares e água de impregnação ou higroscópica, que se encontra nos espaços submicroscópicos da parede celular, ligada por forças físico-químicas (Figura 5). A primeira água a ser removida é a água livre ou capilar que se encontra em maior quantidade, sendo retida por forças capilares, que são apreciavelmente menores do que as forças que mantêm a água de impregnação existente na parede celular (SKAAR, 1972). A remoção da água higroscópica é um processo lento e complexo, pois pode ocorrer através da difusão de vapor, difusão de água e como uma combinação de ambos.

Segundo Okada et al. (1997), os mecanismos de difusão são predominantes para os materiais amorfos e os mecanismos de capilaridade para os materiais porosos. O tipo de mecanismo também varia entre os períodos do processo de secagem.

Figura 5 – Representação esquemática da água capilar e higroscópica ao redor das células.



Fonte: Autoria própria

2.3.4.1 Movimento de água capilar

O movimento de água capilar é baseado na ação da força capilar e envolve, durante a secagem, o deslocamento de água pelo ar, na estrutura porosa. A água se desloca pelo capilar devido à elevada força de coesão interna de suas moléculas associada à diferença de tensão de sua superfície com a parede do capilar, promovendo, desta forma, sua ascensão (MELLADO, 2007). Esta tensão “T”, num menisco balanceado dentro de um capilar de raio “r”, pode ser determinada através da equação 2. Esta equação não considera as diferenças na pressão do ar existente dentro do capilar (ADAMSON; WILEY, 1997).

$$TC = \frac{2\sigma}{r} \quad (2)$$

Onde:

TC: tensão capilar ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$); σ : tensão superficial do líquido (N); r: raio do capilar (m).

As leis que modelam as forças capilares demonstram que quanto maior for o raio do capilar, menor é a tensão capilar, resultando

em uma redução do fluxo de água. Os dois fatores mais importantes que afetam o fluxo capilar são a permeabilidade do material e a temperatura. Quanto maior for a permeabilidade, maior será o fluxo através dos capilares. Com o aumento da temperatura, a viscosidade do líquido reduz, acelerando o fluxo da água capilar. (SIAU, 1971; BRAMHALL; WELLWOOD, 1976).

Quando a água capilar é totalmente removida, atinge-se o ponto de saturação das fibras, em que apenas as paredes celulares estão saturadas de água (higroscópica), porém com seus lumes e espaços intercelulares ausentes de água (capilar) (SKAAR, 1972).

2.3.4.2 Movimento de água higroscópica

A remoção da água higroscópica ocorre após a água capilar ter sido retirada ou em alimentos pouco permeáveis, onde o fluxo capilar é dificultado. É um processo mais lento (RASMUSSEN, 1961) que ocorre através do fenômeno da difusão simultânea de água e vapor de água pelas cavidades celulares de forma desorganizada em todas as direções, no sentido de menor concentração (KOLLMANN; CÔTE, 1968; DROIN et al. 1988a).

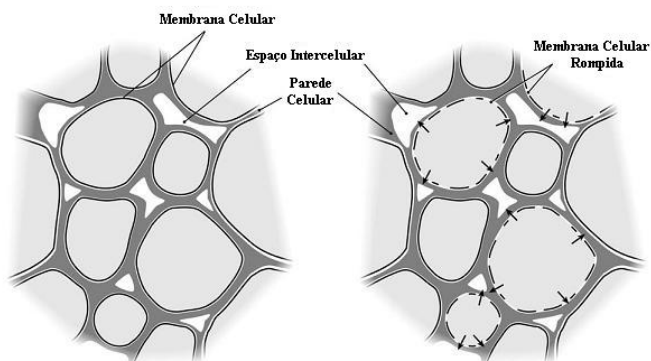
No primeiro momento, a água passa através das paredes celulares pelo processo de difusão, que, num segundo momento, evapora dentro das cavidades celulares migrando pelo mecanismo de difusão de vapor até ser adsorvida por outra parede celular através da difusão de água higroscópica, e assim sucessivamente até chegar à superfície (ADAMSON; WILEY, 1997). Este processo ocorre devido à diferença de concentração entre a umidade das paredes das células internas em relação as das células externas, que perdem umidade através da evaporação na superfície, resultando em um fluxo de água das células internas para as externas.

2.3.4.3 Migração da umidade em temperaturas reduzidas e elevadas

Os mecanismos de migração da umidade do interior do alimento até sua superfície durante o processo de secagem variam de acordo com a estrutura do material e da temperatura de secagem. Considerando que a maior parte da água se encontra no meio intracelular, o conteúdo de água capilar presente é rapidamente removido, dando início ao movimento da água higroscópica.

Quando a secagem ocorre em temperaturas reduzidas, as membranas celulares não são danificadas e conferem uma maior resistência ao transporte de umidade, uma vez que apresenta permeabilidade de pelo menos três ordens de grandeza menor do que as encontradas nas paredes celulares e no espaço extracelular. Desta forma, a via de transporte predominante de umidade é intracelular e ocorre através da difusão celular, em que a água enfrenta a resistência das membranas das células, das paredes celulares e dos espaços intercelulares (Fig. 6a). Durante a secagem a altas temperaturas, as membranas celulares são danificadas e a via de transporte de umidade é principalmente extracelular (através do espaço intercelular e lacunas criadas por células mortas), que oferece menor resistência, levando a um maior valor da difusividade da umidade (Fig. 6b) (HALDER et al. 2010).

Figura 6 - Esquema mostrando a estrutura celular em temperaturas abaixo de 52 °C (temperaturas reduzidas) e acima de 52 °C (temperaturas elevadas).



Fonte: Halder et al. (2010).

2.3.5 Cinética de secagem

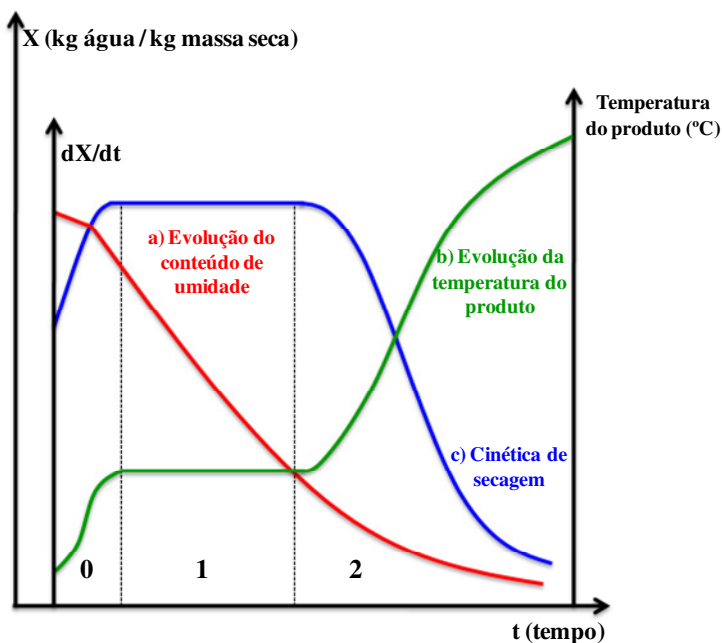
O estudo da cinética de secagem é uma ferramenta importante que permite avaliar o comportamento de um determinado produto sob diferentes condições de secagem, auxiliando na criação e na melhoria de processos industriais. A avaliação da cinética de secagem do produto desejado é descrita através da análise da curva de secagem, curva da taxa de secagem e curva da evolução da temperatura do produto (Figura 7). A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem. A curva (b) representa a velocidade (taxa) de

secagem do produto. A curva (c) representa a variação da temperatura do produto durante a secagem (PARK et al. 2001).

Através destas análises, é possível a criação de modelos matemáticos preditivos. A maioria dos modelos utilizados para descrever a transferência de massa em materiais porosos com condições de resistência externa desprezíveis estão baseados na segunda Lei de Fick e nas soluções analíticas da equação de difusão, apresentada por Crank (1975). Estes modelos permitem estipular o tempo de secagem médio e a difusividade média. O coeficiente de difusão contempla o efeito de todos os fenômenos que podem interferir na taxa de transferência de massa e dificultar a migração de água do interior do sólido para a superfície. A difusividade não é intrínseca ao material, uma vez que ela varia conforme as condições de secagem (FELLOWS, 2000).

Park et al. (2004) verificaram que a difusividade durante o processo de secagem convectiva de caquis em diferentes condições apresentou valores maiores quando submetidos a temperaturas elevadas e reduzido fluxo de ar.

Figura 7 – Curvas típicas de secagem.



Fonte: Park et al. (2001).

A interpretação da curva da taxa de secagem está intimamente ligada aos fenômenos de transferência de calor e massa, os quais variam de acordo com a composição do produto. Segundo Dantas (2010), o período de taxa decrescente é quase sempre o único observado na secagem de vegetais, sendo que os fatores internos do produto regulam a velocidade de secagem. A alga *Kappaphycus alvarezii* é composta majoritariamente de água, carboidratos e fibras, sendo similar a diversos vegetais superiores, como tubérculos, legumes e frutas.

El-Aouar et al. (2007) verificaram a influência da estrutura física e da composição química de 3 frutas com conteúdos de umidade inicial próximos no parâmetro de difusividade efetiva (Def), quando submetidas a um processo de secagem convectiva. Os valores de Def foram da ordem de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e não foram encontradas diferenças significativas entre as diferentes frutas utilizadas.

De forma geral, os estudos de secagem avaliam as condições externas de secagem. Sarbatly et al (2010) determinaram as curvas de

secagem para alga marinha da espécie *Eucheumma spinosum* (similar à espécie *K. alvarezii*) nas temperaturas de 50, 55, 60 e 70 °C e velocidades de ar de 1,44, 1,55, 1,62 e 1,77 m/s. Através da análise dos resultados, os autores concluíram que os valores da cinética de secagem, calor específico e entalpia variam significativamente em função da temperatura do ar, quando comparados com as vazões de ar e taxa de sólidos.

Cavalcante (2003) estudou a cinética de secagem da alga marinha *Sargassum sp.* em diferentes temperaturas de secagem (40, 75 e 110 °C), velocidade do ar (0,3, 0,6 e 0,9 m/s) e tempos de secagem (40, 80 e 120 min). O autor observou que a secagem ocorre em dois períodos: a taxa constante e decrescente, evidenciando a presença de umidade superficial e interna. O modelo de Page apresentou os melhores resultados para todas as condições de secagem no período de taxa decrescente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi coletada em cultivo comercial com aproximadamente 90 dias de idade, situado no município de Paraty – RJ (23°14'11S 44°37'22W). Foram utilizadas algas da linhagem verde.

3.2 Secagem

A secagem convectiva foi realizada com algas com e sem tratamento químico, em estufa com circulação e renovação de ar forçada (DeLeo – 81 L, TA / DL-AF). Não foi possível mensurar a velocidade do fluxo de ar devido à indisponibilidade de anemômetro. As amostras foram dispostas em bandeja perfurada, para melhor contato entre o ar quente e o material. Foram realizadas triplicatas para cada tratamento, com determinações de massa realizadas em intervalos de 30 min até obtenção de massa constante. A massa de sólido usada foi de 2,57 kg.m⁻². O tratamento controle realizado ao sol foi feito apenas com algas in natura, sendo iniciado às 9 h da manhã e interrompido ao final do dia, quando foi observado aumento na massa das algas, sendo reiniciado no dia seguinte pela manhã. A temperatura foi registrada a cada hora e a média foi considerada como a temperatura do tratamento controle.

3.3 Isotermas de sorção

Os teores de umidade de equilíbrio foram determinados pelo método gravimétrico estático, utilizando soluções de sais saturados em água destilada, para faixa de umidade relativa de 5 a 90 %, de acordo com a Tabela 5. Foi realizado um ensaio preliminar com umidade de 90 % para verificar o período necessário de experimento. Após 14 dias, as amostras atingiram o equilíbrio, sendo este o período definido para realização do experimento completo.

Amostras de alga com aproximadamente 0,40 g provenientes da secagem ao sol e em estufa nas temperaturas de 40 e 60 °C foram pesadas e colocadas em triplicata em cadinhos de alumínio acondicionados em potes herméticos com as respectivas soluções de sais para cada valor de umidade relativa desejada. Os testes foram realizados em câmara incubadora (DIST, 350-DL) para as temperaturas de 25 e 40 °C \pm 1 °C e em estufa (TE-394/2) para a temperatura de 60 °C. Após 14 dias, as amostras foram pesadas novamente e colocadas em estufa a 60 °C até atingir massa constante.

Tabela 4 – Umidades Relativas de soluções salinas saturadas a 25, 40 e 60 °C

Soluções Salinas	UR (%)	UR (%)	UR (%)
	25 °C	40 °C	60 °C
Hidróxido de Sódio (NaOH)	11	7	5
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	33	32	31
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃ .2H ₂ O)	43	43	42
Nitrato de Magnésio (MgNO ₃ .6 H ₂ O)	53	51	47
Cloreto de Sódio (NaCl)	65	62	59
Nitrito de Sódio (NaNO ₂)	75	73	70
Cloreto de Potássio (KCl)	84	81	74
Cloreto de Bário (BaCl ₂ .2 H ₂ O)	90	89	88

Fonte: Rockland (1960); Norena et al. (1996); Labuzza et al. (1983); Motta et al. (2002).

Para o ajuste das isotermas, foram testados os modelos de Brunauer, Emmett e Teller modificado (BET) e Guggenheim, Anderson e Boer (GAB) e modelo de Peleg (Tabela 5). O teor de umidade de equilíbrio (em base seca) foi calculado com base na diferença entre a

massa da amostra no equilíbrio e a massa seca. A análise de regressão não linear do *software* Statsoft Statistica 6.0 foi usada para estimar as constantes dos modelos de isotermas de adsorção. Para confirmar os parâmetros de regressão, a mesma foi repetida com estimativas de vários valores iniciais acima e abaixo dos calculados (PELEG, 1993). Os critérios para a escolha do modelo que melhor ajusta os dados experimentais foram o coeficiente de correlação R^2 e o módulo do erro relativo médio, dado por:

$$E = \frac{100}{ne} \sum_{i=1}^{ne} \left| \frac{VE - VP}{VE} \right|$$

Onde:

E - erro relativo médio; ne - número de dados experimentais; VE - valor experimental; VP - valor teórico.

Tabela 5 – Modelos ajustados aos dados experimentais das isotermas de sorção

Modelos	
GAB – Guggenheim, Anderson e de Boer	$X_{eq} = \frac{Xm \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$
BET (Brunauer, Emmett e Teller) modificado	$X_{eq} = \frac{(Xm \cdot C \cdot a_w) \cdot (1 - (n + 1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1})}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w + C \cdot a_w^{n+1})}$
PELEG	$X_{eq} = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2}$

X_{eq} – umidade de equilíbrio (kg.kg-1); Xm – teor de umidade na monocamada molecular (kg.kg-1); a_w – atividade de água; c , n e k – parâmetros de ajuste.

3.4 Reidratação

Amostras de algas foram secas ao sol e em estufa a 40, 60 e 90 °C e posteriormente em estufa a 60 °C até obtenção de massa constante, sendo posteriormente hidratadas em água destilada a 40 °C durante 2 h usando banho termostático com agitação a cada 15 min. Após a hidratação, as algas foram secas em papel toalha para remover o excesso de água da superfície e pesadas. Em seguida, as algas foram novamente

secas em estufa até atingir peso constante para determinar se houve ou não perda de sólidos solúveis. As análises foram realizadas em triplicata. O percentual de reidratação foi obtido através da seguinte equação:

$$pr = \frac{m_r}{m_{in}}$$

Onde:

pr – percentual de reidratação; m_r – massa da alga reidratada; m_{in} – massa da alga in natura.

O percentual de perda de sólidos solúveis foi obtido através da seguinte equação:

$$ps = \left(\frac{m_a - m_b}{m_a} \right)$$

Onde:

ps – percentual de perda de sólidos solúveis; m_a – massa da alga in natura; m_b – massa da alga seca após ser reidratada.

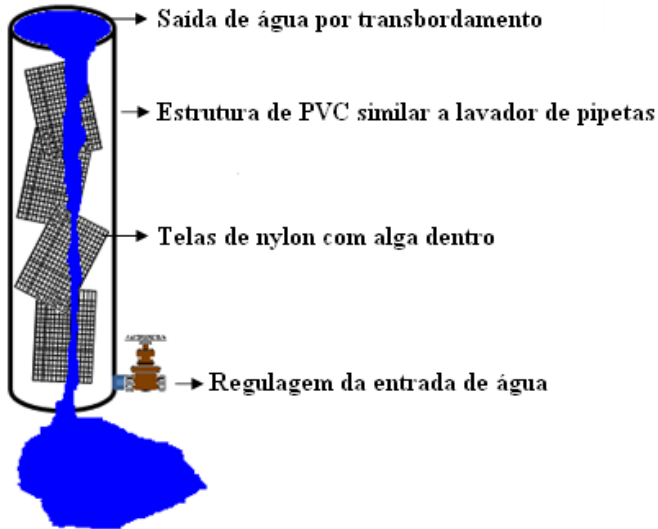
3.5 Extração de carragenana

A extração de carragenana semirrefinada e refinada foi realizada baseada na metodologia descrita por Hayashi (2001) e Hayashi (2007), em triplicata.

3.5.1 Carragenana semirrefinada

Amostras previamente limpas e secas por processo convectivo e ao sol foram separadas e utilizadas em cada experimento. Inicialmente, foi realizado pré-tratamento alcalino, onde as amostras de alga foram embebidas na proporção de 10 g para 500 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) a 6% durante 2 h a 80 °C em banho termostático (Dubnoff) com agitação mecânica a cada 15 min. Posteriormente, as algas foram colocadas em sacos de nylon (mesh 1.000 μ) e mantidas por aproximadamente 16 h em água corrente com baixa vazão para remoção dos resíduos alcalinos (Figura 8).

Figura 8 – Esquema do sistema de água corrente.



Fonte: Autoria própria

Para obtenção do rendimento de carragenana semirrefinada, as algas foram secas após esta etapa em estufa convectiva a 60 °C durante 24 h até obtenção de massa constante.

3.5.2 Carragenana refinada

Para obtenção de carragenana refinada, após as 16 h para remoção dos resíduos alcalinos, etapa descrita anteriormente (item 3.5.1), foi realizada a extração aquosa, em que as amostras foram imersas em 500 mL de água destilada e mantidas por 2 h em banho termostático a 80 °C com agitação mecânica a cada 15 min. Posteriormente, as algas foram trituradas com o auxílio de um processador de alimentos (Mallory – 14050-02) e retornadas ao banho termostático onde permaneceram mais 2 h, nas mesmas condições. Restando 5 min para o término da extração aquosa, foram adicionados 30 g de celite (terra diatomácea), misturando-se bem para auxiliar na filtração, realizada com bomba de vácuo (TECNAL, TE-058), funil de Büchner e tecido de nylon (611/450 – TECITEC).

O filtrado foi precipitado em solução de álcool isopropílico (86 %) e KCl (0,2 % v/v) na proporção de 1 litro de filtrado para 2 litros de solução alcoólica. As fibras de carragenana foram retidas em tecido musseline e secas em estufa a 60 °C durante aproximadamente 15 h, até obtenção de massa constante.

Para determinação do teor de umidade do material, 10 g de amostra de cada tratamento foram selecionados e secos em estufa a 60 °C por 24 h e 105 °C por 2 h, para obtenção de massa constante. Para cálculo do rendimento, foi utilizada a seguinte equação:

$$R = \frac{M_c}{M_a \times (1 - U_i)} \times 100$$

Onde:

R = Rendimento; M_c = Massa da carragenana; M_a = Massa inicial da amostra; U_i = Umidade inicial da amostra.

3.6 Determinação da força do gel

A metodologia utilizada foi a descrita por Hayashi (2007). As amostras de carragenana foram dissolvidas em água destilada na concentração de 1,5 % (m/m) em banho termostático a 90 °C durante 30 min com agitação mecânica constante. Ao gel de carragenana foram acrescidos 0,2% de KCl (v/v) para auxiliar na gelificação. Após este período, foram colocados 55 mL de cada amostra em recipientes plásticos de 3 cm de altura e 5 cm de diâmetro com tampa, e em seguida, refrigerados a 10 °C por 16 h. Foram feitas três repetições para cada tratamento.

A força do gel foi medida utilizando-se Texturômetro TA-XT2 (Stable Micro System, Texture Expert, Surrey, UK) com uma sonda cilíndrica em aço inox de 0,56 cm de diâmetro e velocidade de 2,0 mm/s e penetração de 10 mm nas amostras.

3.7 Determinação da sinérese

A sinérese foi obtida segundo metodologia descrita por Chan et al. (2011) com modificações, sendo realizada pela diferença entre a massa inicial e a massa final das amostras. O preparo dos géis foi

realizado segundo a metodologia descrita para força do gel. Após as 16 h a 10 °C, os potes foram mantidos em temperatura ambiente durante 1 h e, então, medidos. Após a pesagem, os géis foram removidos dos potes e o excesso de água da superfície foi removido com papel toalha. Os géis foram então acondicionados novamente nos potes e medidos. Os ensaios para avaliação da sinérese foram realizados em triplicata.

3.8 Determinação da viscosidade

As amostras de carragenana foram solubilizadas em água destilada na concentração de 1,5 % (m/m) a 75 °C por 30 min. As leituras foram realizadas em triplicata em um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos Haake Rotovisco, modelo Rv-20 acoplado a um banho termostático, para controle da temperatura (75 °C). Para cada repetição, utilizou-se uma nova amostra de 9 mL, igual à anterior, para evitar possíveis efeitos de tempo. O comportamento reológico foi analisado em duas etapas:

a) a uma taxa de deformação de 160 s⁻¹ durante 5 min, sendo o resultado expresso em mPa.s segundo a equação:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

onde,

η = viscosidade aparente (Pa.s); σ = tensão de cisalhamento (Pa);

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s⁻¹).

b) no intervalo de 0 a 1000 s⁻¹ durante 5 min. Nesta última análise, o modelo da Lei da Potência foi utilizado para ajustar os modelos aos dados experimentais obtidos, segundo a seguinte equação:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^x$$

onde,

τ = tensão de cisalhamento (Pa.s); K = índice de consistência (Pa.sⁿ);

x = índice de comportamento do fluxo (adimensional).

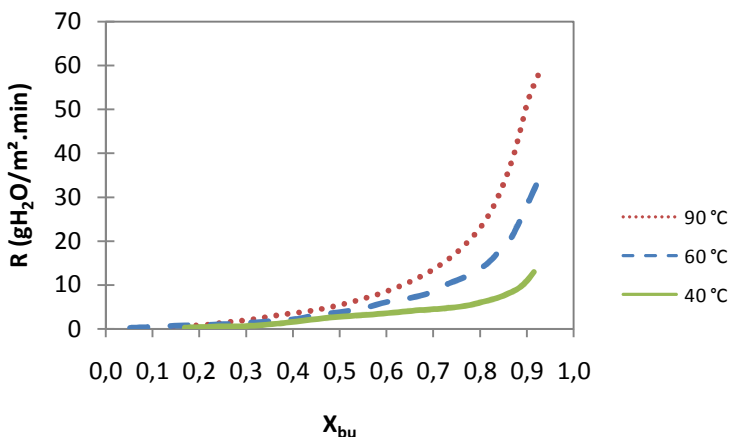
4 RESULTADOS E DICUSSÃO

4.1 Secagem

4.1.1 Alga in natura

A cinética da secagem da alga in natura em estufa convectiva está mostrada pelos Gráficos 1 e 2 que ilustram as curvas de taxa de secagem e conteúdo de umidade sob as diversas condições estudadas, respectivamente. Conforme esperado, verifica-se que a taxa de secagem aumenta com aumento da temperatura, havendo diferença significativa entre todas as temperaturas estudadas. Este comportamento é explicado pela diferença do gradiente de temperatura que se estabelece entre a temperatura externa e a temperatura no interior do material. Esta diferença no gradiente é que rege a velocidade da secagem no 1º período de taxa de secagem decrescente. Todos os tratamentos não apresentaram o período de taxa de secagem constante, evidenciando que a movimentação de umidade do interior da alga até a superfície não acompanha a mesma taxa de transferência que a evaporação superficial.

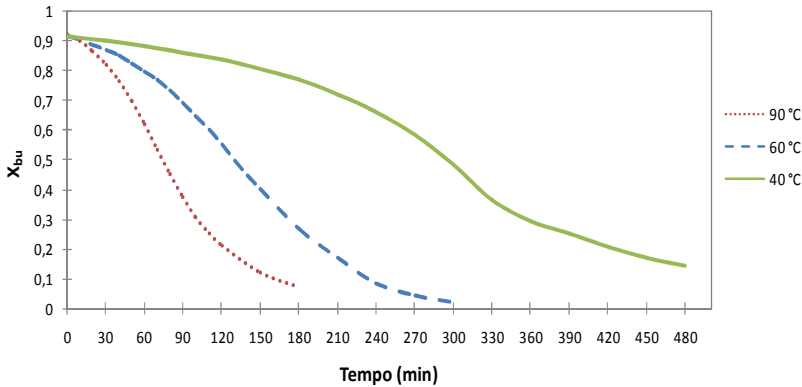
Gráfico 1 – Curva da taxa de secagem para alga in natura.



A temperatura de 40 °C apresentou decréscimo gradativo na taxa de secagem durante todo o período, enquanto a 60 e 90 °C o decréscimo foi mais brusco até atingir a umidade de 70 %. A taxa de secagem foi similar em todas as temperaturas estudadas somente a partir

da umidade de 30 %, momento em que a secagem já se encontra no 2º período de taxa decrescente, onde não há presença de água livre e as características do material é que regulam a velocidade de secagem.

Gráfico 2 – Teor de umidade (b.u.) em função do tempo de secagem para alga in natura.



A redução no teor de umidade foi bem maior no início do processo de secagem para as temperaturas de 60 e 90 °C. A 40 °C, houve um prolongamento da curva em função de a migração da umidade do produto ter sido mais lenta, aumentando o tempo de processo. Segundo Halder et al. (2010), secagens realizadas em temperaturas inferiores a 50 °C não danificam a membrana celular do material, reduzindo a taxa de migração da umidade através da estrutura do material, enquanto em temperaturas superiores a 50 °C, ocorre rompimento das membranas celulares, o que permite uma migração de umidade pelas vias extracelulares, que são pelo menos três vezes maiores na ordem de grandeza do que a observada quando a secagem ocorre em temperaturas menores. O tempo necessário para as amostras atingirem o teor de umidade desejado de 30 % foi de 360, 170 e 100 min para as temperaturas de 40, 60 e 90 °C respectivamente. O tratamento controle realizado ao sol, sob temperatura média de 27 °C, atingiu 30 % de umidade após 1.400 min. Comparando os resultados da secagem convectiva com o tratamento controle, houve redução significativa no tempo necessário para todas as temperaturas.

Sabartly et al. (2010) obtiveram para a alga *E. spinosum* in natura na temperatura de 60 °C e velocidade de ar de 1,44 m/s, tempo de secagem de aproximadamente 90 min até a amostra atingir 30 % em

base úmida, enquanto no presente estudo, o tempo necessário foi de 170 min. Esta diferença está relacionada principalmente à diferença da taxa de material utilizada pelo autor que foi de $1,6 \text{ kg.m}^2$, inferior a do atual estudo de $2,57 \text{ kg.m}^2$.

A umidade do material foi obtida a partir da média de umidade do material em função da irregularidade na geometria das amostras. As algas apresentam espessura diferentes que variam de 0,3 a 2 cm influenciando na remoção da água do produto. Para minimizar o problema as mesmas foram dispersas na forma de camada e a secagem interrompida quando a umidade relativa média do material era de 30 %.

4.1.2 Algas submetidas ao tratamento alcalino

A cinética de secagem das algas submetidas ao tratamento alcalino com hidróxido de potássio (KOH) é apresentada pelos Gráficos 3 e 4. As taxas de secagem obtidas para algas tratadas com KOH foram superiores as encontradas para algas in natura, assim como o tempo de secagem foi inferior. Este comportamento está associado ao fato destas algas terem sido previamente secas antes de serem submetidas ao tratamento alcalino, onde sofreram alterações estruturais, ocasionando taxa de reidratação de aproximadamente 72 %. Desta forma, existe uma menor quantidade de água no material para ser removida, quando comparado com as algas in natura. Além disto, a desorganização celular e depreciação da formação dos poros durante a secagem tornaram a água menos ligada aos sítios, facilitando a sua remoção.

O comportamento das curvas foi semelhante aos encontrados para as algas sem tratamento químico, com a maior temperatura promovendo maiores taxas de secagem e menor tempo de secagem. O tempo necessário para as amostras atingirem o teor de umidade desejado de 30 % foi de 190, 115 e 60 min para as temperaturas de 40, 60 e 90 °C respectivamente. A 40 °C, houve prolongamento da curva de secagem em relação as temperaturas de 60 e 90 °C. A 90 °C, o processo foi mais rápido, já que o aumento da velocidade de secagem é relativamente maior com aumento da temperatura, especialmente para amostras com alto teor de umidade. Todavia, o efeito da temperatura do ar de secagem tornou-se menos significativo, quando o teor de umidade das amostras atingiu nível inferior a 30 % de umidade (Gráfico 3). Isto ocorre devido à redução da eficiência da taxa de evaporação quando existe uma menor umidade das algas para ser evaporada.

A variação no teor de umidade entre os diferentes talos também foi observada para algas KOH, entretanto para este tipo de produto,

pode-se recomendar a secagem até o material atingir valores reduzidos de umidade que não comprometam o seu armazenamento, pois o mesmo deverá ser triturado e/ou micronizado para comercialização.

Gráfico 9 – Curva da taxa de secagem para alga após tratamento alcalino com KOH.

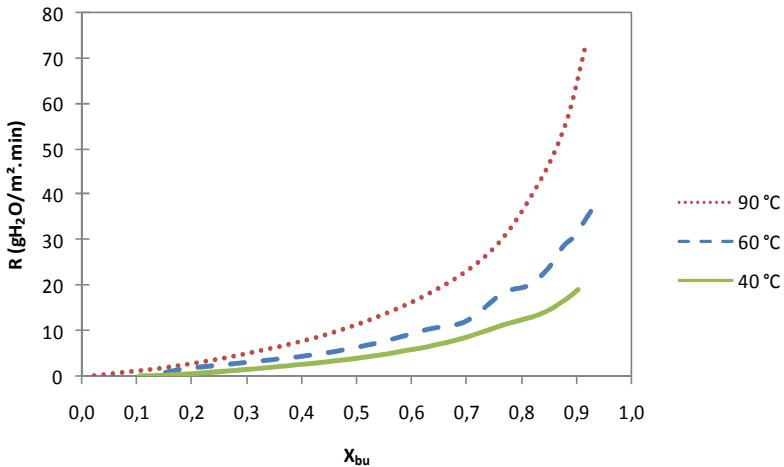
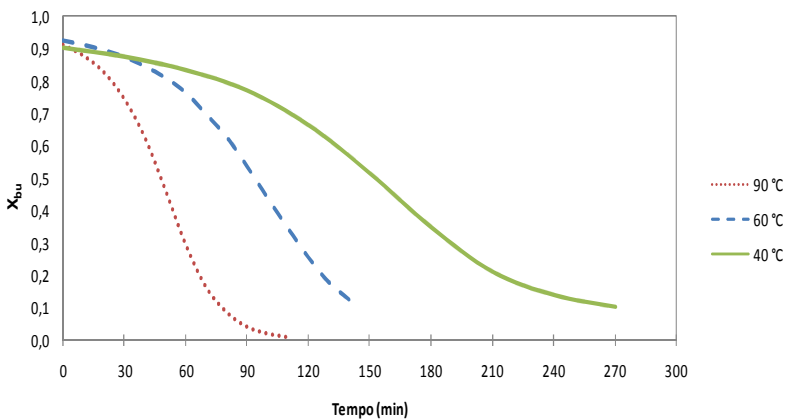


Gráfico 4 – Teor de umidade em função do tempo de secagem para alga após tratamento alcalino com KOH.



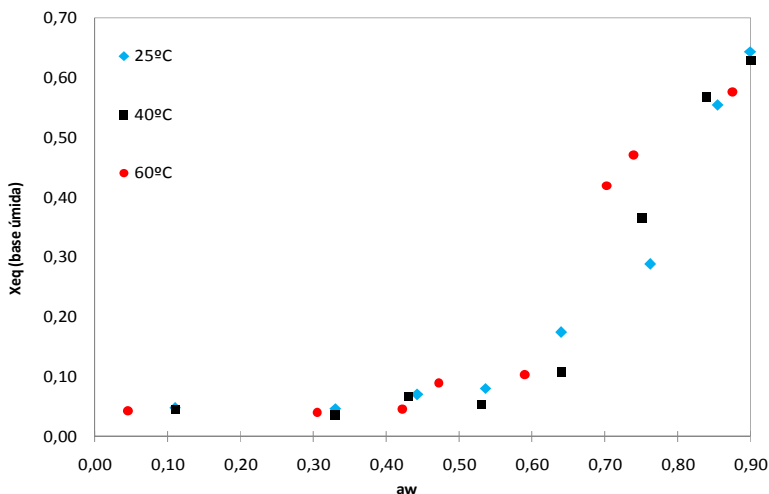
Os resultados obtidos estão de acordo com as observações mostradas em estudos de outros vegetais secos com ar quente por convecção (GASPARETTO, 2005; MELLADO, 2007; ARAGÃO, 2007; SILVA, 2008; DANTAS, 2010; SABARTLY et al., 2010).

4.2 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção têm relevante importância no processo de secagem, pois permitem o conhecimento dos teores de umidade mínimos para uma dada condição atmosférica à qual o material será submetido, tanto no próprio processo de secagem quanto no armazenamento do mesmo (MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1995).

O Gráfico 5 apresenta os valores da umidade de equilíbrio (X_{eq}) em função da atividade de água (a_w) para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C. A análise dos dados obtidos revela um comportamento semelhante para as três temperaturas entre as a_w de 0,11 e 0,55, entretanto, no intervalo de 0,55 – 0,75 houve descontinuidade dos pontos a 60 °C. Para a_w acima de 0,85, a temperatura de 60 °C apresentou a menor X_{eq} , enquanto as temperaturas de 25 e 40 °C apresentaram valores similares.

Gráfico 5 - Valores experimentais da isoterma de sorção de alga a 25, 40 e 60 °C.



Observa-se que a temperatura possui maior influência nas isotermas de sorção para valores de a_w elevados (maiores que 0,7). Segundo Marcinkowski (2006), isso ocorre porque à medida que a temperatura do ar aumenta, a pressão de vapor da água no interior das amostras também aumenta, acelerando a transferência da umidade do interior para a superfície. Observou-se alto teor de umidade na monocamada nas a_w de 0,84 e 0,90.

De acordo com os resultados obtidos para as três temperaturas estudadas, algas secas até o teor de umidade desejado de 30 % em base úmida, estarão susceptíveis a degradação microbiológica em atmosfera com UR acima de 60 %. O mesmo comportamento foi observado para algas secas com teor entre 10 e 20 % em base úmida, evidenciando que o produto é altamente perecível, mesmo com baixo teor de umidade. Apesar destes resultados, algas secas e armazenadas durante 6 – 12 meses são exportadas em fardos de material com alta taxa de permeabilidade ao vapor de água e não apresentam deterioração da carragenana extraída (informação verbal)¹. Também é comum encontrar manuais que sugerem o armazenamento das algas secas ao ar livre. Uma explicação para que a degradação da alga não ocorra rapidamente nesta situação, deve-se ao fato de o produto apresentar elevado teor de sais de potássio em sua superfície, que reduzem a a_w , diminuindo a atuação de micro-organismos. Entretanto, este mesmo sal presente na superfície da alga, se exposto a ambientes com elevado teor de umidade por períodos prolongados, pode funcionar como agente catalisador, acelerando a umidificação do produto, devido ao seu comportamento hidrofílico.

Os registros da umidade relativa média anual para região litorânea de Santa Catarina, São Paulo e Rio de Janeiro demonstram valores acima de 60 % (Tabela 5) (EMBRAPA). Desta forma, pode-se sugerir que após o processo de secagem, as algas sejam estocadas em ambientes com controle de umidade ou hermeticamente embaladas ou processadas, para evitar a ocorrência de degradação microbiológica e absorção de água, caso expostas a ambientes com elevada UR.

¹Informação fornecida pelo Biólogo Henrique Geromel Goés, empresário no setor de maricultura de algas marinhas e extração de carragenana, no Rio de Janeiro, em Janeiro de 2012.

Tabela 6 – Média anual da umidade relativa do ar máxima e mínima na região litorânea. Valores apresentados com base nos anos de 2007 a 2011.

Média Anual	Santa Catarina	São Paulo	Rio de Janeiro
Máxima	91,3 ± 2,8	96,1 ± 1,3	95,0 ± 0,6
Mínima	61,4 ± 3,5	65,7 ± 3,1	58,8 ± 3,0

Fonte: EMBRAPA.

4.2.1 Ajuste dos modelos

Na Tabela 6, são apresentados os valores das variáveis dos modelos ajustados aos dados de equilíbrio além do coeficiente de correlação (R^2) e do erro relativo médio (E) para as três temperaturas estudadas. De acordo com os resultados, verificou-se que as constantes dos modelos variaram com a temperatura e que os melhores ajustes aos dados experimentais ocorreram nas temperaturas de 25 e 40 °C. Para a temperatura de 25 °C, o modelo de BET apresentou o melhor R^2 e valor de E similar ao modelo de GAB, tendo sido escolhido como o melhor ajuste. O modelo de BET também foi o que teve o melhor ajuste para a temperatura de 40 °C, com o maior valor de R^2 e menor valor de E. O modelo de PELEG apresentou o melhor ajuste para 60 °C, com maior valor de R^2 e menor erro.

Tabela 7 – Valor das variáveis dos modelos de ajuste das isotermas de sorção da alga *Kappaphycus alvarezii*, a diferentes temperaturas.

MODELO	CONSTANTE	TEMPERATURA (° C)		
		25	40	60
GAB	X_m	6,961	13,024	26,982
	C	0,012	0,008	0,008
	k	0,780	0,755	0,640
	R^2	0,987	0,973	0,939
	E (%)	18,477	42,560	113,539
BET	X_m	0,129	0,267	0,328
	C	0,473	0,190	0,279
	n	16,703	10,237	7,066
	R^2	0,995	0,982	0,954
	E (%)	19,872	35,321	90,067
PELEG	k_1	0,042	0,003	0,006
	n_1	- 0,080	- 1,281	- 0,300
	k_2	1,025	1,025	0,899
	n_2	4,496	4,017	2,841
	R^2	0,997	0,968	0,913
	E (%)	7,919	26,830	52,999

Foi observado que o valor do parâmetro X_m da equação de GAB e BET, em que este representa a umidade na monocamada do material adsorvente, apresenta correlação positiva com a temperatura. Segundo Ferreira e Pena (2003), este não é um comportamento comum, mas pode ser justificado através de dois mecanismos: pelo aumento da temperatura, que pode provocar modificações na estrutura física do produto, disponibilizando um número maior de sítios ativos com afinidade por moléculas de água, ou pode provocar um aumento na solubilidade de solutos intrínsecos ao produto, fazendo com que um número maior de moléculas de água fique retido na monocamada.

Na equação de GAB, o parâmetro k apresentou decréscimo com o aumento da temperatura e C foi igual para as temperaturas de 40 e 60 °C e menor a 25 °C. No modelo de BET, houve diminuição no parâmetro n com o aumento da temperatura, evidenciando uma diminuição no número de camadas moleculares.

Os Gráficos 6, 7 e 8 apresentam as isotermas nas temperaturas estudadas de 25, 40 e 60 °C com os dados experimentais e o ajuste dos dados, através dos modelos de GAB, BET e PELEG. Em todas as temperaturas, é possível observar a dispersão dos pontos experimentais em relação aos modelos ajustados, o que contribuiu para um ajuste

apenas satisfatório dos dados experimentais. Na isoterma de 25 °C (Figura 8), é possível notar que os modelos de GAB e BET possuem um ajuste muito semelhante, ao contrário do modelo de PELEG. Na temperatura de 40 °C (Figura 9), evidencia-se que, para a_w acima de 0,70, todos os modelos apresentam um ajuste similar, enquanto, para a faixa de a_w abaixo de 0,70, é possível observar um melhor ajuste da equação de BET, uma vez que ela apresenta os menores resíduos. Analisando os dados experimentais a 60 °C (Figura 10), observa-se uma maior dispersão na faixa de a_w entre 0,70 e 0,75 do que a 25 e 40 °C, justificando os menores valores de R^2 e elevados valores de E.

Gráfico 10 – Ajuste da isoterma de sorção da alga *Kappaphycus alvarezii* na temperatura de 25 °C, utilizando-se os modelos de BET, GAB e PELEG.

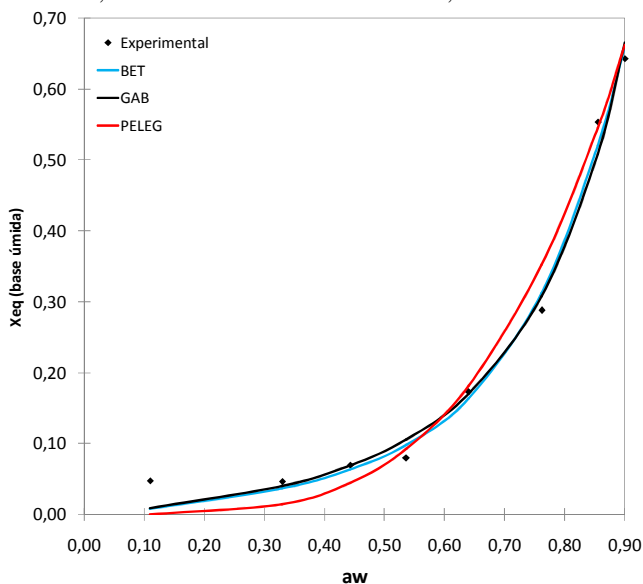


Gráfico 7 – Ajuste da isoterma de sorção da alga *Kappaphycus alvarezii* na temperatura de 40 °C, utilizando-se os modelos de BET, GAB e PELEG.

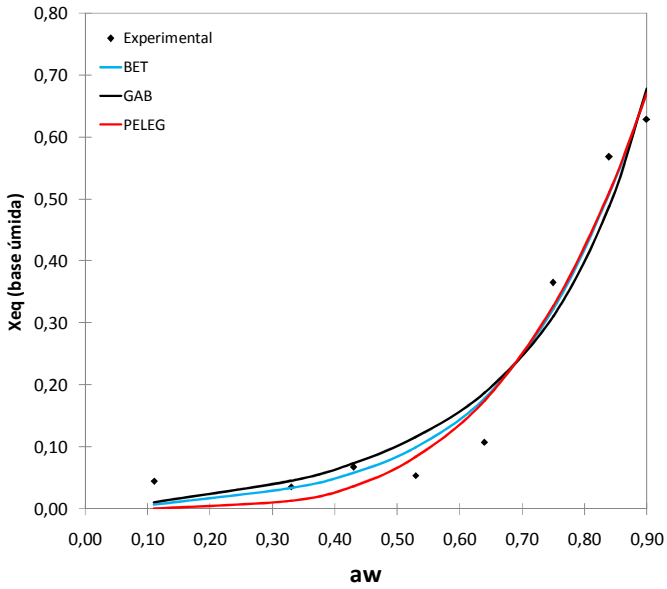
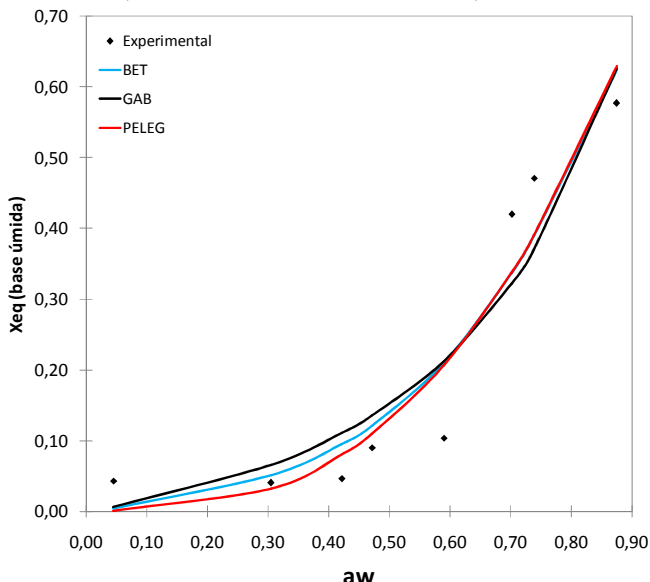


Gráfico 8 – Ajuste da isoterma de sorção da alga *Kappaphycus alvarezii* na temperatura de 60 °C, utilizando-se os modelos de BET, GAB e PELEG.



4.3 Reidratação

Reidratação é um processo complexo que se destina a restaurar as propriedades do produto fresco, expondo os produtos desidratados com uma fase líquida. Alguns autores consideram que este processo seja composto de três etapas simultâneas: (1) de absorção de água no material seco, (2) inchaço do produto reidratado, e (3) a perda ou a difusão dos componentes solúveis (MARIN et al, 2006; LEE et al., 2006). Outros autores consideram reidratação a ser a adição simultânea de água, mais a perda de sólidos (LEWICKI, 1998b). Durante a reidratação várias alterações ocorrem no material, sendo causadas pela transferência de água da fase líquida para os materiais e por transferência de sólidos solúveis a partir do produto para dentro do líquido. Sacchetti et al. (2005) reportaram que as condições de secagem são um dos parâmetros mais importantes na reidratação do amido.

Para avaliar a cinética de secagem da alga submetida ao tratamento alcalino, foi estudada a reidratação da alga in natura após o processo de secagem. Os resultados obtidos são apresentados pelo

Gráfico 8. As diferentes temperaturas de secagem não afetaram a capacidade de reidratação do material, não sendo observada diferença significativa entre os tratamentos, segundo Anova unifatorial. De forma geral, o material seco submetido à reidratação possui capacidade de reabsorver aproximadamente 72 % de sua massa inicial.

Geralmente é aceito que o grau de reidratação é dependente do grau de rompimento celular e estrutural durante a secagem. Muitas vezes pode haver desorganização e ruptura celular irreversível, com perda da integridade do material, resultando em uma estrutura densa e colapsada com capilares muito encolhidos com reduzidas propriedades hidrofílicas. Isto se reflete pela incapacidade do material de absorver água suficiente para se hidratar completamente (LEWICKI, 1998b). Ao contrário dos resultados obtidos para carragenana, Attanasio et al. (2004) reportaram que a temperatura de secagem pode aumentar o índice de absorção de água do amido de castanhas secas e reidratadas.

Os percentuais de perda de sólidos solúveis durante a reidratação estão apresentados no Gráfico 10. Algas secas ao sol apresentaram a menor redução no teor de sólidos solúveis, sendo seguida do tratamento a 40 °C. As temperaturas de 60 e 90 °C promoveram a maior redução na quantidade de sólidos solúveis, evidenciando que temperaturas de secagem elevadas favorecem a transferência de sólidos para a solução. De acordo com as isotermas de sorção, através dos modelos de BET e GAB, foi constatado um aumento no teor de umidade na monocamada do material com o aumento da temperatura, evidenciando uma maior higroscopicidade do material, que pode ter facilitado a transferência de sólidos solúveis, principalmente sais de potássio, para a solução aquosa durante o processo de reidratação. Na obtenção de carragenana semirrefinada, a redução no teor de sólidos favorece a secagem da alga após o tratamento alcalino, acelerando esta etapa do processo.

Gráfico 11 – Percentual de reidratação de alga in natura após processo de secagem. Valores apresentados em média; n = 3; as barras verticais representam intervalo de confiança.

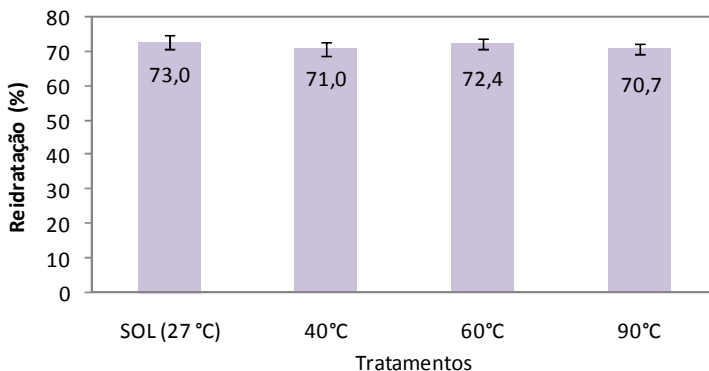
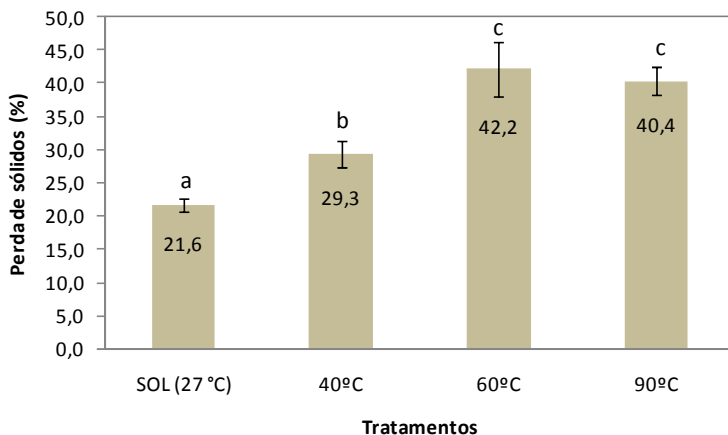


Gráfico 12 – Percentual de perda de sólidos solúveis após reidratação. Valores apresentados em média; n = 3; as barras verticais representam intervalo de confiança. As letras minúsculas indicam as diferenças significativas entre os tratamentos.



4.4 Rendimento de carragenana

Os resultados do rendimento de carragenana semirrefinada (SR) e refinada (REF) são apresentados no Gráfico 11. Os maiores rendimentos obtidos para SR devem-se à elevada quantidade de

compostos como amido, celulose e fibras, presentes na matéria-prima, que não foram removidos completamente durante a extração, diferente das amostras REF que são compostas apenas por fibras de carragenanas puras.

Analisando o efeito da temperatura sobre cada tipo de carragenana separadamente, observa-se que, para SR, não houve diferença significativa entre o tratamento controle (SOL) e os demais. Entretanto, algas secas a 90 e 60 °C apresentaram rendimentos significativamente superiores a algas secas a 40 °C. Os resultados obtidos para REF demonstraram que não houve diferença significativa entre o tratamento SOL e os tratamentos 40 e 60 °C, enquanto algas secas a 90 °C foram significativamente superiores aos tratamentos SOL e 40 °C.

Apesar de haver diferenças significativas entre alguns tratamentos, todos os resultados estão dentro dos padrões normais descritos para a espécie *K. alvarezii* (Tabela 7). Observa-se uma variação nos valores de rendimento das espécies listadas na tabela 7 que está relacionada a diversos fatores, como local de cultivo, duração do ciclo, linhagem utilizada e metodologia utilizada na extração. Hayashi (2001) comparou o efeito das temperaturas a 70, 80 e 90 °C durante a extração aquosa no rendimento de carragenana refinada, obtendo um menor rendimento na temperatura de 90 °C. Uma hipótese é que, durante a extração, a carragenana diluída em solução encontra-se muito mais frágil do que a encontrada na parede celular da alga durante a secagem, podendo provocar maior despolimerização do material com conseqüente redução no rendimento. Segundo Pereira (200_), agentes ácidos e oxidantes podem hidrolisar as carragenanas em solução, levando à perda das suas propriedades físicas, devido à clivagem de ligações glicosídicas. A hidrólise ácida ocorre quando a carragenana se encontra dissolvida e a temperatura e/ou tempo de processamento são elevados, porém quando a carragenana se encontra sob a forma de gel, a hidrólise ácida não ocorre (INDERGAARD, M.; OSTGAARD, K. 1991). Estudos sobre o efeito da temperatura de secagem (40, 50, 60 e 70 °C) sobre amido extraído de farinha de castanha relataram uma maior redução no rendimento de amido para temperaturas de 50 e 60 °C, em função da elevada atividade enzimática nesta faixa. Também foi evidenciado um menor dano aos grãos de amido provenientes da farinha dos frutos frescos e secos a 60 °C (CORREIA ET AL, 2009)

A correlação de Pearson usada para avaliar a temperatura e rendimento foi de 0,665 para SR e 0,797 para REF. Através desse resultado é possível verificar uma tendência no aumento de rendimento

de carragenana com o aumento da temperatura de secagem das algas, entretanto novos ensaios devem ser feitos com vários outros lotes para confirmar esta hipótese. Desta forma, pode-se afirmar que temperaturas de secagem até 90 °C não afetam de forma negativa o rendimento de carragenana SR e REF.

Gráfico 13 – Rendimento de carragenana semirrefinada (SR) e refinada (REF) em função da temperatura de secagem. Valores apresentados em média; n = 3; as barras verticais representam intervalo de confiança; as letras minúsculas indicam as diferenças significativas entre os tratamentos para carragenana refinada e as maiúsculas para semirrefinada, segundo teste a posteriori de Tukey.

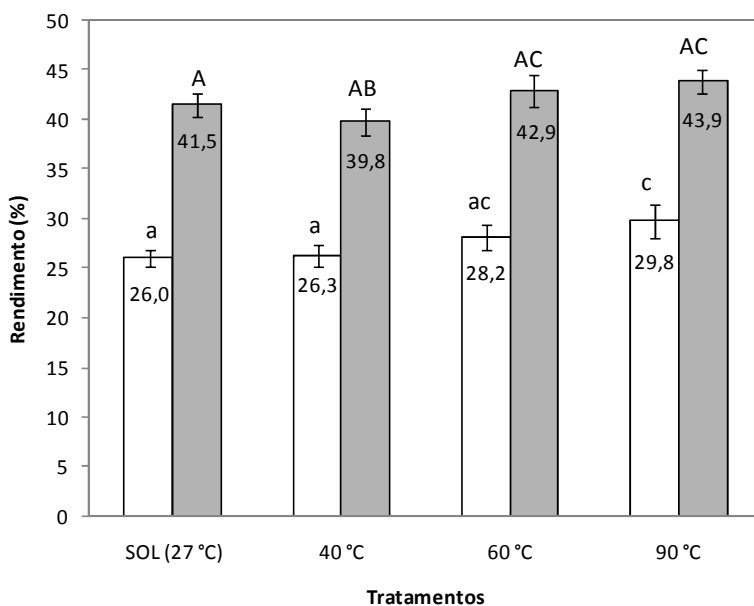


Tabela 8 - Resumo comparativo do rendimento de carragenana semirrefinada e refinada de *Kappaphycus alvarezii*.

Rendimento de Carragenana (%)		Referências
Semirrefinada	Refinada	
-	23,0 – 28,0	<i>Hayashi et al. (2010)</i>
34,7 – 37,5	-	<i>Goés; Reis (2010)</i>
-	18,8 – 26,4	<i>Hung et al. (2009)</i>
18,0 – 43,0	12,0 – 28,0	<i>Hayashi et al. (2007)</i>
-	39,1 – 54,6	<i>Ohno et al. (1996)</i>
-	27,6 – 42,5	<i>Ohno et al. (1994)</i>
31,0 – 55,0	-	<i>Trono; Lluisma (1992)</i>
39,8 – 43,9	26,0 – 29,8	Presente Estudo

4.5 Força do gel

O Gráfico 12 mostra os resultados da força do gel para carragenana semirrefinada e refinada. Independentemente da temperatura aplicada no processo de secagem, não houve diferença significativa quanto à força do gel da carragenana refinada em relação ao tratamento controle (SOL), entretanto, a 60 °C, o valor obtido foi significativamente maior em relação aos tratamentos 40 e 90 °C. Para carragenana semirrefinada (SR), os tratamentos SOL e 60 °C foram significativamente maiores em relação aos tratamentos 40 e 90 °C. Apesar das diferenças, todos os tratamentos apresentaram resultados acima do valor mínimo referenciado para força do gel, que é de 9,8 N/cm² (ROBERTSON, 2006). Existe uma grande variação nos valores de força do gel publicados (Tabela 8), decorrente principalmente dos diferentes lotes de algas e das diferentes metodologias utilizadas, especialmente com relação à concentração de sal utilizada e profundidade de perfuração do gel.

De uma forma geral, são esperados valores menores de força do gel para semirrefinada do que para refinada, já que à medida que a solução é resfriada para formação do gel, as moléculas se entrelaçam em estruturas helicoidais duplas que, posteriormente, unem-se com o auxílio dos íons potássio. Como a semirrefinada contém outros compostos associados, é plausível que ocorra associação entre as próprias

moléculas de carragenana e também com os outros compostos, conferindo uma menor resistência ao gel. Apesar de não ser possível identificar uma tendência no comportamento da força do gel com o aumento da temperatura de secagem, o menor valor a 90 °C para SR também pode ser decorrente da despolimerização da própria carragenana e/ou dos compostos associados (amido, celulose, fibra). A secagem a 40°C de SR também apresentou valores reduzidos de força do gel, entretanto este comportamento não parece estar associado a uma possível degradação dos compostos em razão da temperatura de secagem. Webber et al. (2009) avaliaram o efeito da temperatura de extração de carragenana refinada sobre a força do gel e obtiveram os menores resultados para temperatura de 40°C e os maiores para faixa de 70 °C e atribuíram uma possível degradação da carragenana para temperaturas superiores a 70 °C.

Gráfico 14 – Força do gel de carragenana refinada (REF) e semirrefinada (SR) em função da temperatura de secagem da alga. Valores apresentados em média; n = 3; as barras verticais representam intervalo de confiança; as letras minúsculas indicam as diferenças significativas entre os tratamentos para carragenana refinada e as maiúsculas para semirrefinada, segundo teste a posteriori de Tukey.

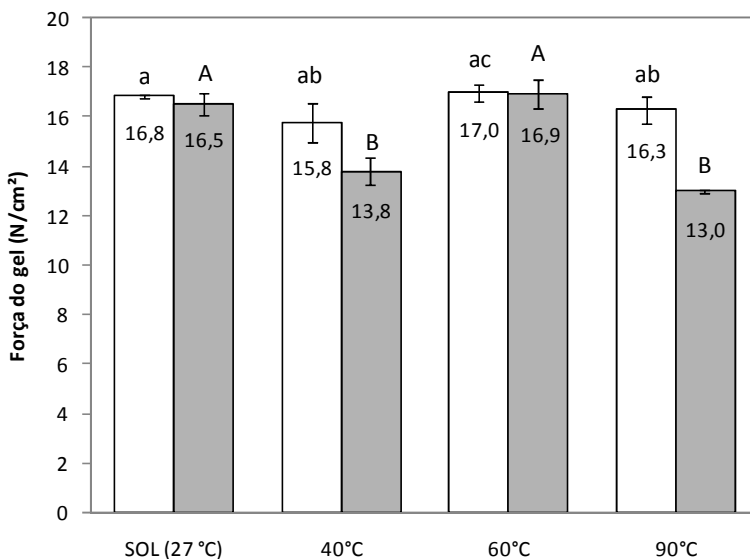


Tabela 9 - Resumo comparativo da força do gel de carragenana semirrefinada e refinada de *Kappaphycus alvarezii*.

Força do Gel (N/cm ²)		Referências
Semirrefinada	Refinada	
-	9,2 – 16,8	<i>Hayashi et al. (2010)</i>
6,1 – 9,5	-	<i>Goés; Reis (2010) *</i>
-	4,9 – 10,8	<i>Hung et al. (2009)</i>
-	6,7 – 9,1	<i>Hayashi et al. (2007)</i>
-	9,9 – 15,6	<i>Ohno et al. (1996)</i>
-	13,3 – 19,6	<i>Ohno et al. (1994)</i>
12,9 – 17,5	15,0 – 17,3	Presente estudo

* Sem adição de KCl

4.6 Sinérese

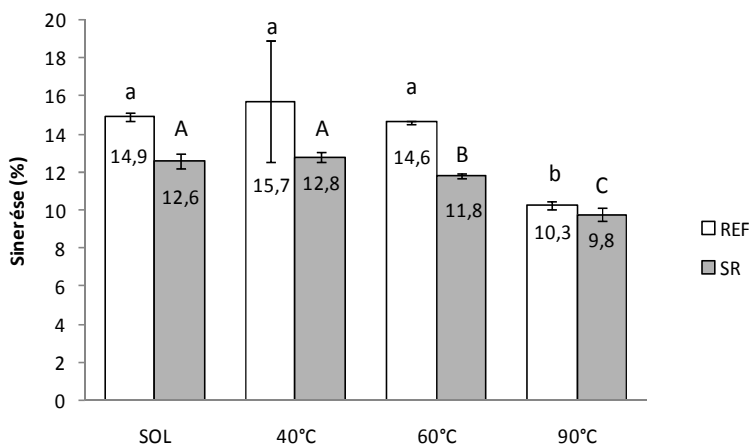
Durante o resfriamento do gel de carragenana, ocorre interação das cadeias entre si, promovendo a saída de água do sistema e redução do volume. Este comportamento é chamado de sinérese, e mensura a quantidade de água exsudada.

Além das características de formação de gel e capacidade de fornecer textura desejada, a habilidade de retenção de água permite a carragenana, sozinha ou combinada com outras gomas, ser amplamente utilizada na composição de diversos produtos. Este comportamento também é essencial para produtos resfriados que são reaquecidos durante seu preparo, evitando a perda de água (PIETRASIK, 2003).

Os resultados obtidos são apresentados pelo Gráfico 13. A retenção de água pela carragenana refinada foi igual estatisticamente para todas as temperaturas, exceto a 90 °C, que apresentou a maior retenção de água. Para carragenana semirrefinada a maior retenção também foi observada para 90 °C. Desta forma, conclui-se que a maior temperatura de secagem afetou positivamente a ligação da matriz polimérica com a água, tornando-a mais presa aos sítios. Isto pode ser devido ao menor tamanho dos polímeros, gerados pela despolimerização durante a secagem, que propiciou uma maior área de superfície de contato com a água. Pedroso e Demiate (2008) obtiveram o melhor valor de retenção de água para carragenana a 1 % durante resfriamento de presunto de peru, quando comparado com amido e carragenana mais

amido. Aviara et al. (2010) relataram redução na sínereze de amido extraído de sorgo com o aumento da temperatura de secagem, atribuindo este comportamento a possíveis mudanças na cristalinidade do amido, realinhamento de cadeias de polímero e do alargamento das regiões amorfas do amido.

Gráfico 15 – Sinerése de carragenana refinada (REF) e semirrefinada (SR) em função da temperatura de secagem da alga. Valores apresentados em média; $n = 3$; as barras verticais representam intervalo de confiança; as letras minúsculas indicam as diferenças significativas entre os tratamentos para carragenana refinada e as maiúsculas para semirrefinada, segundo teste a posteriori de Tukey.



4.7 Viscosidade

O Gráfico 14 mostra a viscosidade obtida para carragenana refinada e semirrefinada (experimento 1). Para carragenana refinada, nos tratamentos SOL e 60 °C, obteve-se comportamento semelhante para a viscosidade. As amostras secas a 40 °C apresentaram aumento na viscosidade enquanto houve redução para as amostras secas a 90 °C. Para carragenana semirrefinada, não houve diferença significativa entre os tratamentos SOL e 40 °C, entretanto os tratamentos 60 e 90 °C foram significativamente menores do que os demais. É possível observar uma tendência na redução da viscosidade com o incremento da temperatura de secagem para os dois tipos de carragenana, a partir da temperatura de 40 °C. Este comportamento de redução da viscosidade pode estar

relacionado a uma possível despolimerização, desnaturação e quebra dos polímeros durante a secagem, resultando em cadeias reduzidas com menor interação entre as moléculas na solução. Segundo Wellington (1983), pode ocorrer degradação do biopolímero durante o tratamento térmico. Gilbert et al. (1984) atribuem a redução da viscosidade a um possível ataque de radicais livres sobre as cadeias poliméricas provocando sua despolimerização.

A mesma explicação pode ser considerada para o comportamento da carragenana semirrefinada, associada à provável degradação da celulose, amido e fibras. Além disto, estes compostos não permitem uma interação exclusiva entre as moléculas de carragenana, promovendo a conformação de uma rede de cadeias formadas pela associação destes com a carragenana, resultando em um grau de interação mais fraco.

A literatura referencia valores de viscosidade entre 5 e 800 mPa.s (Tabela 9) para amostras medidas a 75 °C e 1,5% de carragenana. As soluções de carragenanas que possuem viscosidades menores que 100 mPa.s têm propriedades de fluxo próximas as newtonianas (MCHUGH, 1987).

Além da diferença entre as amostras, este grande intervalo de valores é devido aos diferentes equipamentos utilizados para realizar as leituras. Goés e Reis (2010) obtiveram valores acima do atual estudo para carragenana semirrefinada. Os valores do presente estudo para carragenana refinada foram maiores do que os encontrados por Hung et al. (2009) e Ohno et al. (1996). Aviara et al. (2010) obtiveram comportamento semelhante para viscosidade de amido extraído de sorgo, com aumento da viscosidade na temperatura de secagem de 40 °C e redução na temperatura de 60 °C, atribuindo este comportamento ao aumento da rigidez dos grânulos e o efeito do ar de secagem no recozimento do amido. Apesar das diferenças observadas, Correia et al. (2009) atribuíram os maiores valores de viscosidade de amido obtido de frutos de castanha secos a 60 °C ao elevado teor de amilose e amido resistente. Todos os valores obtidos estão dentro do intervalo descrito, entretanto o lote seco a 90 °C apresentou valores muito abaixo das demais temperaturas.

Gráfico 16 – Viscosidade de carragenana refinada (REF) e semirrefinada (SR) em função da temperatura de secagem da alga. Valores apresentados em média; n = 3; as barras verticais representam intervalo de confiança; as letras minúsculas indicam as diferenças significativas entre os tratamentos para carragenana refinada e as maiúsculas para semirrefinada, segundo teste a posteriori de Tukey.

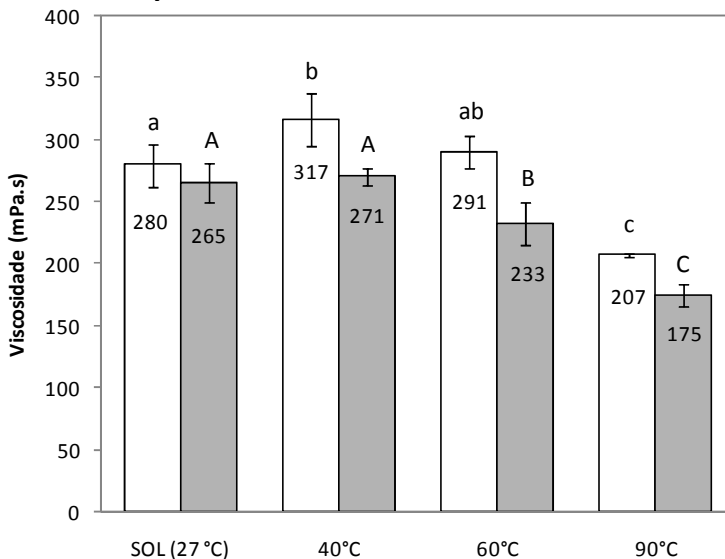


Tabela 10 – Resumo comparativo da viscosidade de carragenana semirrefinada e refinada de *Kappaphycus alvarezii*.

Viscosidade (mPa.s)		Referências
Semirrefinada	Refinada	
-	321 – 639	<i>Hayashi et al.</i> (2010)
-	83 – 128	<i>Hung et al.</i> (2009)
292 – 436	-	<i>Goés;Reis</i> (2010)
-	19 – 98	<i>Ohno et al.</i> (1996)
-	200 – 1.240	<i>Ohno et al.</i> (1994)
168 - 276	206 – 330	Presente estudo

No experimento 2, foi verificado o comportamento reológico das amostras no intervalo de taxa de deformação de 0 – 1000 s⁻¹ através

do modelo da Lei da Potência. Os Gráficos 15 e 16 representam as relações entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para carragenana refinada e semirrefinada, respectivamente. Os dados experimentais são representados pelos símbolos, enquanto as linhas contínuas ajustadas pelo modelo da Lei da Potência.

No Gráfico 15, podem ser observadas três relações distintas entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento, não sendo observada relação definida entre a temperatura de secagem da alga com a viscosidade da carragenana extraída. Os tratamentos SOL e 40 °C apresentaram comportamento similar, enquanto a 60 °C identificou-se a maior viscosidade e a 90 °C a menor. Pode-se observar a diminuição da inclinação das curvas de escoamento com o aumento da taxa de deformação, característico de materiais pseudoplásticos.

Na Tabela 10, são apresentados os valores das variáveis ajustadas aos dados experimentais através da Lei da Potência, além do coeficiente de correlação (R^2) e do erro relativo médio (E). De acordo com os resultados, verificou-se que os valores referentes ao índice de comportamento do fluxo (n) são abaixo da unidade, configurando comportamento pseudoplástico para todas as amostras. O mesmo comportamento é descrito para diversos produtos aquosos que apresentam em sua composição gomas industriais como a xantana, carragenana, alginato, locusta e carboximetilcelulose (AS GRANDES GOMAS, 2010). Diversos autores têm encontrado este mesmo comportamento pseudoplástico para sucos e polpas de fruta sem adição de gomas (FERREIRA et al., 2002; VIDAL et al., 2004; SILVA et al., 2005; MARANGONI; VIEIRA, 2009).

O índice de consistência (k) foi similar para 40 e 60 °C, com o tratamento de 90 °C apresentando o menor valor, com variação de 76% em relação ao encontrado para 40 °C. Os coeficientes de correlação apresentaram valores satisfatórios ($> 0,95$) com erro relativo médio menor que 7,5. Segundo Lomauro et al. (1985), valores com erro relativo médio abaixo de 10% indicam um ajuste razoável para as práticas propostas. Desta forma, o melhor e o pior ajuste ocorreram para 60 e 90 °C, respectivamente.

Gráfico 17 – Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para carragenana refinada.

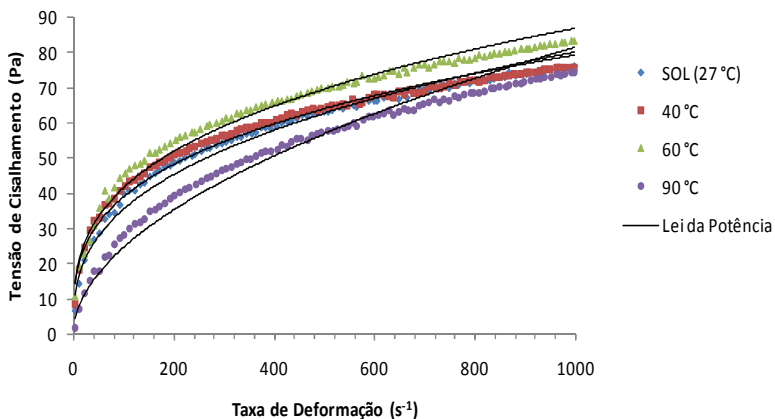


Tabela 11 – Parâmetros reológicos de carragenana refinada para o modelo Lei da Potência.

Tratamento	k (mPa.s ⁿ)	n	R ²	E (%)
SOL	6,9538	0,3540	0,9662	4,24
40 °C	9,3433	0,3095	0,9638	3,61
60 °C	9,4732	0,3206	0,9755	3,59
90 °C	2,2496	0,3521	0,9535	7,41

A análise reológica da carragenana semirrefinada (Gráfico 16) aponta uma relação entre a temperatura de secagem e o índice de consistência, o qual variou negativamente com o aumento da temperatura. Os tratamentos SOL e 40 °C apresentaram comportamento similar no intervalo de taxa de deformação de 0 - 200 s⁻¹. A partir de 200 s⁻¹, 40 e 60 °C apresentaram comportamento semelhante. A 90 °C identificou-se a menor viscosidade.

A Tabela 11 apresenta os valores das variáveis ajustadas aos dados experimentais através da Lei da Potência, além do coeficiente de

correlação (R^2) e do erro relativo médio (E). Assim como observado para carragenana refinada, os valores referentes ao índice de comportamento do fluxo (n) ficaram abaixo da unidade, configurando comportamento pseudoplástico para todas as amostras. O índice de consistência foi similar para SOL e 40 °C, com o tratamento de 60 e 90 °C apresentando os menores valores, com variação de 77% do tratamento de 90 °C em relação ao SOL. Os coeficientes de correlação apresentaram valores satisfatórios ($> 0,93$) com erro relativo médio menor que 6,83.

Gráfico 18 – Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para carragenana semirrefinada.

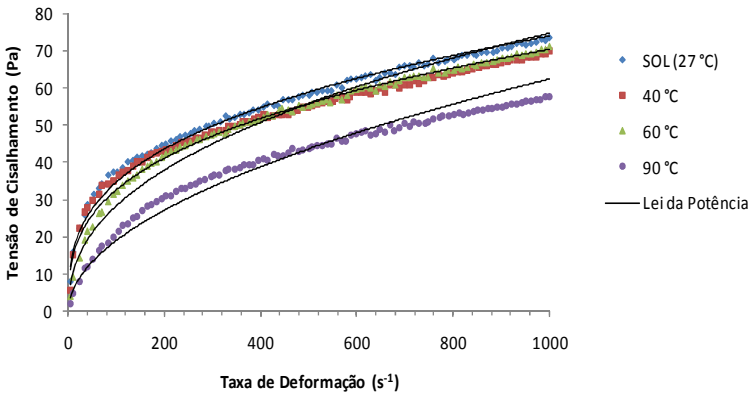


Tabela 12 – Parâmetros reológicos de carragenana semirrefinada para o modelo Lei da Potência.

Tratamento	K (mPa.s ⁿ)	n	R ²	E (%)
SOL	7,7144	0,3275	0,9743	2,63
40 °C	7,1007	0,3324	0,9380	4,34
60 °C	4,1115	0,4199	0,9578	5,91
90 °C	1,7607	0,5167	0,9682	6,83

5 CONCLUSÕES

O aumento na temperatura de secagem promoveu redução significativa no tempo de secagem para alga in natura e após o tratamento alcalino. Foi observada redução de até 21 vezes no tempo de secagem para alga in natura e 4 vezes para alga após tratamento alcalino em relação ao tratamento controle.

Apesar dos relatos de longo período de vida útil, as isotermas de sorção demonstraram que o material quando exposto a a_w acima de 0,6 apresenta elevada higroscopicidade, sendo recomendada a sua manutenção em ambientes com UR ou a_w menores que 60 % ou 0,6, respectivamente. Desta forma, sugere-se que, após a secagem, o material seja processado ou armazenado em embalagens hermeticamente fechadas de alta barreira de umidade ou em ambientes com controle de umidade.

A capacidade de reidratação do material não foi afetada pela temperatura de secagem, apresentando média de 72 % em relação a massa inicial da amostra. O percentual de perda de sólidos após a reidratação foi maior para as temperaturas de 60 °C e 90 °C, devido a maior higroscopicidade do material, enquanto o menor valor foi observado para algas secas ao sol.

As temperaturas de secagem afetaram a qualidade da carragenana semirrefinada e refinada extraída de *K. alvarezii*. O rendimento foi pouco afetado, sem diferenças significativas em relação ao tratamento controle para carragenana semirrefinada enquanto a temperatura de 90 °C apresentou o maior rendimento para carragenana refinada.

A força do gel para carragenana refinada foi igual ao controle para todas as temperaturas, enquanto para semirrefinada só o tratamento a 60 °C foi igual ao controle, com 40 e 90 °C apresentando valores menores.

Algas secas a 90 °C apresentaram o melhor índice de sinérese para ambos os tipos de carragenana. A viscosidade foi afetada negativamente pela temperatura de secagem de 90 °C. Apesar de ter havido variação entre os demais tratamentos em relação ao controle, os valores obtidos estão dentro do intervalo descrito para a espécie.

Sugere-se como conclusão deste trabalho que o tratamento de 60 °C apresentou os melhores resultados para os dois tipos de carragenana, uma vez que todos parâmetros obtidos encontraram-se dentro da faixa aceita pela indústria, sendo semelhantes aos valores do tratamento controle.

Vários estudos podem complementar o que foi desenvolvido nessa dissertação. Pode-se citar, por exemplo:

- Investigação das alterações estruturais no material após a etapa de secagem, para melhor compreensão dos resultados obtidos.
- Caracterização química (conteúdo de sulfato e 3,6 anidro-D-galactose) da carragenana.
- Realização do Scale up.
- Aplicação da carragenana extraída como cobertura de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, M. C. **Manuais de maricultura - Cultivo de Algas. In: Manuais BMLP de maricultura.** 40 p, 2003.
- ADAMSON, A.W., GAST, A.P. **Physical Chemistry of Surfaces**, 6th ed. Wiley, New York, 1997.
- ARAGÃO, R. F. **Secagem de fatias de caju (*anacardium occidentale* L.) em secador de bandejas.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. 149 p. 2007.
- ARECES, A.J. **Cultivo comercial de carragenófitas del genero *Kappaphycus* Doty.** In: ALVEAL, K. et al. Manual de Métodos Ficológicos. Universidad de Concepción, Concepción, Chile; pp 529-549, 1995.
- AS GRANDES GOMAS.** Aditivos & Ingredientes. Disponível em <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/297.pdf> . Acesso em: 05.06.2012.
- ASK, E.I.; AZANZA, R.V. **Advances in cultivation technology of commercial eucheumatoid species: a review with suggestions for future research.** Aquaculture; 206: 257-277, 2002.
- ATTANASIO, G.; CINQUANTA, L.; ALBANESE, D.; DI MATTEO, M. **Effects of drying temperatures on physico-chemical properties of dried and rehydrated chestnuts (*Castanea sativa*).** Food Chem. 88, 583–590, 2004.
- AVIARA, N.A.; IGBEKA, J.C.; NWOKOCHA, L.M. **Physicochemical properties of sorghum (*Sorghum Bicolor* L. Moench) starch as affected by drying temperature.** Agric Eng Int: CIGR Journal. Vol. 12, Nº 2 85, 2010.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of foods.** New York: Chapman & Hall; 330 p., 1996.
- BIXLER, H.J.; PORSE, H. **A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry.** Journal of Applied Phycology. Vol. 23, Nº 3, 2011.

BRAMHALL, G.; WELLWOOD., R.W. **Kiln drying of western Canadian lumber.** Information Report, VP-X. Vancouver, n. 156, p. 1 – 111, 1976.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layer.** Journal of American Chemistry Society, v. 60, n. 1, p. 309-312, 1938.

CAVALCANTE, J.A. **Análise experimental da cinética de secagem da alga marinha *Sargassum sp.*** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 191 p., 2003.

CHAN, S.W.; MIRHOSSEINI, S.H.; FARAH, S.T.; TAN, C.P. **Comparative study on physical properties of κ -carrageenan extracted from *Eucheumacottonii* in Tawau, Sabah and commercial κ -carrageenans.** Empowering Science, Technology and Innovation Towards a Better Tomorrow, 2011.

CORREIA, P.; LEITÃO, A.; COSTA, M.L.B. **The effect of drying temperatures on morphological and chemical properties of dried chestnuts flours.** Journal of Food Engineering. v. 90 325–332 p. 2009.

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

DANTAS, S.C.M. **Desidratação de polpas de frutas pelo método foam-mat.** Dissertação de Mestrado, 2010.

DAWES, C.J. **Irradiance Acclimation of the cultured philippines seaweeds, *Kappaphycus alvarezii* and *Eucheuma denticulatum*.** Botanica Marina; v. 35, 189-195 p., 1992.

DE GÓES, H.G.; REIS, R.P. **An initial comparison of tubular netting versus tie-tié methods of cultivation for *Kappaphycus alvarezii* (Rhodophyta, Solieriaceae) on the south coast of Rio de Janeiro State, Brazil.** J Appl Phycol (2011) 23:607–613, 2010.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida da atividade de água.** Dissertação de Mestrado: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

DOTY, M.S. **The production and use of Eucheuma**. In: Doty, M.S.; Caddy, J.F.; Santelices, B. Case Studies of Seven Commercial Seaweed Resources. FAO Fish Tech Pap; 281: 123-16, 1987.

DROIN, A.; TAVERDET, J.L.; VERGNAUD, J.M. **Modeling the kinetics of moisture adsorption by wood**. [Wood Science and Technology](#). Vol. 22, n. 1, 1988a.

EIROA, M. N. U. **Microbiologia de frutas e hortaliças desidratadas**. In: Desidratação de frutas e hortaliças- Manual técnico. Campinas: ITA; p. 6.1– 6.26, 1997.

EKLÖF, J. S. et al. **Differences in macrofaunal and seagrasses assemblages in seagrasses beds and without seaweed farms**. *Estuarine Coastal and Shelf Science*; 63: 385-396, 2005.

EL-AOUAR, Â.A. et al. **Estimação da difusividade efetiva na secagem de Frutas com conteúdos de umidade inicial próximos**. II Jornada Nacional da Agroindústria; 2007.

EMBRAPA. **Base de dados meteorológicos**. Disponível em: < <http://www.agritempo.gov.br/>>. Acesso em 15 abril 2012.

ERBERT C. **Crescimento e taxas fotossintéticas da espécie de alga exótica produtora de carragenanas Kappaphycus alvarezii (Doty) Doty ex Silva (Rhodophyta, Gigartinales)**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo. 79p., 2001.

ESTABILIZANTES. Food Ingredientes Brasil, Nº 14, 2010.

FAO yearbook. Fishery and Aquaculture Statistics. FAO annuaire, 2009.

FELLOWS, P. **Food Processing Technology - Principles and Practice**. 2. Ed. Boca Raton: CRC Press; 2000.

FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. **Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (Bactris gasipaes)**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.23, n.2, p.251-255, 2003.

FERREIRA, G.M. et al. **Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba.** Revista Ciências Exatas e Naturais, Vol. 4, nº2, 2002.

FOSCARINI, R.; PRAKASH, J. **Handbook on Eucheuma seaweed cultivation in Fiji.** Suva: South Pacific Aquaculture Development Project; 1990. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/field/003/ac287e/AC287E00.htm#TOC>>. Acesso em: 25jun. 2011.

FURTADO, M.R. **Alta lucratividade atrai investimentos em hidrocoloides. Química e Derivados;** p. 377: 20-29, 1999.

GASPARETTO, O.C.P. **Secagem osmo-convectiva de banana nanica (*musa cavendishii*, L), mamão formosa (*carica papaya*, L) e jaca (*artocarpus integrifolia* L).** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 145 p., 2005.

GLICKSMAN, M. **Utilization of seaweed hydrocolloids in the food industry.** Hydrobiologia; 151/152: 31-47, 1987.

GILBERT, B. C.; KING, D. M., et al. "Radical Reactions of Carbohydrates. in: JONES, G.M.J. **Rheological properties of gelatin, carrageenan and locust bean gum mixtures.** Tese de Doutorado. Universidade de Nottingham, UK, 2004.

HALDER, A.; DATTA, A.K.; SPANSWICK, R.M. **Water Transport in Cellular Tissues During Thermal Processing.** Bioengineering, Food, and Natural Products, 2010.

HAYASHI L. **Extração, teor e propriedades de carragenana de *Kappaphycus Alvarezii* (Doty) Doty ex P. SILVA, em cultivo experimental em Ubatuba, SP.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo; 83p., 2001.

HAYASHI L. **Contribuição à Maricultura da Alga Vermelha *Kappaphycus alvarezii* (Rhodophyta, Solieriaceae).** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo; 2007.

HAYASHI, L. et al. **Kappaphycus alvarezii (Rhodophyta, Areschougiaceae) cultivated in subtropical waters in Southern Brazil.** Journal of Applied Phycology; 2010.

HUNG, L.D.; HORI, K.; NANG, H.Q.; KHA, T.; HOA, L.T. **Seasonal changes in growth rate, carrageenan yield and lectin content in the red alga Kappaphycus alvarezii cultivated in Camranh Bay, Vietnam.** J Appl Phycol 21:265–272, 2009.

IBGE, 2006. **II Encontro Nacional de Produtores e Usuários de Informações Sociais, Econômicas e Territoriais.**

INDERGAARD, M.; OSTGAARD, K. **Polysaccharides for Food and Pharmaceutical Uses.** Cap.7. Seaweed, Resources in Europe. Uses and Potential. John Wiley & Sons: 169 – 183, 1991.

KARATHANOS, V.T. **Determination of water content of dried fruits by drying kinetics.** Journal of Food Engineering, v. 39, p. 337-344, 1999.

KAREL, M. Water activity and food preservation, 1975. In: FELLOWS, P. **Food Processing Technology - Principles and Practice.** 2. Ed. Boca Raton: CRC Press; 2000.

KOLLMANN, F.R.; COTÉ, W.A. **Principles of Wood science and technology.** Berlin, Springer-Verlag. 592p., 1968.

LABUZZA, T. P.; KAAANANE, A.; CHEN, J.Y. **Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods.** Journal of Food Science 50, p. 385-390, 1983.

LEE, K.T.; FARID, M.; NGUANG, S.K., **The mathematical modelling of the rehydration characteristics of fruits.** Journal of Food Engineering 72, 16–23, 2006.

LEWICKI, P. P. **Some remarks on rehydration of dried foods.** Journal of Food Engineering, 36, 81–87, 1998b.

LIM, J.R.; PORSE, H., Breakthrough in the commercial culture of *Eucheuma spinosum* in northern Bohol, Philippines. In: Levring, T (ed.),

Proceedings of the 10th International Seaweed Symposium. Walter de Gruyter, Berlim, p. 601-606, 1981.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. **Moisture transfer properties of dry and semi moist foods.** Journal of Food Science, Chicago, v.50, n.5, p.397-400, 1985.

MARANGONI, A. C. P.; VIEIRA, J. A. G. **Efeito da concentração e da temperatura na comportamento reológico de polpa de maracujá.** In: Congresso de iniciação científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto. CIC UNESP. São Paulo : Unesp, p. 23-27, 2009.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

MARIN, B.E.; LEMUS, M.R.; FLORES, M.V. **La rehidratación de alimentos deshidratados.** Rev Chilena de Nutrición 33 (3), 527-538, 2006.

MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. **Transport properties in the drying of solids.** In: MUJUMDAR, A.S. **Handbook of industrial drying.** New York: Marcel Drekker.v.1, 1995.

MCHUGH, D.J. **A guide to the seaweed industry.** FAO Fisheries Technical Paper 288. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, p. 105, 1987.

MCHUGH, D.J. **A guide to the seaweed industry.** FAO Fisheries Technical Paper. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, p. 105, 2003.

MELLADO, E.C.E.R. **Modelo de transferência de calor e massa na secagem de madeira serrada de Pinus.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, p. 169, 2007.

MOTTA LIMA, O. C. ; ALVES, C. E. S. ; PEREIRA, N. C. e MENDES, E. S. **“Isotermas de Equilíbrio para Celulose do Tipo Fibra Longa”.** Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2002), CD-ROM, # 328, Natal-BR, 2002. Obtido em: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica

1/6 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA PAPEL ARTESANAL: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA Machado, G.D.1, Lucheis, R.M.2, Motta Lima, O.C.3*, Sousa, .H.C.D.3 e Pereira, N.C.- Universidade Estadual de Maringá.

MUJUMDAR, A.S. **Innovative industrial drying technologies of the future** In: - (Ed.) *Drying of solids*. New York, International Science Publisher, 9. 3-20, 1998. Apud: FARIA, L.J.G. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (Bixa orellana L.) em leito fixo**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. p. 252, 1992.

NEISH, I.C. **The ABC of Eucheuma Seaplant Production**. SuriaLink Seaplants, 2003.

NOREÑA, C.Z.; HUBINGER, M.D.; MENEGALLI, F.C. **Técnicas básicas de determinação de atividade de água: uma revisão**. Boletim SBCTA, v. 30, n.1, p.91-96, 1996.

OHNO, M.; LARGO, D.B.; IKUMOTO, T. **Growth rate, carrageenan yield and gel properties on cultured kappa-carrageenan producing red alga *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty in the subtropical waters of Shikoku, Japan**. *Journal of Applied Phycology*. 6: 1-5, 1994.

OHNO, M.; NANG, H.Q.; HIRASE, S.T. **Cultivation and carrageenan yield and quality of *Kappaphycus alvarezii* in the waters of Vietnam**. *Journal of Applied Phycology* 8: 431-437, 1996.

OKADA, M. et al. **Fundamentos sobre secagem de sólidos** In: *Desidratação de frutas e hortaliças- Manual técnico*. Campinas: ITAL, 1997.

PARK, K.J.; YADO, M.K.M.; BROD, F.P.R. **Estudo da secagem de pêra bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v.21, n.3. p.288-292, 2001.

PARK, K. J. et al. **Estudo da secagem de caqui giombo com encolhimento e sem encolhimento**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 71-86, 2004.

PAULA, E.J.; PEREIRA, R.T.L. **Da "marinomia" maricultura da alga exótica *Kappaphycus alvarezii* para**

produção de carragenanas no Brasil. Panorama da Aquicultura 8: 10-15, 1998.

PAULA, E.J.; PEREIRA, R.T.L.; OSTINI, S. **Introdução de espécies exóticas de Eucheuma e Kappaphycus (Gigartinales, Rhodophyta) para fins de maricultura no litoral brasileiro: abordagem teórica e experimental.** In: Paula E.J. et al. Anais do IV Congresso Latino-Americano de Ficologia, II Reunião Ibero-Americana de Ficologia e VII Reunião Brasileira de Ficologia. Caxambú, MG. p 340-357, 1998.

PAULA, E.J. **Marinomia da alga exótica, Kappaphycus alvarezii (Rhodophyta), para produção de carragenanas no Brasil.** Tese de Livre-Docência. Universidade de São Paulo, São Paulo. p. 39, 2001.

PEDROSO, R.A.; DEMIATE, I.M. **Avaliação da influência de amido e carragena nas características físico-químicas e sensoriais de presunto cozido de peru.** Ciência Tecnologia Alimento, Campinas, 28(1): 24-31, 2008.

PELEG, M. **Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms.** Journal of Food Processing Engineering, Connecticut-USA: Food & Nutrition Press Inc., v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.

PEREIRA, L. **Extracção, Caracterização e Utilização das Carragenanas.** 200_. Disponível em: <http://www.cienciaviva.pt/rede/oceanos/1desafio/Artigosintesesobre_carragenanas.pdf>. Acesso em: 01 mai. 2012.

PIETRASIK, Z. **Effect of content of protein, fat and modified starch on binding textural characteristics, and color of comminuted scalded sausages.** Meat Science, Oxford, v. 51, n. 1, p. 17-25, 1999.

RASMUSSEN, E. F. **Dry kiln operator's manual.** Madison: USDA, 188 p., 1961.

RATTI, C. **Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review.** Journal of Food Engineering, v. 49, p. 311-319, 2001.

ROBERTSON, M. **Seaweed Quality Manual: A practical guide for seaweed farmers, Seaweed Extension Officers, Buying agents, Fisheries Officers and Exporters.** CoSPSI, 2006.

ROCKLAND, L. B. **Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 °C and 40°C:** Analytica Chemistry 32, 1375-1376, 1960.

SARBATLY, R. et al. **Kinetic and thermodynamic characteristics of seaweed dried in the convective air drier.** International Journal of Food Engineering, Vol. 6: Iss. 5, Article 7, 2010.

SACCHETTI, G.; PITTIA, P.; MASTROCOLA, D.; PINNAVAIA, G.G. **Stability and quality of traditional and innovative chestnut based products.** Proceedings of the Third International Chestnut Congress. Acta Horticult. 693, 63–69, 2005.

SIERRA-VÉLEZ, L.; ÁLVAREZ-LEÓN, R. **Comparación bromatológica de las algas nativas (*Gracilariopsis tenuifrons*, *Sargassum filipendula*) y exóticas (*Kappaphycus alvarezii*) del caribe.** Boletín Científico - Museo de Historia Natural Colombiano, vol. 13, p. 17 – 25, 2009.

SIAU, J. F. - **Flow in wood.** Syracuse, Syracuse University Press, 131p., 1971.

SILVA, F. C. da; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. **Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura.** Ciência Tecnologia Alimentos, Campinas, v.25, n. 1, p. 121-126, 2005.

SILVA, A.S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SKAAR, C. **Water in wood.** Syracuse, Syracuse University Press, 318p., 1972.

TRONO, G.C.; LLUISMA, A.O. **Differences in biomass production and carrageenan yields among four strains of farmed carrageenophytes in Northern Bohol, Philippines.** Hydrobiologia p. 247, 223 – 227, 1992.

TRONO, JR. G.C. **Eucheuma and Kappaphycus: Taxonomy and cultivation.** In: Ohno, M.; Critchley, A.T. Seaweed cultivation and marine ranching. Tokyo, Japan: JICA, 1993.

VAN DER BERG, C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: **Engineering and Food.** London: B. M. McKenna Elsevier Applied Science, v. 1, p.311-321, 1984.

VIDAL, J.R.M.B.; PELEGRINE, D.H.; GASPARETTO, C.A.; **Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (mangífera indica L-Keitt).** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 24(1): 039-042, jan.-mar, 2004 .

VILLANUEVA, R.D. et al. **Harvest optimization of four Kappaphycus species from Philippines.** Biomass and Bioenergy 35, p. 1311 – 1316, 2011.

WEBBER, V. et al. **Otimização da extração de carragenana obtida de Kappaphycus alvarezii através da metodologia de superfície de resposta.** Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, 2009.

WELLINGTON, S. L. **Bio-Polymer Solution Viscosity Stabilization - Polymer Degradation and Antioxidant Use** apud: JONES, G.M.J. **Rheological properties of gelatin, carrageenan and locust bean gum mixtures.** Tese de Doutorado. Universidade de Nottingham, UK, 2004.