

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA DAL-BÓ

**ESTUDO DA SECAGEM DA POLPA DO ABACATE**  
*(Persea americana)*

SÃO CARLOS – SP

2021

VANESSA DAL-BÓ

**ESTUDO DA SECAGEM DA POLPA DO ABACATE**  
*(Persea americana)*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientador:** Prof. Dr. José Teixeira Freire

SÃO CARLOS – SP

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Vanessa Dal-Bó, realizada em 26/04/2021.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Jose Teixeira Freire (UFSCar)

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo (UFU)

Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche (UNILA)

Profa. Dra. Maria do Carmo Ferreira (UFSCar)

Prof. Dr. Gustavo Dias Maia (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*Dedico este trabalho aos meus Pais,  
aos meus Irmãos e aos meus Avós,  
com muito amor e carinho!*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me guiou e proporcionou luz e forças para vencer os obstáculos e concluir esta tese.

À minha Família, em especial aos meus pais, Lourival e Adriana, e aos meus irmãos, Bruno e Diogo, pelo incentivo, apoio, compreensão e amor, durante todos esses anos. Amo vocês! Não tenho palavras para agradecer.

Ao meu orientador Prof. José Teixeira Freire, pela orientação magnífica, e por toda paciência e conhecimentos transmitido. Obrigada pela amizade, carinho e confiança depositada em mim.

Ao professor Dr. Leonardo da Silva Arrieche, que é um amigo e grande incentivador, desde a orientação do mestrado. Obrigada pelo carinho e apoio.

Ao Prof. Dr. Fábio Bentes Freire, pela amizade e ensinamentos.

À Profa. Dra. Maria do Carmo Ferreira e ao Prof. Dr. Gustavo Dias Maia, pelos seus ensinamentos e disponibilidade em contribuir com este trabalho.

Aos demais professores do DEQ/UFSCar, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, pelo aceite do convite em participar da banca de defesa do doutorado.

Ao técnico Edilson Milaré, pela grande ajuda nos experimentos. Se não fosse a sua paciência e disponibilidade, muitos experimentos não teriam como ser realizados.

Aos técnicos Samuel Ferreira dos Santos e Oscar da Silva, pela ajuda no desenvolvimento dos aparatos experimental.

Aos professores Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (DQ/UFSCar) e Dr. Éder Tadeu Gomes (IQSC/USP), e aos técnicos Rômulo Cardoso (DEQ/UFSCar), Lourival Varanda (DEMa/UFSCar) e Ana Paula Garcia Ferreira (IQSC/USP) pelo auxílio nas análises térmicas.

À técnica Ana C. M. Vieira (LCE/UFSCar), pela ajuda nas análises de microscopia.

Ao Heitor O. N. Altino, pela parceria e ajuda na adaptação da câmara de secagem do liofilizador.

Aos amigos e colegas do Centro de Secagem e DEQ/UFSCar, pela ajuda, convivência e momentos de descontração.

Aos amigos da graduação e mestrado, que embora geograficamente distantes, se mantiveram presentes.

Ao querido amigo Ezídio, pelo carinho e apoio profissional.

Ao PPGEQ/UFSCar, a CAPES (código de financiamento 001) e ao CNPq (processo 140907/2017-3), pela oportunidade e suporte financeiro concedido para a realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho. Seja com uma palavra amiga ou um gesto de afeto. Muito obrigada!

## RESUMO

O processo de secagem pode ser realizado por diferentes métodos, porém a escolha influencia diretamente a qualidade do produto final, a qual pode ser evidentemente afetada pelas condições operacionais. Este trabalho tem como objetivo estudar a secagem da polpa do abacate, por meio da otimização de processos e análise experimental. Para atingir o objetivo proposto, este estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa definiu-se o equipamento a ser utilizado para a secagem da polpa do fruto. Para isso, foram aplicadas as técnicas de síntese de processo, como confecção de árvore de estados, regras heurísticas e determinação do fluxograma-base, por meio do método de lógica *fuzzy*. A partir da aplicação da síntese de processos, o equipamento de liofilização mostrou-se promissor para o processo de secagem da polpa do fruto. Na segunda etapa, tendo em vista que o conhecimento da taxa de secagem é essencial na escolha de condições adequadas para o processo de liofilização, e os dados experimentais obtidos para determinar a cinética de secagem, em liofilizadores mais básicos, são medidos de forma descontínua, por meio de análises destrutivas, foi desenvolvido um projeto de adaptação, simples e de baixo custo, de um liofilizador em escala laboratorial, com um sistema de aquisição de dados automatizado. O projeto permitiu obter as curvas de cinética de secagem, a temperatura do material em função do tempo e a diferença de pressão, além de controlar diferentes temperaturas da bandeja de aquecimento. O estudo foi avaliado para a secagem da polpa do abacate com temperatura de aquecimento de 30, 40, 50 °C e também sem o fornecimento controlado de calor. O sistema de aquisição de dados implementado mostrou-se satisfatório para as condições avaliadas. Como esperado, a célula de carga foi influenciada pelas condições operacionais, porém os dados foram reprodutíveis, com isso foi possível minimizar os erros na medida da massa. O fornecimento controlado de calor durante a liofilização acelerou o processo e, conseqüentemente teve influência direta na taxa de secagem. Além dos ensaios referentes a liofilização da polpa do abacate, verificou-se a influência da secagem na morfologia, decomposição térmica, capacidade de reidratação, cor, compostos fenólicos e atividade antioxidante da polpa do fruto. Observou-se que a temperatura de aquecimento exerceu influência nos parâmetros avaliados, sendo as temperaturas de 40 e 50°C as mais apropriadas para o processo de desidratação da polpa do fruto. Este estudo mostrou-se importante para a análise das etapas que ocorrem durante o processo de liofilização.

**Palavras-chave:** *Freeze-drying*. Secagem. Congelamento. Reidratação. Compostos fenólicos. Síntese de Processos.

## ABSTRACT

The drying process can be carried out by different methods, but the choice directly influences the quality of the final product, which can obviously be affected by operational conditions. This work aims to study the drying of the avocado pulp, through process optimization and experimental analysis. To achieve the proposed objective, this study was divided into two stages. Initially, the equipment to be used for drying the fruit pulp was defined. For this, the process synthesis techniques were applied, such as making the branch-and-bound trees, heuristic rules and determination the base flowchart, using the fuzzy logic method. From the application of the process synthesis, the lyophilization equipment proved to be promising for the drying process of the fruit pulp. After, considering that the knowledge of the drying rate is essential in the choice of suitable conditions for the lyophilization process, and the experimental data obtained to determine the drying kinetics, in the simplest lyophilizer, are measured in a discontinuous way, through destructive analysis, a simplest and low-cost setup for a laboratory-scale lyophilizer was developed, with an automated data acquisition system. The setup made it possible to obtain the drying kinetics curves, the temperature of the material as a function of time and the pressure difference, in addition to controlling different temperatures of the heating tray. The study was evaluated for the drying of the avocado pulp with heating temperature of 30, 40, 50 ° C and also without the supplying controlled of heat. The data acquisition system implemented proved to be satisfactory for the conditions evaluated. As expected, the load cell was influenced by the operating conditions, but the data was reproducible, so it was possible to minimize errors in the measurement of mass. The controlled supply of heat during lyophilization accelerated the process and, consequently, had a direct influence on the drying rate. In addition to the tests related to lyophilization of the avocado pulp, the influence of drying on the morphology, thermal decomposition, rehydration capacity, color, phenolic compounds and antioxidant activity of the fruit pulp was verified. It was observed that the heating temperature had an influence on the evaluated parameters, with temperatures of 40 and 50 ° C being the most appropriate for the process of dehydration of the fruit pulp. This study proved to be important for the analysis of the steps that occur during the lyophilization process.

**Keywords:** Freeze-drying. Drying. Freeze. Rehydration. Phenolic compounds. Process synthesis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo de representação gráfica por árvore de estados. ....	31
Figura 2.2 - Resumo da metodologia aplicada para definir o processo de secagem da polpa do abacate. ....	34
Figura 2.3 - Fluxograma embrião para o processo de desidratação da polpa do abacate. ....	35
Figura 2.4 - Árvore de estados para processamento da polpa do abacate. ....	36
Figura 2.5 - Regras heurísticas para a escolha do tipo de secador para o processo de desidratação da polpa do abacate. ....	36
Figura 2.6 - Interface do MATLAB com a base de regras aplicadas, a partir das variáveis de entrada e saída. ....	38
Figura 2.7 - Estrutura do modelo de ANFIS para a previsão do método de secagem da polpa do abacate. ....	38
Figura 2.8 - Conjunto de regras utilizadas para a determinação do método de secagem da polpa do abacate. ....	39
Figura 3.1 - Seção longitudinal do fruto do abacate. ....	44
Figura 3.2 – Esquema representativo do diagrama de fases da água para o processo de liofilização. ....	49
Figura 3.3 - Esboço do processo de liofilização. ....	49
Figura 3.4 - Esboço de uma matriz congelada. a) Formação de gelo em uma matriz ideal (cristais de gelo formam canais por toda a matriz). b) Cristais de gelo imersos em um meio intersticial vítreo. ....	50
Figura 3.5 - Diagrama esquemático de um processo de congelamento. ....	51
Figura 3.6 - Curva típica de temperatura em função do tempo para o processo de congelamento. ....	52
Figura 3.7 - Esquema de transferência de calor e massa durante a liofilização. Transferência de calor por: a) condução; b) radiação; ....	57
Figura 3.8 - Curva típica de secagem, com períodos de taxa de secagem constante e decrescente. ....	60

Figura 3.9 - Curva característica de isoterma de sorção para materiais biológicos.....	65
Figura 4.1 - Desenho esquemático do sistema de liofilização.....	72
Figura 4.2 - Adaptação do liofilizador para aquisição de dados automatizado e controle da temperatura de aquecimento.....	73
Figura 4.3 – Fotografia da célula de carga acoplada à câmara de secagem (vista superior). ...	74
Figura 4.4 - Massa em função do tempo, teste em branco para a verificação do sistema de aquisição de dados automatizado. ....	77
Figura 4.5 - Pressão do sistema de liofilização em função do tempo de secagem. ....	78
Figura 4.6 – Massa e temperatura da amostra em função do tempo de secagem. Condição de secagem: (a) sem fornecimento controlado de calor; e (b) temperatura da placa de aquecimento em 40 °C.....	80
Figura 5.1 - Fluxograma das etapas para a obtenção da polpa do abacate desidratada.....	84
Figura 5.2 - Determinação dos diâmetros transversal e longitudinal do abacate. ....	86
Figura 5.3 - Esquema de preparação das amostras de polpa do abacate. ....	87
Figura 5.4 - Esquema do aparato experimental para a obtenção do perfil de congelamento da polpa do abacate. ....	88
Figura 5.5 - Fluxo de calor em função da temperatura para a polpa do abacate. ....	92
Figura 5.6 - Temperatura de congelamento da polpa do abacate em função do tempo. Amostra em a) fatia; b) pasta. ....	94
Figura 5.7 - Perfil de congelamento da polpa do abacate, em a) fatia; e b) pasta. ....	95
Figura 5.8 - Taxa de congelamento em função do tempo para a polpa do abacate em fatia. ...	97
Figura 5.9 - Temperatura da amostra em função do tempo de secagem, nas condições: a) FL1; b) FL3. ....	98
Figura 5.10 - Adimensional de umidade, em base seca, em função do tempo de secagem para a polpa do abacate, fatiada e amassada, sob diferentes condições de aquecimento. ....	100
Figura 5.11 - Taxa de secagem em função do adimensional de umidade para a liofilização da polpa do abacate, em (a) fatia e (b) pasta. ....	102

Figura 5.12 - Adimensional de umidade em função do tempo de liofilização da polpa do abacate e valores preditos para a equação de <i>Midilli</i> . Amostra em a) fatia; e b) pasta.....	104
Figura 5.13 - Ajuste da cinética de secagem pelo modelo difusivo para a liofilização da polpa do abacate: a) fatia; b) pasta. ....	106
Figura 5.14 - Difusividade efetiva em função da temperatura para a liofilização da polpa do abacate. ....	107
Figura 6.1 - Aparato experimental para ensaio de absorção por capilaridade.....	114
Figura 6.2 - Isotermas de dessorção para a polpa do abacate <i>in natura</i> . ....	116
Figura 6.3 - Ajustes da equação de <i>Peleg</i> às isotermas de dessorção de água da polpa do abacate. ....	117
Figura 6.4 - Calor isostérico líquido ( $\Delta H_{is}$ ) para a polpa do abacate <i>in natura</i> . ....	118
Figura 6.5 - Entropia de dessorção ( $\Delta S_S$ ) para a polpa do abacate <i>in natura</i> . ....	119
Figura 6.6 - Calor específico em função da temperatura para a polpa do abacate <i>in natura</i> . ....	120
Figura 6.7 - Calor específico em função da temperatura da polpa do abacate liofilizada. ....	121
Figura 6.8 - Calor específico em função da temperatura para a polpa do abacate liofilizada, e valores preditos. a) -50 a 0 °C; b) 0 a 50 °C.....	122
Figura 6.9 – Análise termogravimétrica da polpa do abacate liofilizada: a) FL2; b) PL2; c) FL3); d) PL3; e) FL4; f) PL4, a uma razão de 5 °C min <sup>-1</sup> , em atmosfera de nitrogênio. ....	124
Figura 6.10 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500 vezes para a polpa do abacate liofilizada, nas condições: a) FL2; b) PL2; c) FL3; d) PL3; e) FL4. ....	126
Figura 6.11 – Umidade da polpa do abacate em função do tempo de reidratação. ....	127
Figura 6.12 - Adimensional de reidratação, da polpa do abacate liofilizada em pasta, em função do tempo e valores preditos para a equação de <i>Weibull</i> . ....	128
Figura 7.1 - Esquema para a determinação da cor das amostras de polpa de abacate, <i>in natura</i> e liofilizadas. ....	134
Figura 7.2 - Diferença total de cor da polpa do abacate. ....	140

Figura 7.3 - Índice de escurecimento da polpa do abacate.....	141
Figura 7.4 - Conteúdo total de compostos fenólicos da polpa do abacate.....	142
Figura 7.5 - Atividade antioxidante (% eliminação de radicais livres) da polpa de abacate fresca e seca.....	143
Figura 7.6 - Poder antirradical (1/EC50) da polpa do abacate. ....	144
Figura A.1 - Temperatura ajustada em função da temperatura média registrada.....	176
Figura A.2 - Sinal de saída em função da pressão diferencial para o sensor MPX5500DP...	177
Figura A.3 - Sinal de saída em função da massa para a célula de carga. ....	178

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificações em termos linguísticos das variáveis de entrada e saída para o processo de secagem da polpa do abacate. ....	37
Tabela 3.1 - Composição nutricional por 100 g de polpa de abacate <i>in natura</i> . ....	45
Tabela 3.2 - Equações empíricas e semi-empíricas para a representação da cinética de secagem. ....	63
Tabela 3.3 – Modelos matemáticos para a representação das isotermas de sorção. ....	66
Tabela 3.4 – Equações empíricas frequentemente aplicadas para o ajuste de dados experimentais de cinética de reidratação. ....	68
Tabela 4.1 - Índices de energia da polpa de abacate liofilizada. ....	82
Tabela 5.1 - Propriedades físicas referentes a padronização do fruto do abacate. ....	91
Tabela 5.2 – Difusividade efetiva estimada e resultados estatísticos para a liofilização da polpa do abacate nas diferentes condições experimentais estudadas. ....	105
Tabela 5.3 - Parâmetros estimados para a correlação do tipo Arrhenius para o processo de liofilização da polpa do abacate. ....	108
Tabela 6.1 – Características físicas da polpa do abacate, em pasta, <i>in natura</i> e liofilizada. ....	119
Tabela 6.2 - Composição química superficial da polpa do abacate liofilizada. ....	125
Tabela 6.3 - Índices de reidratação para a polpa do abacate liofilizada em pasta. ....	129
Tabela 7.1 - Tempo de secagem e umidade da polpa de abacate em diferentes condições estudadas. ....	137
Tabela 7.2 - Parâmetros colorimétricos da polpa do abacate. ....	139
Tabela B.1 – Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Lewis</i> (Equação 2.5) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	179
Tabela B.2 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Page</i> (Equação 2.6) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	179

Tabela B.3 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Page modificada</i> (Equação 2.7) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	179
Tabela B.4 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Henderson e Pabis</i> (Equação 2.8) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	180
Tabela B.5 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Dois termos</i> (Equação 2.9) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	180
Tabela B.6 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>aproximação da difusão</i> (Equação 2.10) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	180
Tabela B.7 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem <i>logarítmica</i> (Equação 2.11) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	181
Tabela B.8 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Midilli</i> (Equação 2.12) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	181
Tabela B.9 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Thompson</i> (Equação 2.13) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	181
Tabela B.10 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de <i>Wang e Sing</i> (Equação 2.14) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas. ....	182
Tabela C.1 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>BET</i> (Equação 3.19) de isothermas de sorção. ....	183
Tabela C.2 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>GAB</i> (Equação 3.20) de isothermas de sorção. ....	183
Tabela C.3 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Halsey</i> (Equação 3.21) de isothermas de sorção. ....	183

Tabela C.4 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Henderson</i> (Equação 3.22) de isothermas de sorção.....	183
Tabela C.5 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Iglesias-Chirife</i> (Equação 3.23) de isothermas de sorção.....	184
Tabela C.6 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Smith</i> (Equação 3.24) de isothermas de sorção.....	184
Tabela C.7 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Peleg</i> (Equação 3.25) de isothermas de sorção.....	184
Tabela C.8 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Oswin</i> (Equação 3.26) de isothermas de sorção.....	184
Tabela C.9 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Lewicki</i> (Equação 3.27) de isothermas de sorção.....	185
Tabela C.10 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de <i>Cheng-Pfost</i> (Equação 3.28) de isothermas de sorção.....	185
Tabela D.1 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL2, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com $R^2=0,9977$ . ....	186
Tabela D.2 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL3, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com $R^2=0,9977$ . ....	186
Tabela D.3 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL4, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com $R^2=0,9945$ . ....	187
Tabela D.4 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL2, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com $R^2=0,9992$ . ....	187
Tabela D.5 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL3, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com $R^2=0,9959$ . ....	187
Tabela D.6 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL4, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com $R^2=0,9944$ . ....	188
Tabela D.7 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL2, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com $R^2=0,9826$ .....	188
Tabela D.8 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL3, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com $R^2=0,9935$ .....	189

Tabela D.9 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL4, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com $R^2=0,9699$ .....	189
Tabela D.10 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL2, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com $R^2=0,9635$ .....	190
Tabela D.11 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL3, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com $R^2=0,9952$ .....	190
Tabela D.12 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL4, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com $R^2=0,9896$ .....	191
Tabela E.1 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de <i>Peleg</i> (Equação 3.29), para a pasta do abacate liofilizada. ....	192
Tabela E.2 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de <i>Weibull</i> (Equação 3.30), para a pasta do abacate liofilizada. ....	192
Tabela E.3 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de <i>Exponencial</i> (Equação 3.31), para a pasta do abacate liofilizada. ....	192
Tabela E.4 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de <i>primeira ordem</i> (Equação 3.32), para a pasta do abacate liofilizada. ....	193

## NOMENCLATURA

### Símbolos

$a^*$	parâmetro colorimétrico componente vermelho-verde	[-]
AA	Atividade Antioxidante	[%]
$A_0$	absorbância da amostra controle	[-]
$A_1$	absorbância da solução de extrato metanólico	[-]
a, b, c, n	parâmetros das equações de cinética de secagem	[-]
A, B, D, $n_1$ , $n_2$	parâmetros das equações de isotermas de equilíbrio	[-]
$a_w$	atividade de água	[-]
$b^*$	parâmetro colorimétrico componente amarelo-azul	[-]
BI	índice de escurecimento	[%]
$C^*$	intensidade cromática	[-]
$C_g, K$	constantes de adsorção	[-]
$C_p$	calor específico	$[L^2 T^{-2} \Theta^{-1}]$
d	parâmetro da equação exponencial de reidratação	[-]
$D_{eff}$	difusividade efetiva	$[L^2 T^{-1}]$
$D_{eff,0}$	parâmetro da correlação de Arrhenius	$[L^2 T^{-1}]$
DT	tempo de secagem	[T]
$E_a$	energia de ativação	$[M L^2 T^{-2} MOL^{-1}]$
$E_t$	energia total	$[M L^2 T^{-2}]$
G	energia livre	$[M^2 T^{-2}]$
H	entalpia	$[M^2 T^{-2}]$
h	altura	[L]
$h^*$	tonalidade cromática	[rad]
k, $k_0$ , $k_1$	constante cinética das equações de secagem	$[T^{-1}]$

$K_1, K_2, k_r$	constantes cinéticas das equações de reidratação	$[T^{-1}]$
L	espessura da amostra	[L]
$L^*$	parâmetros colorimétricos de luminosidade	[-]
m	massa	[M]
MER	taxa de extração de umidade	$[M T^{-1}]$
MR	adimensional de umidade	[-]
$n'$	número total de pontos experimentais	[-]
p	número de parâmetros do modelo	[-]
P	pressão	$[M L^{-1} T^{-2}]$
R	constante universal dos gases	$[M L^2 T^{-2} MOL^{-1} \Theta^{-1}]$
r	raio do béquer	[L]
$R^2$	coeficiente de determinação	[-]
RR	adimensional de reidratação	[-]
S	entropia	$[M^2 T^{-2} \Theta^{-1}]$
SMER	taxa de extração de umidade específica	$[L^{-2} T^2]$
SEC	consumo específico de energia	$[L^2 T^{-2}]$
s	conteúdo de massa seca	[%]
T	temperatura	[ $\Theta$ ]
TPC	conteúdo total de compostos fenólicos	$[M M^{-1}]$
t	tempo	[T]
td	tempo de secagem	[T]
V	volume da amostra	$[L^3]$
x	posição	[L]
X	umidade	$[M M^{-1}]$
$\hat{y}_i$	valor estimado	[-]
$\bar{y}$	valor médio	[-]

$y_i$  valor experimental [-]

### Símbolos grego

$\beta, \psi$	parâmetros das equações de cinética de reidratação	[-]
$\Theta$	taxa de resfriamento	$[\Theta \text{ T}^{-1}]$
$\rho$	massa específica ou densidade	$[\text{M L}^{-3}]$
$\varphi$	umidade relativa	[-]
$\chi^2$	chi-square reduzido	[-]
$\ell$	comprimento característico, meia espessura do material	[L]
$\Delta E$	diferença total de cor	[-]
$\Delta H_{is}$	calor isostérico líquido	$[\text{M}^2 \text{ T}^{-2}]$
$\Delta S_s$	entropia de desorção	$[\text{M}^2 \text{ T}^{-2} \Theta^{-1}]$
$\varepsilon$	porosidade	[-]

### Subscritos

0	inicial
4-5	umidade de 4-5 g / 100 g (bu).
$\infty$	equilíbrio de reidratação
ap	aparente
bs	base seca
bu	base úmida
d	deslocado
d'	após secagem
eff	efetiva
e, eq	equilíbrio
f	final

is	isostérico
m	monocamada
máx	máximo
min	mínimo
n	nucleação
r	reidratado
s	material
ss	sólido seco
t	tempo
v	vapor
v,sat	vapor de saturação
w	água

### **Abreviações**

ANFIS	sistema neuro- <i>fuzzy</i> adaptável ou <i>Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System</i>
ANN	redes neurais artificiais ou <i>Artificial Neural Network</i>
BET	<i>Brunauer-Emmet-Tetter</i>
DDI	Ponto de Orvalho Dinâmico ou <i>Dynamic Dewpoint Isotherm</i>
DHC	capacidade de retenção de massa seca
DSC	calorimetria de varredura diferencial ou <i>Differential Thermal Analyzer</i>
EDS	Sistema de Energia Dispersa ou <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
ERA	<i>Retinol Activity Equivalents</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FL1	Fatia, sem controle da temperatura
FL2	Fatia, temperatura de 30 °C
FL3	Fatia, temperatura de 40 °C

FL4	Fatia, temperatura de 50 °C
GAB	<i>Guggenheim-Anderson-de Boer</i>
GAE	Equivalentes de Ácido Gálico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NLEA	<i>Nutrition Labeling and Education Act</i>
PL1	Pasta, sem controle da temperatura
PL2	Pasta, temperatura de 30 °C
PL3	Pasta, temperatura de 40 °C
PL4	Pasta, temperatura de 50 °C
RA	capacidade de reidratação
RMSE	erro quadrático médio
TGA	Termogravimetria
WAC	capacidade de absorção de água
WTC	sem controle de temperatura
XHR	<i>Extreme High-Resolution</i>

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO GERAL .....	26
1.1	ASPECTOS GERAIS .....	26
1.2	ESTRUTURA DA TESE .....	27
CAPÍTULO 2	DEFINIÇÃO DO SECADOR PARA A DESIDRATAÇÃO DA POLPA DO ABACATE.....	29
2.1	ENGENHARIA DE PROCESSOS .....	29
2.1.1	Síntese .....	30
2.1.2	Análise.....	32
2.2	METODOLOGIA .....	33
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
2.4	CONCLUSÃO .....	39
CAPÍTULO 3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	41
3.1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO .....	41
3.1.1	Introdução .....	41
3.1.2	Objetivos e Etapas.....	42
3.2	ABACATE ( <i>PERSEA AMERICANA</i> ) .....	43
3.3	SECAGEM DO ABACATE .....	46
3.4	LIOFILIZAÇÃO .....	47
3.4.1	Etapa 1: congelamento .....	50
3.4.2	Etapa 2: secagem primária .....	56
3.4.3	Etapa 3: Secagem Secundária .....	58
3.5	CINÉTICA DE SECAGEM.....	59
3.6	ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	63
3.7	REIDRATAÇÃO .....	67

CAPÍTULO 4 MONITORAMENTO AUTOMATIZADO COLETA DE DADOS PARA UM PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO.....	70
4.1 INTRODUÇÃO .....	70
4.2 APARATO EXPERIMENTAL .....	71
4.2.1 Descrição do equipamento de liofilização .....	71
4.2.2 Instrumentação do equipamento de liofilização com sistema de medida de massa automatizado, aquecimento e sensores de temperatura e pressão.....	72
4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIDA DE MASSA automatizado E DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES ENERGÉTICOS .....	75
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	77
4.4.1 Avaliação do sistema de medida de massa automatizado.....	77
4.4.2 Aspectos energéticos.....	81
4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	82
CAPÍTULO 5 LIOFILIZAÇÃO DA POLPA DO ABACATE .....	84
5.2 METODOLOGIA .....	85
5.2.1 Matéria-prima.....	85
5.2.2 Procedimento experimental para o processo de desidratação da polpa do abacate.....	86
5.2.3 Tratamento e Análise dos Dados de Secagem .....	89
5.2.4 Análise Estatística .....	90
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	91
5.3.1 Seleção da matéria-prima.....	91
5.3.2 Congelamento da polpa do abacate.....	91
5.3.3 Etapa de Secagem Primária e Secundária .....	97
5.3.4 Ajuste das Equações de Cinética de Secagem para o Processo de Liofilização.....	103

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	108
CAPÍTULO 6 CARACTERIZAÇÃO DA POLPA DO ABACATE.....	110
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DO PRODUTO DESIDRATADO .....	110
6.1.1 A Umidade .....	110
6.1.2 Umidade de Equilíbrio .....	111
6.1.3 Densidade Aparente .....	111
6.1.4 Densidade Real.....	112
6.1.5 Porosidade .....	112
6.1.6 Calor Específico (Cp).....	113
6.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA).....	113
6.1.8 Morfologia.....	113
6.1.9 Reidratação.....	114
6.1.10 Análise estatística.....	115
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	116
6.2.1 Isotermas de Equilíbrio .....	116
6.2.2 Umidade, Densidade e Porosidade.....	119
6.2.3 Calor Específico .....	120
6.2.4 Análise Termogravimétrica.....	123
6.2.5 Morfologia.....	125
6.2.6 Reidratação.....	127
6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	130
CAPÍTULO 7 ÍNDICES COLORIMÉTRICOS, CONTEÚDO FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	131
7.1. INTRODUÇÃO .....	131
7.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	132
7.2.1 Reagentes químicos.....	132

7.2.2	Matéria-prima e preparação das amostras.....	132
7.2.3	Processo de secagem.....	133
7.2.4	A umidade .....	133
7.2.5	Cor.....	133
7.2.6	Preparação dos extratos.....	134
7.2.7	Determinação do conteúdo total de compostos fenólicos.....	135
7.2.8	Determinação da capacidade antioxidante .....	135
7.2.9	Análise estatística.....	136
7.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	137
7.3.1.	Efeito das condições de secagem sobre a umidade e tempo de secagem....	137
7.3.2.	Efeito das condições de secagem sobre a cor.....	138
7.3.3.	Efeito das condições de secagem sobre o conteúdo total de compostos fenólicos .....	141
7.3.4.	Efeito das condições de secagem sobre a capacidade antioxidante .....	143
7.3.5	Correlação entre compostos fenólicos e atividade antioxidante da polpa do abacate.....	145
7.4.	CONCLUSÕES PARCIAIS .....	145
CAPÍTULO 8	CONCLUSÃO.....	147
CAPÍTULO 9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.....	149
APÊNDICE A	CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA, PRESSÃO E CÉLULA DE CARGA .....	175
A.1	SENSORES DE TEMPERATURA .....	175
A.2	SENSOR DE PRESSÃO.....	176
A.3	CÉLULA DE CARGA.....	177

APÊNDICE B	PARÂMETROS ESTIMADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA AS EQUAÇÕES DE CINÉTICA DE SECAGEM DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DA POLPA DO ABACATE .....	179
APÊNDICE C	PARÂMETROS ESTIMADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA AS EQUAÇÕES DE ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	183
APÊNDICE D	COEFICIENTES REFERENTES A REGRESSÃO NÃO LINEAR PARA O CALOR ESPECIFICO DA POLPA DO ABACATE LIOFILIZADA. ....	186
APÊNDICE E	PARÂMETROS ESTIMADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA AS EQUAÇÕES DE CINÉTICA DE REIDRATAÇÃO DA POLPA DO ABACATE DESIDRATADA .....	192

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1 ASPECTOS GERAIS

As frutas passaram a representar grande importância econômica, visto que nos países em desenvolvimento, a agricultura é o pilar da economia. Em 2018 o Brasil ocupou a terceira colocação no *ranking* da produção mundial de frutas, sendo responsável por 4,6 % do volume colhido, com uma produção de 40 milhões de toneladas. Em relação as principais frutas colhidas no mundo, destacaram-se banana, melancia, maçã, uva, laranja, manga, goiaba, tangerina, abacaxi, melão, pêsego e nectarina, pera, limão e lima, mamão, ameixa e abrunho, toranja, tâmara, morango, abacate e caqui. Juntas estas espécies representaram 89,4 % do volume total da fruticultura mundial, que foi de 775,7 milhões de toneladas (FAO, 2019).

A evolução recente da tecnologia agrícola aumentou substancialmente a produção mundial de frutas, conseqüentemente, uma maior variedade de *commodities* importantes são processadas, transportadas e comercializadas em todo o mundo, com perdas concomitantes, o que tem motivado o estudo de alternativas para minimização dessas perdas (GOMES *et al.*, 2018; MUJUMDAR, 2014; SILVA *et al.*, 2014). Cerca de 45% da produção de frutas são desperdiçadas a cada ano devido ao manuseio inadequado, transporte, instalações de armazenamento e a alta perecibilidade. Além das perdas físicas e econômicas, ocorrem perdas na disponibilidade de nutrientes essenciais, como por exemplo, vitaminas e minerais. Com isso surge a necessidade de aplicar técnicas adequadas de pós-colheita para armazenamento e processamento, com intuito de garantir uma melhor vida útil ao material, reduzir os desperdícios pós-colheita, ampliar a disponibilidade de produtos sazonais e conseqüentemente preservar a qualidade do material (FAO, 2019; MARQUES; FERREIRA; FREIRE, 2007).

A secagem é uma das formas mais antigas de preservação de alimentos. O processo pode ser realizado por diferentes métodos, porém a escolha influencia diretamente a qualidade do produto final, a qual pode ser evidentemente afetada pela temperatura, tempo e/ou grau de vácuo da câmara de secagem. As degradações da qualidade, como o encolhimento, a cristalização, a diminuição da capacidade de reidratação e as perdas de sabor, aroma, cor e

valores nutricionais são os principais problemas encontrados e a serem resolvidos por meio de processos de secagem (FIJALKOWSKA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas com o intuito de obter frutas desidratadas com alta qualidade nutricional, como exemplo tem-se a secagem da banana (NAKNAEN; CHAROENTHAIKIJ; KERDSUP, 2016); melancia (OBEROI; SOGI, 2015); maçã (CICHOWSKA; KOWALSKA, 2018; DJEKIC *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018a, 2018b); laranja (BARBOSA *et al.*, 2015); manga (OLIVAS-AGUIRRE *et al.*, 2017; SALAZAR; ALVAREZ; ORREGO, 2018; YI *et al.*, 2017); abacaxi (IZLI; IZLI; TASKIN, 2018; OLIVAS-AGUIRRE *et al.*, 2017); limão (PAPOUTSIS *et al.*, 2017), mamão (GOMES *et al.*, 2018; LYU *et al.*, 2017; OLIVAS-AGUIRRE *et al.*, 2017; YI *et al.*, 2017); toranja (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2018; MARTÍNEZ-NAVARRETE *et al.*, 2019); morango (NEMZER *et al.*, 2018); e abacate (MORAIS *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2015).

Apesar do grande número de pesquisas realizadas, verifica-se um déficit de trabalhos relacionados a secagem do abacate, embora apresente grande importância nutricional e econômica. Portanto, o objetivo geral desta tese é estudar a secagem da polpa do abacate, e avaliar a influência do processo de secagem na cor, compostos fenólicos, capacidade antioxidante, morfologia, decomposição térmica e capacidade de reidratação.

## 1.2 ESTRUTURA DA TESE

A fim de manter uma sequência lógica, este trabalho foi estruturado em duas partes.

Na primeira parte (Capítulo 2) foi realizado um estudo com base nas técnicas da Síntese e Análise de Processos, a fim de definir o secador para o processo de desidratação da polpa do abacate a ser utilizado no decorrer desta tese (Capítulo 3 a Capítulo 7). O estudo da primeira parte está concentrado na aplicação da técnica de Síntese de Processos, por meio da confecção de árvore de estados, regras heurísticas e definição do fluxograma-base com auxílio do sistema de inferência neuro-*fuzzy* adaptável.

A segunda parte está dividida em cinco capítulos, os quais estão direcionados para o estudo do processo de liofilização e da análise da influência das condições operacionais de

secagem na umidade, tempo de secagem, cor, compostos fenólicos, capacidade antioxidante, morfologia, decomposição térmica e capacidade de reidratação da polpa do abacate desidratada.

O Capítulo 3 apresenta uma breve introdução voltada ao processo de liofilização, seguido dos objetivos e revisão de literatura, na qual destacam-se as considerações gerais sobre o abacate, métodos de secagem do fruto, processo de liofilização, seguidos da cinética de secagem, isoterms de sorção e cinética de reidratação. O Capítulo 4 descreve o equipamento de liofilização, as adaptações realizadas (para obter simultaneamente, a cinética de secagem, temperatura e pressão da amostra em função do tempo) e a verificação do sistema de medida de massa automatizado. O Capítulo 5 está direcionado ao processo de liofilização da polpa do abacate, bem como na análise de fenômenos de transferência de calor e massa a partir do ajuste de equações de cinética de secagem aos dados experimentais. O Capítulo 6 mostra a caracterização da polpa do abacate *in natura* e liofilizada, seguido da obtenção e análise das isoterms de equilíbrio e cinética de reidratação. O Capítulo 7 expõe um estudo do efeito da estrutura da amostra e da temperatura da bandeja de aquecimento no tempo de secagem do processo de liofilização e nos atributos de qualidade como, umidade de equilíbrio dinâmica, índices colorimétricos, compostos fenólicos e atividade antioxidante da polpa do fruto.

Por fim, nos capítulos subsequentes são descritas as principais conclusões (Capítulo 8) e sugestões (Capítulo 9) que visam dar continuidade a este trabalho.

## CAPÍTULO 2    DEFINIÇÃO DO SECADOR PARA A DESIDRATAÇÃO DA POLPA DO ABACATE

A diversidade de tecnologias de secagem, bem como os critérios de desempenho para os diferentes secadores artificiais, gera uma multiplicidade de soluções. A vasta gama de dados e equipamentos, juntamente com as análises múltiplas, alavancaram a busca por processos mais rápidos e econômicos. A determinação da melhor solução possível é a essência da engenharia de processos, que compreende a síntese e a análise dos processos. O objetivo deste capítulo foi definir, por meio das técnicas de engenharia de processos, um equipamento para a secagem da polpa do abacate. A partir da síntese de processos, pode-se alcançar o resultado de forma eficaz, diminuir custos e tempo de trabalho, o que possibilita obter processos mais econômicos, seguros e ambientalmente integrados.

### 2.1 ENGENHARIA DE PROCESSOS

De forma geral, a Engenharia de Processos aborda todos os aspectos práticos de um processo de desenvolvimento estruturado multidisciplinar, que passa do conceito, à realização e à operação (TERRY BAHILL, 1998). De acordo com Takamatsu (1983), a Engenharia de Processos é definida como:

*“um campo acadêmico e tecnológico relacionado a metodologias de decisões da Engenharia Química. Essas metodologias devem ser responsáveis por indicar como (i) planejar, (ii) projetar, (iii) operar e, (iv) controlar qualquer tipo de operação unitária, processos químicos e outros processos de produção e as próprias indústrias químicas”.*

Aplicar as técnicas da Engenharia de Processos, tem como finalidade reunir um conjunto genérico de métodos e ferramentas de solução de problemas, analisar e sintetizar sistemas complexos que compreendem a interação entre eles, independentemente do contexto em que ocorrem (BERTALANFFY, 1950). Em resumo, busca-se encontrar soluções alternativas para

problemas existentes na produção, sendo uma de suas atribuições a otimização dos processos. A essência da Engenharia de Processos é forçar o indivíduo a reunir todos os processos e inter-relações possíveis em uma estrutura organizada.

De acordo com Dal-Bó *et al.* (2019), duas etapas básicas são adotadas com o intuito de alcançar um produto final com propriedades especificadas. A primeira etapa identifica as propriedades do produto, e com base nessas propriedades projeta o produto final. Na segunda etapa, aplica-se uma abordagem de otimização estrutural, por meio dos métodos heurístico e evolutivo, a fim de determinar o caminho ideal que leva ao produto definido.

### 2.1.1 Síntese

A Síntese é a etapa criativa do projeto, que trata da sua concepção. De acordo com Nishida; Stephanopoulos; Westerberg (1981), as fases iniciais da estrutura do processo, geralmente sofrem com a falta de informações quantitativas, o que resulta em incertezas e um grande número de opções possíveis de *design*. Basicamente, trata-se de um problema combinatório, caracterizado pela multiplicidade de soluções, pois basta trocar um elemento ou uma conexão para se obter um sistema diferente com um desempenho também diferente (DAL-BÓ, 2016).

O objetivo da síntese de processo é gerar as inúmeras soluções viáveis para, posteriormente, serem submetidas à análise em busca da solução ótima. Um dos principais problemas na síntese de novos processos é a quantidade de configurações possíveis, da ordem de  $10^4$  a  $10^9$  (DOUGLAS, 1988; MAIA, 2001). Por ser um problema combinatório, qualquer troca no tipo de equipamento ou alteração na forma como estão interligados, gera um sistema com diferentes configurações e desempenho.

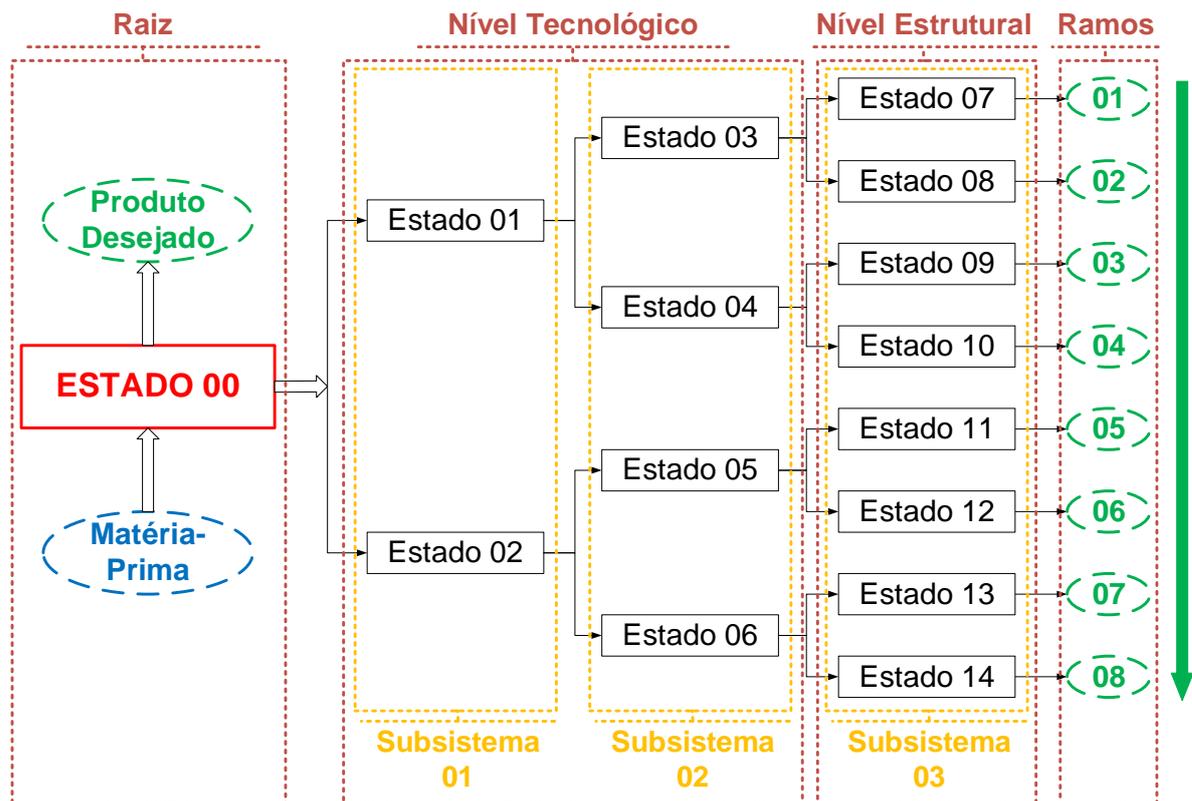
Sendo assim, a sistematização do projeto de processos, é uma forma de solucionar o problema. Primeiramente, o processo é decomposto em subproblemas tecnológico (rotas), estrutural (síntese) e paramétrico (análise), a serem resolvidos coordenadamente. Em seguida, podem ser representados por superestruturas ou por árvores de estados, a qual evidenciam todas as possíveis rotas tecnológicas para chegar ao produto final (DAL-BÓ *et al.*, 2019; PERLINGEIRO, 2005).

A representação por superestruturas, inicialmente abrange muitos caminhos pleonásticos e alternativas de equipamentos para alcançar os objetivos do projeto (BARNICKI; SIIROLA, 2004). A partir de um certo nível de complexidade, a abordagem por superestrutura não é recomendada devido aos problemas de convergência resultantes do número de equipamentos, de equações, de variáveis, e de restrições a que estas são submetidas. Assim, a representação gráfica por árvores de estados, surge como uma alternativa para a representação do problema final (DAL-BÓ *et al.*, 2019; PERLINGEIRO, 2005).

### 2.1.1.1 Representação por Árvore de Estados

A representação por árvore de estados apresenta como vantagem a busca orientada para a resolução do problema, em que seus ramos são percorridos ordenadamente, com o intuito de formar os fluxogramas correspondentes e analisá-los conforme a metodologia adotada. A Figura 2.1 mostra um exemplo de representação gráfica por árvore de estados. Cada ramo da árvore corresponde a uma solução plausível para o problema.

Figura 2.1 - Modelo de representação gráfica por árvore de estados.



Fonte: o autor

A raiz (estado 00) representa a finalidade do processo. Nesta etapa existe um processo em aberto, em que se define a matéria-prima e o produto final.

Os ramos representam as distintas configurações do processo para chegar ao produto final. Os estados são representados por cada vértice da árvore. Os subsistemas são os níveis tecnológico e estrutural.

Os estados 01 e 02, e 03 a 06, representam, respectivamente, o subsistema 1 e 2 da árvore. Ambos, denominados nível tecnológico, os quais são soluções parciais para o problema, visto que existe uma rota, porém não foram definidos o fluxograma e as dimensões dos equipamentos e das correntes. Os estados 07 a 14 representam o nível estrutural (subsistema 3), denominados soluções parciais, visto que também não foram definidas as dimensões dos equipamentos e das correntes. No nível estrutural, tem se uma rota e um fluxograma.

### 2.1.2 Análise

A análise é considerada o passo de maior importância na resolução do problema. Nesta etapa são definidas informações necessárias, por meio de bases de conhecimento e percepções físicas, para cada subsistema, equipamento e/ou fluxograma. De acordo com Perlingeiro (2005, p. 06) “*a análise começa pela identificação dos elementos do sistema e da forma como os mesmos interagem, e prossegue com a previsão e a avaliação do seu desempenho*”.

A multiplicidade de soluções viáveis, dificulta a resolução do problema. Sendo assim, técnicas intuitivas, provenientes da inteligência artificial, como por exemplo, métodos heurísticos e evolutivos, são aplicadas para identificar o fluxograma ótimo. A resolução do problema é realizada por meio de um processo de busca orientada em cada ramo da árvore de estados, a partir da raiz. É notório a importância da representação, pois, a partir dela, é possível varrer todas as soluções plausíveis sem repetições e sem o risco de omitir a solução ótima (DAL-BÓ *et al.*, 2019; PERLINGEIRO, 2005).

A definição do fluxograma ótimo pode ser realizada de forma exaustiva ou por meio do desenvolvimento de modelos matemáticos, como por exemplo o sistema neuro-*fuzzy* adaptável (ANFIS, *Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System*) e as redes neurais artificiais (ANN, *Artificial Neural Network*).

Os procedimentos aplicados para a análise do problema, precisam ser atualizados à medida que novas tecnologias, operações da unidade, padrões, restrições ou *design* forem desenvolvidas (BARNICKI; SIIROLA, 2004).

### **2.1.2.1 Método Heurístico**

De acordo com Barnicki; Fair (1990); Douglas (1985); Nadgir; Liu (1983) e Sirola; Powers; Rudd (1971), o método heurístico consiste em uma abordagem hierárquica baseada em tarefas para a seleção das etapas do processo. É um método decisório, baseado em regras para a redução de alternativas. Essas regras são estabelecidas mediante resultados experimentais, por exemplo, características da matéria-prima, e base de dados da literatura, como as especificações dos equipamentos.

Para determinar as regras heurísticas, define-se um critério de decisão, denominado função objetivo, por exemplo, impacto ambiental, segurança, eficiência, custos, e/ou tempo de processo. Em seguida, as regras são estabelecidas e aplicadas a cada etapa do processo para auxiliar na tomada de decisão. Com essa abordagem sistemática é possível alcançar de forma eficaz as possíveis vias de processo, e conseqüentemente, diminuir custos e tempo de trabalho.

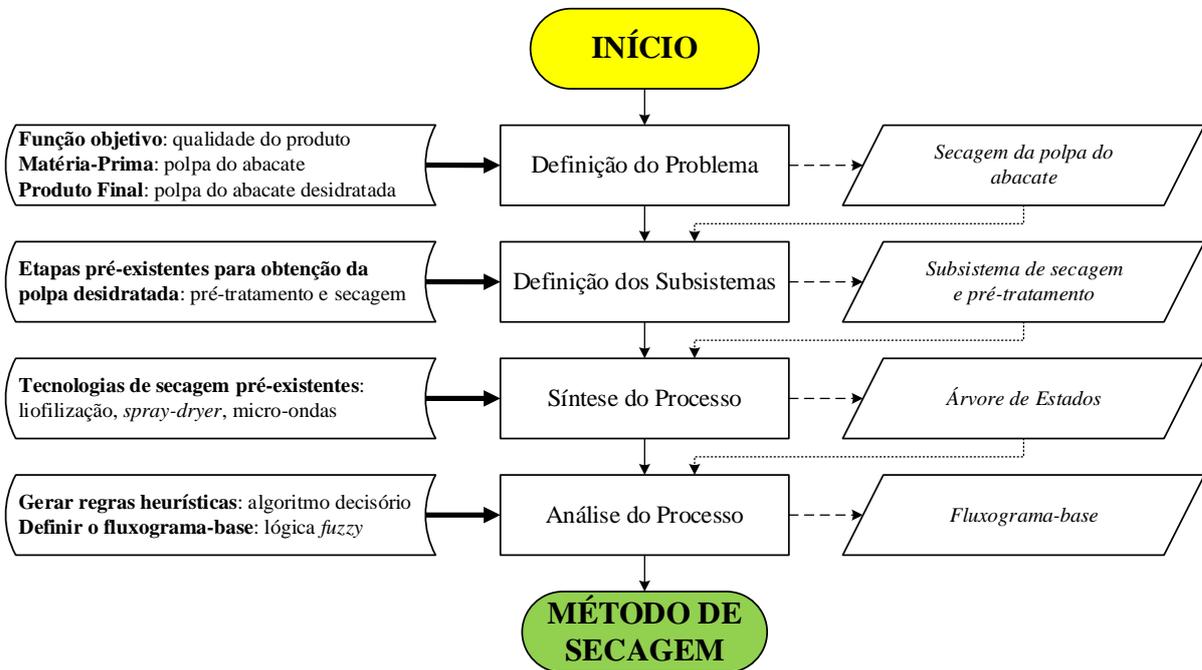
As regras heurísticas são elaboradas para cada subsistema da árvore de estados. Os equipamentos definidos em cada subsistema são concatenados, a fim de formar o fluxograma-base. A aplicação do método heurístico resulta em apenas um fluxograma a ser analisado. Uma desvantagem ao método está relacionada ao fato de que a busca, não gera, necessariamente, o fluxograma ótimo. Sendo assim, novas técnicas, por exemplo, o método evolutivo, são aplicadas para complementar a análise.

## **2.2 METODOLOGIA**

A secagem é um processo que possui ampla aplicação, sendo uma das operações unitárias mais utilizadas nas indústrias. A retirada de água da polpa do abacate pode ser realizada por distintas etapas. Diante da complexidade do projeto em questão e o objetivo de realizar uma análise mais completa das tecnologias de secagem, a escolha do secador utilizado para este

estudo foi baseada nas técnicas de síntese de processo. A metodologia aplicada, foi baseada na abordagem proposta por Dal-Bó *et al.* (2019), conforme representado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Resumo da metodologia aplicada para definir o processo de secagem da polpa do abacate.

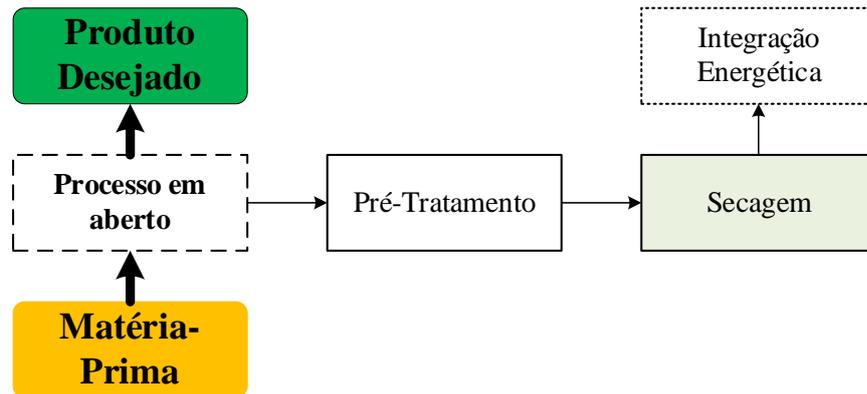


Fonte: o autor.

Conforme destacado na Figura 2.2, primeiramente foi realizada a definição do problema, em que se estabelece a função objetivo, matéria-prima e o produto desejado. Em seguida foram estipulados os subsistemas com base em etapas pré-existentes para obtenção da polpa desidratada.

A confecção da árvore de estados, terceira etapa da metodologia proposta, inicia pela raiz (estado 0), seguida dos ramos, os quais representam as distintas configurações do processo para chegar ao produto final (material sem umidade). Cada nível abordado corresponde a um subsistema ou etapa do processo e cada vértice corresponde a um estado do problema. Para a representação gráfica, os ramos foram estabelecidos a partir das etapas básicas (fluxograma embrião) mostradas na Figura 2.3. Cada etapa (subsistema) foi composta pelas principais tecnologias estudadas para a secagem do abacate (CASTAÑEDA-SAUCEDO *et al.*, 2014; DANTAS *et al.*, 2018; GOMEZ; BATES, 1970; PAPPAS; TSAMI; MARINOS-KOURIS, 1999; SOUZA *et al.*, 2015).

Figura 2.3 - Fluxograma embrião para o processo de desidratação da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

Os fluxogramas alternativos gerados na etapa de síntese foram submetidos a uma análise para identificar aquele que exibe o melhor desempenho. Para isso, foram reunidas regras heurísticas para cada subsistema, baseadas nas características físico-químicas do material em estudo e pesquisas na literatura, com intuito de alcançar o fluxograma próximo ao ótimo (fluxograma-base).

Primeiramente foram definidas as regras de acordo com as características da polpa do abacate e as restrições técnicas dos equipamentos que compõem cada estado da árvore. Em seguida, foi realizada uma varredura em cada ramo, por meio do modelo ANFIS do tipo *sugeno*, a fim de determinar o fluxograma-base. Para a aplicação do modelo ANFIS, utilizou-se a caixa de ferramentas *fuzzy*, incorporada no *software* MATLAB.

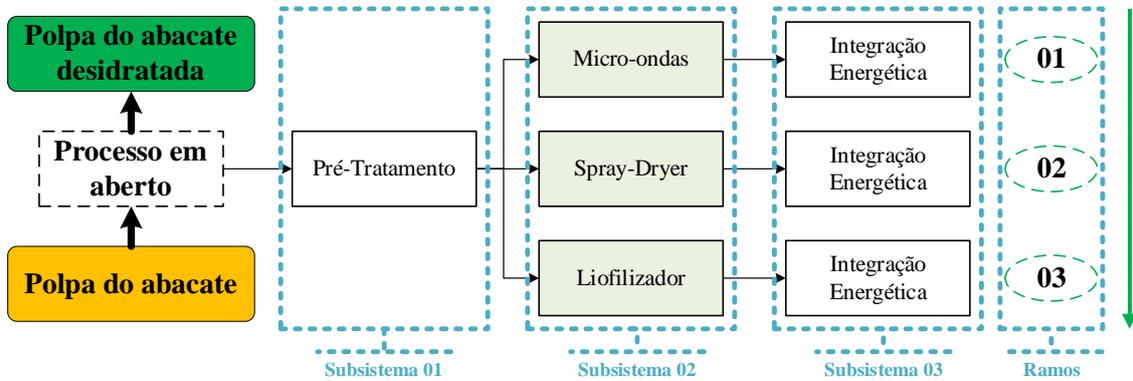
No subsistema de secagem o critério de decisão (função objetivo) analisado foi a qualidade do material desidratado. O secador definido no fluxograma-base, foi adotado no desenvolvimento deste trabalho (Parte 2).

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das etapas básicas descritas na Figura 2.3, foram definidos os equipamentos/métodos adotados para cada subsistema e elaborada a árvore de estados, conforme representado na Figura 2.4. Cada ramo da árvore corresponde a uma solução plausível

para o processamento da polpa do abacate e não reflete ainda, a solução do problema. A combinação destes subsistemas gerou três ramos para o processo em estudo.

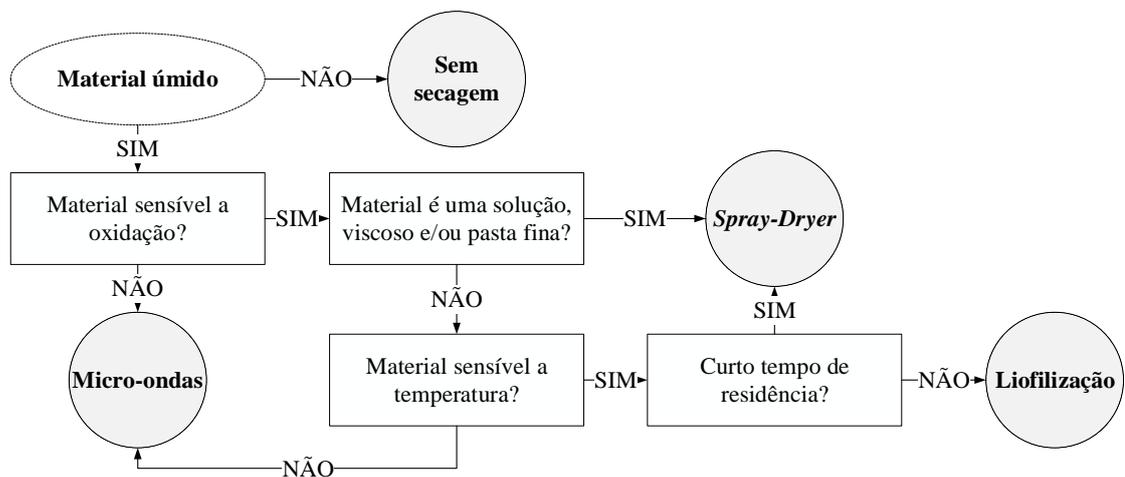
Figura 2.4 - Árvore de estados para processamento da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

Após a representação por árvore de estados, os fluxogramas foram submetidos a uma análise, a qual é classificada como nível paramétrico. A Figura 2.5 mostra o algoritmo decisório para o subsistema de secagem. As regras heurísticas estabelecidas no fluxograma foram baseadas nos trabalhos de (DAL-BÓ; LIRA; ARRIECHE, 2016; FREIRE; FREIRE; FREIRE, 2014; KEEY, 1972; LAND, 2011; MUJUMDAR, 2014).

Figura 2.5 - Regras heurísticas para a escolha do tipo de secador para o processo de desidratação da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

Com base no fluxograma decisório apresentado na Figura 2.5, foram definidas as variáveis de entrada e saída, os conjuntos *fuzzy* (parâmetros) e universo de discurso (intervalo dos parâmetros), e classificados em termos linguísticos conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificações em termos linguísticos das variáveis de entrada e saída para o processo de secagem da polpa do abacate.

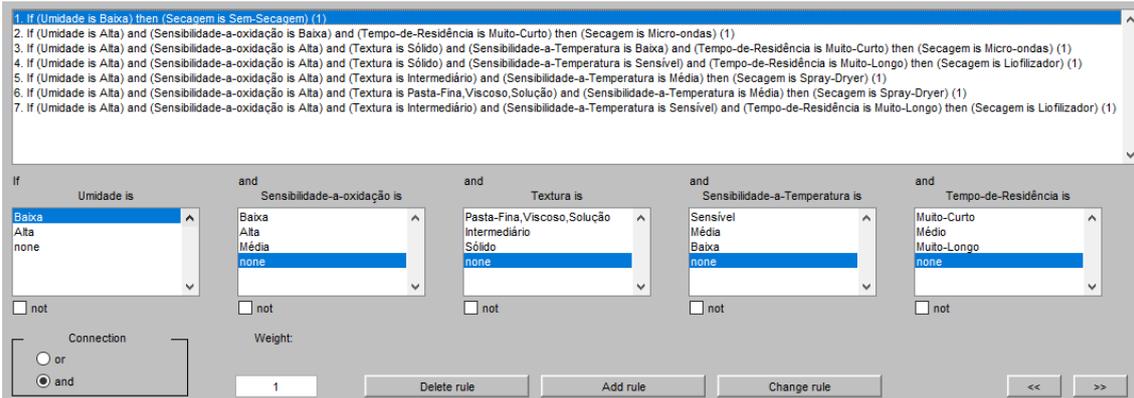
Variáveis	Universo de discurso ( <i>Range</i> )	Conjuntos <i>Fuzzy</i> ( <i>Params</i> )
Entrada ( <i>input</i> )		
Umidade	[0 100]	Baixa: 0 a 10 %; Alta: 10 a 100 %;
Sensibilidade a oxidação	[0 1]	Baixa: 0,0 a 0,3; Média: 0,3 a 0,7; Alta: 0,7 a 1,0;
Textura	[0 1]	Pasta fina, solução, viscoso: 0,0 a 0,5; Intermediário (pasta fina, solução, viscoso ou sólido): 0,5 a 0,7; Sólido: 0,7 a 1,0;
Sensibilidade a temperatura	[0 150]	Sensível: <50 °C; Médio: 50 a 100 °C; Pouco sensível: > 100 °C;
Tempo de residência	[0 24]	Muito curto: < 2 h; Médio: 2 a 10 h; Muito longo: > 10 h;
Saída ( <i>Output</i> )		
Secagem	[0 3]	Sem secagem: 0; Micro-ondas: 1; Spray-Dryer: 2; Liofilizador: 3;

Fonte: o autor.

Para as variáveis incertas, como sensibilidade à oxidação e textura, adotou-se como domínio [0 1], sendo que o valor próximo do zero indica a baixa sensibilidade a oxidação e material viscoso, solução ou pasta fina, e próximo ao valor unitário alta sensibilidade a oxidação e material sólido. Para a textura, a condição intermediária indica que o material pode ser seco tanto na forma sólida ou pastosa.

Com base nas regras heurísticas (Figura 2.5) e classificações linguísticas (Tabela 2.1), foram construídas a base de regras (Figura 2.6), na forma *if – then* (se – então), por meio da metodologia *fuzzy*.

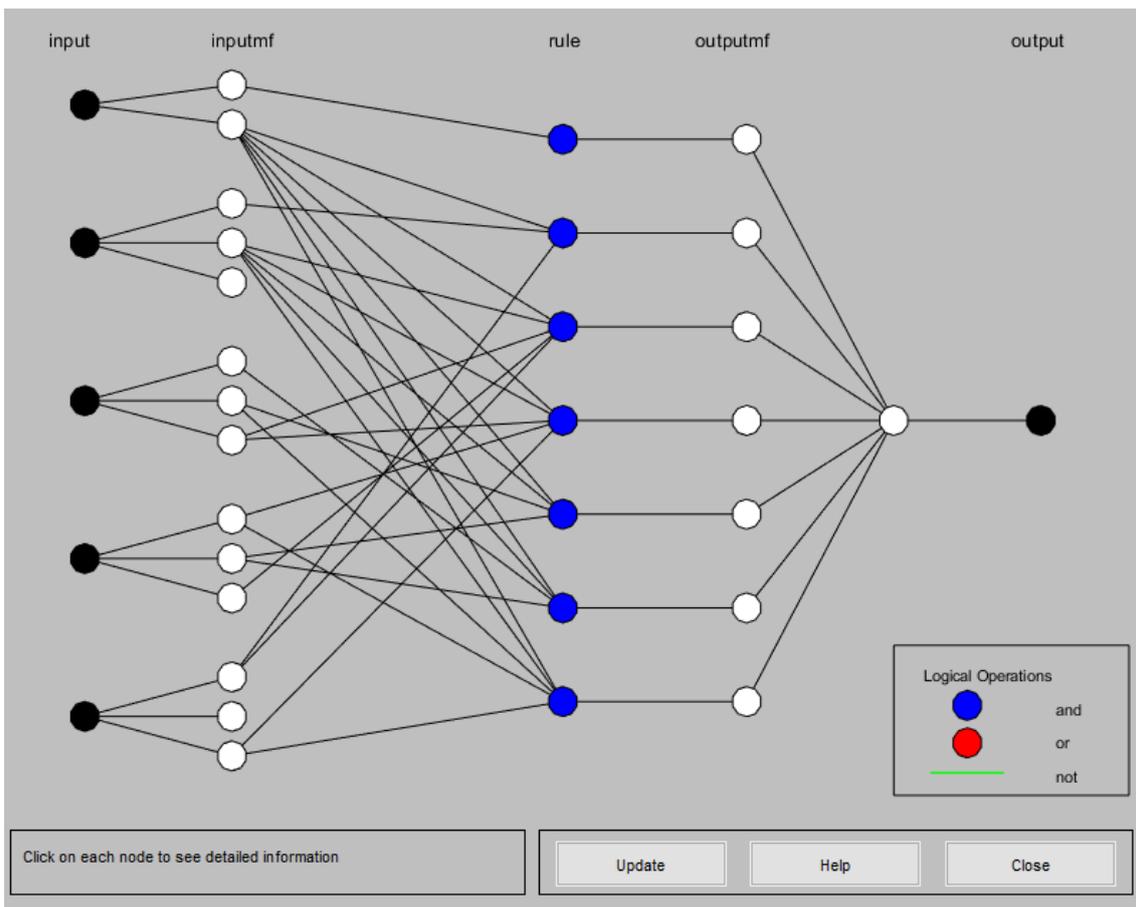
Figura 2.6 - Interface do MATLAB com a base de regras aplicadas, a partir das variáveis de entrada e saída.



Fonte: o autor.

Foi utilizada a função triangular (*trimf*) para associação do conjunto difuso. A Figura 2.7 mostra a estrutura do modelo de sistema de inferência neuro-fuzzy adaptável para a previsão do método de secagem da polpa do abacate.

Figura 2.7 - Estrutura do modelo de ANFIS para a previsão do método de secagem da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

A partir da construção do sistema de controle *fuzzy*, foram definidos valores arbitrários para as variáveis de entrada, a fim de definir o processo de secagem para a polpa do abacate. A Figura 2.8, mostra o cenário resultante referente às variáveis de entrada associadas à variável de saída.

Figura 2.8 - Conjunto de regras utilizadas para a determinação do método de secagem da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

Atribui-se os valores de 73 %; 0,9; 0,6; 40 °C e 12 h para umidade, sensibilidade a oxidação, textura, sensibilidade à temperatura e tempo de residência, respectivamente. Os valores estipulados foram baseados em ensaios preliminares. A partir dos valores atribuídos para as variáveis de entrada (input = [73;0,9;0,6;40;12]) o sistema gerou para a variável de saída o valor 3, o qual corresponde ao liofilizador, como promissor para a desidratação da polpa do abacate.

## 2.4 CONCLUSÃO

O método de síntese de processo aplicado para prever o processo de secagem para a polpa do abacate mostrou-se satisfatório. O método permitiu verificar os efeitos de diferentes tecnologias no processo de secagem do fruto. A síntese estrutural, por meio de árvore de estados

gerou três fluxogramas plausíveis a serem analisados. Com a aplicação das regras heurísticas e o método de ANFIS foi definido o processo de liofilização como promissor para a desidratação da polpa do abacate.

O modelo ANFIS apresentou boa capacidade preditiva, devido à não linearidade entre as variáveis independentes e dependentes, portanto pode ser utilizado em conjunto com as técnicas de engenharia de processos (confeção de árvore de estados e regras heurísticas) para a otimização de processos.

## CAPÍTULO 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

#### 3.1.1 Introdução

O abacate (*Persea Americana*) atingiu destaque entre as frutas tropicais, e sua cultura é amplamente difundida no mercado mundial. A produção do fruto no mundo foi de 6,4 milhões de toneladas em 2018 e os principais produtores incluem o México, República Dominicana, Peru, Indonésia, Colômbia e Brasil. No Brasil a produção foi cerca de 236 mil toneladas, representando 3,7 % da produção mundial, sendo o Estado de São Paulo o principal produtor (FAO, 2019). Os abacates são consumidos frescos ou sob a forma de produtos processados, como purês, guacamole, polpas refrigeradas e congeladas e óleo. É um fruto nutritivo, rico em diferentes fitoquímicos bioativos e aminoácidos (BARBOSA-MARTÍN *et al.*, 2016; SAAVEDRA *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2015). Entretanto, o fruto possui alta instabilidade oxidativa, devido à presença de lipídios, o que acarreta a deterioração.

A secagem da polpa do abacate é uma etapa de grande importância para a preservação e conservação, visto que a redução de água impede a ação de agentes deteriorantes. Porém, quando se trata de alimentos de elevado valor nutricional, a escolha do método adequado de secagem pode influenciar positivamente no desempenho do processo.

A liofilização é um processo de desidratação em que a redução da quantidade de água contida no material é realizada por meio do congelamento da parte líquida e posterior sublimação do gelo. A aplicação de baixas temperaturas reduz a possibilidade de degradação dos alimentos. Por consequência, o produto liofilizado apresenta melhor qualidade nutricional e características sensoriais (CALISKAN; DIRIM, 2017; WANG *et al.*, 2018c). No entanto, as baixas taxas de secagem e o elevado custo operacional, devido ao alto consumo energético envolvido no congelamento e aplicação de vácuo, são fatores limitantes para a ampla aplicação da técnica. Assim, o processo de liofilização se restringe apenas a produtos de maior valor agregado (KASPER; FRIESS, 2011; LOPEZ-QUIROGA; ANTELO; ALONSO, 2012; MARQUES; FERREIRA; FREIRE, 2007). Dessa forma, para reduzir o tempo de secagem,

calor deve ser fornecido para a amostra, porém o fluxo de calor não pode ser aumentado drasticamente para não afetar o material (LIAPIS; BRUTTINI, 1995; MUJUMDAR, 2014).

Deste modo, o conhecimento da temperatura e da taxa de sublimação em função do tempo se torna essencial para a escolha de condições adequadas e otimização do processo de liofilização. No entanto, no caso do uso de liofilizadores mais básicos, os dados experimentais obtidos para determinar a cinética de secagem são medidos de forma descontínua, por meio de análises destrutivas. Portanto, buscar um método automatizado para a obtenção de dados relativos ao processo de liofilização é de grande importância, visto que na abordagem descontínua o número de pontos experimentais é limitado, e o tempo de secagem é elevado, devido a reinicialização do experimento a cada novo ponto experimental (CARULLO; VALLAN, 2012; DAOUSSI *et al.*, 2009; PISANO, 2020; TRIBUZI; LAURINDO, 2014; VELARDI; HAMMOURI; BARRESI, 2009; VILAS *et al.*, 2020). Além disso, a análise destrutiva possui como limitação o fornecimento de um valor médio do fluxo de massa em um determinado tempo, o que pode acarretar em incertezas na medida. Entretanto, na literatura, poucos são os trabalhos que utilizam sistemas completos de aquisição de dados automatizado para o processo de liofilização (FISSORE; PISANO; BARRESI, 2018).

De acordo com esta motivação e com base na revisão de literatura, observa-se uma limitação em se encontrar estudos que sejam baseados na automatização do liofilizador para o processo de desidratação da polpa do abacate, bem como para a influência do processo de secagem nas propriedades físicos/químicas do fruto, apesar de sua importância nutritiva e econômica. Portanto, a determinação do comportamento da polpa do fruto durante o processo de liofilização é de grande importância.

### 3.1.2 *Objetivos e Etapas*

O objetivo geral da segunda parte deste trabalho (Capítulo 3 a Capítulo 7) foi estudar os fenômenos ocorridos na secagem da polpa do abacate, por meio do processo de liofilização. Para atingir o objetivo proposto, foram cumpridas as seguintes etapas:

- i. adaptação de um liofilizador em escala laboratorial com um sistema de aquisição automatizado de dados, de modo a se obter as curvas de cinética de secagem, a temperatura do material em função do tempo e a diferença de pressão entre a

- câmara de secagem e o ambiente, além de controlar diferentes temperaturas de aquecimento do material;
- ii. análise do congelamento da polpa do abacate em pasta e fatia, por meio da medida interna da temperatura;
  - iii. estudo da cinética de secagem e medidas internas de temperatura da amostra durante o processo de liofilização, utilizando diferentes temperaturas da bandeja de aquecimento;
  - iv. análise do processo de liofilização como fenômenos de transferência de massa e calor;
  - v. caracterização físico-química, óptica e térmica da polpa do abacate *in natura*;
  - vi. avaliação da influência da estrutura do material e do controle da temperatura da bandeja de aquecimento, durante o processo de liofilização na umidade de equilíbrio, tempo de secagem, cor, compostos fenólicos, atividade antioxidante, morfologia, decomposição térmica e capacidade de reidratação da polpa do abacate.

O restante do capítulo 3 refere-se à fundamentação teórica e revisão de literatura necessárias para o desenvolvimento e compreensão desta pesquisa. Inicialmente, são descritas as considerações gerais sobre o abacate (*Persea americana*), seguida dos métodos de desidratação do fruto. Logo após a revisão bibliográfica é direcionada ao princípio básico do processo de liofilização e aos principais trabalhos sobre a secagem de frutas por meio do processo de liofilização. Serão incluídos também caracterizações importantes aplicadas em frutas, como isotermas de sorção e reidratação.

### 3.2 ABACATE (*PERSEA AMERICANA*)

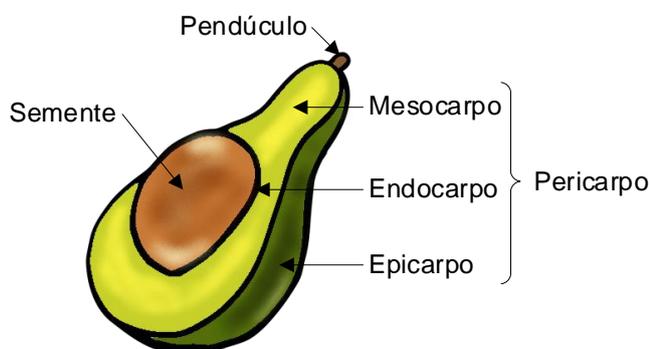
O abacateiro, originário da Mesoamérica e da América Central, é uma árvore frutífera, pertencente à família *Lauraceae*, gênero *Persea*. O fruto é classificado botanicamente em três variedades de origens distintas: mexicana, guatemalense e antilhana. No mundo, existem mais

de 500 espécies, as quais são resultantes do cruzamento entre esses três tipos. O abacate *Hass* é a variedade comercial mais importante, além de ser predominante nos principais países produtores (YAHIA; WOOLF, 2011).

O mercado externo de abacate tem crescido constantemente a partir da década de 90, devido, principalmente, a ampla divulgação das qualidades nutricionais do fruto, bem como pelo crescimento econômico associado à renda disponível (MWAKALINGA, 2014). De acordo com a FAO (2019), em 2018, cerca de 918,5 mil hectares foram dedicadas à produção dessa cultura hortícola no mundo, cuja produtividade foi de aproximadamente 6,4 milhões de toneladas. Os principais países produtores foram México, República Dominicana, Peru, Indonésia, Colômbia e Brasil, os quais representaram cerca de 67 % de toda a produção mundial. No Brasil, a produção de abacate concentra-se principalmente na região sudeste, sendo São Paulo o maior produtor do País, seguido por Minas Gerais.

O fruto apresenta grande variabilidade em tamanho, forma e peso. Isso ocorre devido a atividades metabólicas complexas que podem ser afetadas por condições edafoclimáticas e práticas agrícolas durante o crescimento, além das diferentes variedades existentes. O fruto (Figura 3.1) é formado pelo pedúnculo, semente, endocarpo, mesocarpo (polpa) e, finalmente, pelo epicarpo (casca). O mesocarpo representa cerca de 69 % da massa total do fruto, com uma variação de 52,9 a 81,3 %, de acordo com a variedade analisada (TANGO; CARVALHO; SOARES, 2004).

Figura 3.1 - Seção longitudinal do fruto do abacate.



Fonte: o autor.

O abacate é uma matriz complexa, formada por uma grande variedade de compostos (HURTADO-FERNÁNDEZ; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ; CARRASCO-PANCORBO, 2018). Atualmente, passou a ser conhecido por seu alto conteúdo nutricional e benefícios à

saúde, uma vez que o fruto é uma fonte de nutrientes e/ou fitoquímicos lipossolúveis (ARAÚJO *et al.*, 2018; SIDDIQ, 2012, cap. 23). Apenas uma unidade de abacate, com peso médio de 300 gramas, pode conter um valor energético de aproximadamente 2000 kJ, além de fornecer quantidades significativas de vitaminas, minerais e ácidos graxos. A Tabela 3.1 mostra a composição nutricional por 100 g de polpa de abacate *in natura*.

Tabela 3.1 - Composição nutricional por 100 g de polpa de abacate *in natura*.

	Unidade	TACO (2011)	USDA (2020)
<b>Composição centesimal</b>			
Umidade	[% kg <sub>água</sub> kg <sub>amostra</sub> <sup>-1</sup> ]	83,8	73,23
Proteína	[g]	1,2	2,00
Lipídeos Total	[g]	8,4	14,66
Carboidratos <sup>a</sup>	[g]	6,0	8,53
Fibra alimentar total	[g]	6,3	6,70
Açúcar <sup>b</sup>	[g]	n/f	0,66
Energia	[kJ]	402	669,4
<b>Ácidos Graxos</b>			
Total saturados	[g]	2,3	2,13
Monoinsaturados totais	[g]	4,3	9,80
Poli-insaturados totais	[g]	1,4	1,82
<b>Vitaminas</b>			
Vitamina C <sup>c</sup>	[mg]	n/f	10,0
Vitamina E <sup>d</sup>	[mg]	n/f	2,07
Niacina, B <sub>3</sub>	[mg]	n/f	1,74
Vitamina K <sup>e</sup>	[µg]	n/f	21,0
Vitamina A <sup>f</sup>	[µg]	n/f	7,0
<b>Minerais</b>			
Cálcio	[mg]	8,0	12,0
Magnésio	[mg]	15,0	29,0
Fósforo	[mg]	n/f	52,0
Potássio	[mg]	n/f	485,0

Nota: n/f dados não informados pelo autor; <sup>a</sup> calculado por diferença; <sup>b</sup> dados incluem o total NLEA (*Nutrition Labeling and Education Act*); <sup>c</sup> ácido ascórbico total; <sup>d</sup> alfa-tocoferol; <sup>e</sup> filoquinona; <sup>f</sup> ERA (*Retinol Activity Equivalents*).

Assim como em qualquer fruta, observa-se uma variação na composição nutricional, visto que depende da variedade, grau de maturação, clima, composição do solo e manejos agrícolas. De forma geral, as transformações que ocorrem durante todo o processo de maturação, afetam diretamente o conteúdo de nutrientes da porção comestível da fruta.

A polpa de abacate contém maiores quantidades de proteínas e fibras insolúveis e solúveis do que muitas outras frutas carnudas (COWAN; WOLSTENHOLME, 2015), além de ser uma rica fonte de potássio e vitaminas, que são de grande importância para a saúde e bem estar geral (DREHER; DAVENPORT, 2013). O conteúdo lipídico é um dos fatores mais importantes no abacate, uma vez que contém uma grande quantidade de óleo em comparação com outras frutas (DABAS *et al.*, 2013; RANADE; THIAGARAJAN, 2015). Além do aspecto nutritivo, o fruto possui capacidade de aumentar a absorção de nutrientes de outros alimentos pelo organismo, o que favorece sua aplicação em suplementação dietética (UNLU *et al.*, 2005).

O tempo de duração da fruta *in natura* é bastante instável, devido à presença de enzimas oxidativas, como a *polifenoloxidase* (PPO) e *lisil oxidase* (LOX), que afetam as frações lipídicas e aquosas (ELEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2005). Consequentemente, as perdas pós colheitas são consideráveis. Cerca de 30 a 40 % ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) das frutas colhidas são perdidas nas etapas de transporte, processamento, comercialização e/ou maturação (FAO, 2011). Dessa forma, a busca por métodos de processamento do abacate, torna-se interessante, visto que favorece o aproveitamento da produção excedente e reduz as perdas pós-colheita, por conseguinte, ocorre um aumento do valor da safra.

A desidratação, uma das técnicas mais antigas para a preservação de alimentos, consiste na remoção completa ou parcial da água. Entretanto, os tratamentos térmicos são prejudiciais à qualidade da polpa de abacate, pois induzem várias reações indesejáveis, como alterações organolépticas e perdas de qualidade nutricional (JACOBO-VELÁZQUEZ *et al.*, 2010). O processo de liofilização destaca-se como uma alternativa aos métodos de remoção de água para produtos sensíveis ao calor, devido à ausência de água líquida, baixa pressão e temperatura (CHENG; ZHANG; ADHIKARI, 2014).

### 3.3 SECAGEM DO ABACATE

A busca por um produto estável referente a polpa do abacate acontece desde 1915 (GOMEZ; BATES, 1970). Dentre os métodos de secagem estudados, são mencionadas as técnicas de liofilização, micro-ondas a vácuo e *spray drying*. O Quadro 3.1 exhibe os principais trabalhos relacionados à desidratação da polpa do abacate.

Quadro 3.1 - Trabalhos relacionados ao estudo da secagem da polpa do abacate.

Método	Principais observações	Referência
Liofilização	<ul style="list-style-type: none"> <li>O Processo de liofilização mostrou-se satisfatório para a desidratação, porém para aumentar o tempo de prateleira, a temperatura de armazenamento deve ser mantida abaixo de 21 °C;</li> <li>A oxidação lipídica não foi o único mecanismo deteriorativo envolvido.</li> </ul>	Gomez; Bates (1970)
Micro-ondas a vácuo	<ul style="list-style-type: none"> <li>O aumento da potência do micro-ondas e a diminuição dos níveis de pressão de vácuo, juntamente com amostras menores, promoveram maior perda de umidade e desidratação mais eficaz;</li> <li>A taxa de reidratação diminuiu com o aumento da pressão de vácuo, devido à criação de poros;</li> <li>O método de secagem estudado aprimorou as características de reidratação.</li> </ul>	Pappas; Tsami; Marinos-Kouris (1999)
Liofilização	<ul style="list-style-type: none"> <li>A polpa liofilizada apresentou pequenas alterações em seu valor nutricional, com redução na quantidade de ácido linoleico.</li> <li>Apesar das alterações sofridas, os autores concluíram que a técnica apresentou grandes benefícios ao fruto.</li> </ul>	Castañeda-Saucedo <i>et al.</i> (2014)
Liofilização	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tanto a fração lipofílica quanto a fração hidrofílica da polpa liofilizada diminuíram a atividade antioxidante, independentemente da pressão aplicada ou do tipo de congelamento;</li> <li>Polpas liofilizadas apresentaram maior índice de escurecimento comparadas a polpa <i>in natura</i>.</li> </ul>	Souza <i>et al.</i> (2015)
<i>Spray drying</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>O principal fator no rendimento do processo e na definição das propriedades do pó foi a temperatura de entrada em combinação com as menores gotículas;</li> <li>A adição de maltodextrina mostrou-se essencial para a secagem, pois diminuiu a viscosidade aparente dos fluidos, conseqüentemente facilitou a difusão da água dentro das gotículas e permitiu a produção de partículas menores.</li> </ul>	Dantas <i>et al.</i> (2018)

Ao analisar os trabalhos citados, observa-se a necessidade de conhecer os fenômenos envolvidos durante a secagem da polpa do abacate, visto que as alterações organolépticas e a qualidade nutricional são constantemente afetadas durante o processo e, ainda não se pode afirmar qual método apresenta mais vantagens para a secagem do material. Além disso, trata-se de um assunto pouco explorado na literatura. Os fenômenos de secagem são importantes para prever a taxa de secagem e analisar a remoção da umidade superficial e interna do sólido.

### 3.4 LIOFILIZAÇÃO

A liofilização, também conhecida como *freeze-drying*, surgiu na década de 30 (FLOSDORF; TEASE, 1958) e sua aplicação alavancou rapidamente após a segunda guerra mundial, devido ter sido fundamental na conservação do plasma sanguíneo (FERNANDEZ-

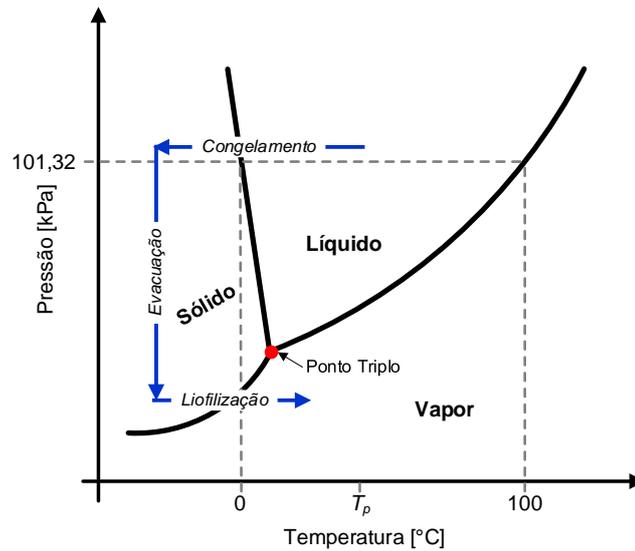
MOURE *et al.*, 2018). Desde então vem sendo aplicada com frequência para a preservação de diversos materiais biológicos, como café, carnes, frutas, sucos, laticínios, células e bactérias, e é uma prática muito comum na indústria farmacêutica para conservação de plasma sanguíneo, penicilina, hormônios, preparações vitamínicas, vacinas, entre outros medicamentos (CALDERÓN-OLIVER *et al.*, 2017; CHEN; PAN, 1995; FANG *et al.*, 2020; FISSORE; PISANO; BARRESI, 2014; IRZYNIEC; KLIMCZAK; MICHALOWSKI, 1995; RAVNIK *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2018). A maioria das formulações liofilizadas consiste em produtos biológicos, biotecnológicos, diagnósticos (*in vivo* e *in vitro*), farmacêuticos e veterinários (JENNINGS, 1999, cap. 1).

Entre os processos de secagem utilizados para materiais biológicos, termossensíveis, a liofilização é considerada um dos melhores métodos de remoção de água, pois se obtém formulações estáveis, uma vez que remove solventes, como a água, sem perturbar a estrutura ou a função do composto (FERNANDEZ-MOURE *et al.*, 2018). A maioria das reações de deterioração e atividades microbiológicas são evitadas, devido à ausência de água líquida e às baixas temperaturas exigidas para o processo, o que resulta em um produto final de excelente qualidade (AHMED; RAHMAN, 2012).

O princípio da liofilização é baseado no fenômeno físico da sublimação, em que ocorre a conversão direta do solvente no estado sólido para o gasoso, sem passar pela fase líquida. O processo acontece em três etapas: congelamento, secagem primária (sublimação) e secagem secundária (dessorção), as quais são fundamentais para o sucesso da preservação dos compostos desejáveis. A Figura 3.2 mostra um esquema do processo de remoção de água na liofilização, por meio do diagrama de fases da água.

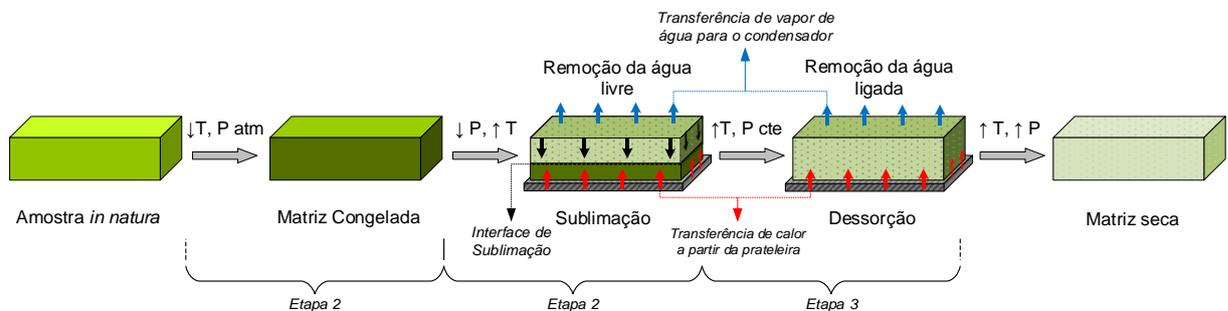
Primeiramente, a temperatura é reduzida a pressão constante, conseqüentemente, o produto é congelado (Etapa 1). Em seguida, a pressão do sistema é diminuída abaixo da pressão correspondente ao ponto triplo da água (0,01 °C e 0,612 kPa). Calor é fornecido para que ocorra a sublimação (Etapa 2), levando à conversão de gelo em vapor de água. Por fim, após todo o gelo ter sido sublimado, ocorre a dessorção (Etapa 3), em que se mantém a pressão e aumenta a temperatura. Durante o processo de liofilização, a força motriz é dada pelo gradiente de concentração de vapor de água entre a interface de sublimação e o condensador (KHANDAGALE; BHAIRAV; SAUDAGAR, 2016). A representação esquemática do processo de liofilização pode ser observada a partir da Figura 3.3, em que mostra cada etapa do processo, com suas respectivas condições operacionais.

Figura 3.2 – Esquema representativo do diagrama de fases da água para o processo de liofilização.



Fonte o autor.

Figura 3.3 - Esboço do processo de liofilização.



Fonte: o autor.

De acordo com Oikonomopoulou; Krokida; Karathanos (2011), no processo de liofilização, o material seco se destaca por possuir estrutura preservada (sem encolhimento) e altamente porosa, propriedades nutricionais e organolépticas conservadas, reações degradativas e desnaturação oxidativas reduzidas, além de apresentar melhor capacidade de reidratação.

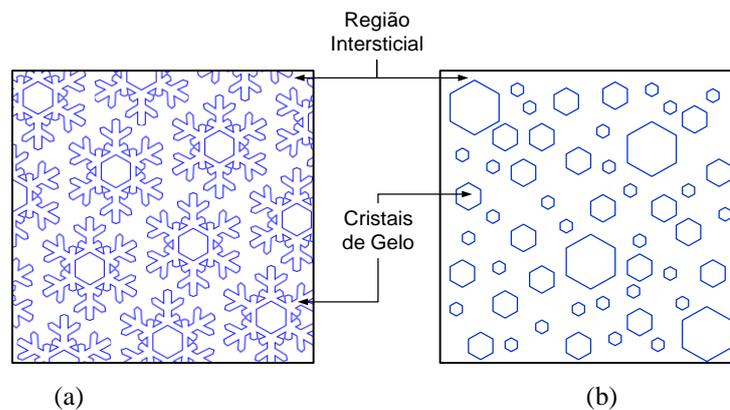
Apesar das inúmeras vantagens, o processo é dispendioso e requer longo tempo de secagem, devido ao alto consumo energético, envolvido no congelamento e aplicação do vácuo, e as baixas taxas de secagem. Consequentemente, os processos comerciais de liofilização geralmente não são robustos e nem eficientes. Portanto, a técnica tem sido tradicionalmente confinada à produtos de alto valor agregado ou àqueles sensíveis ao calor e/ou oxigênio (AHMED; RAHMAN, 2012).

A seguir serão descritos de forma detalhada os três estágios fundamentais ao processo de liofilização.

### 3.4.1 Etapa 1: congelamento

A primeira etapa do processo de liofilização é dada pelo congelamento, a qual tem como principal função separar o soluto do solvente. Em um sistema aquoso, a água formará cristais de gelo e os solutos serão confinados à região intersticial entre os cristais de gelo (Figura 3.4). A temperatura necessária para alcançar o congelamento completo do material dependerá da natureza do solvente e de outros constituintes que compõem o material a ser seco (JENNINGS, 1999).

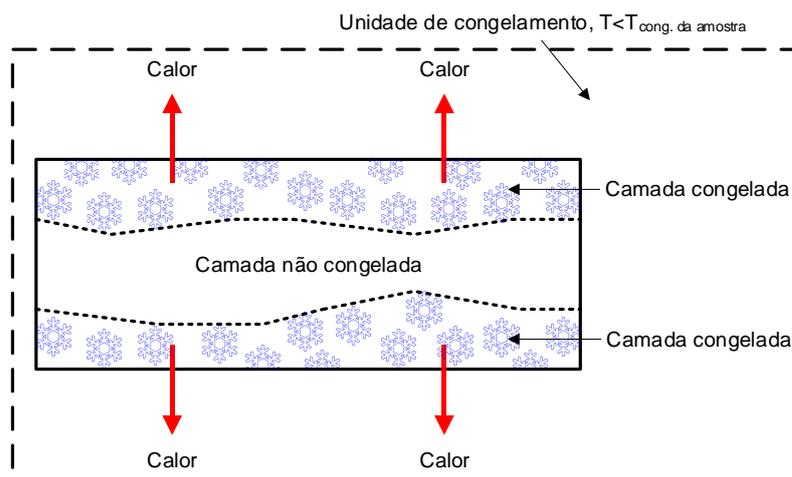
Figura 3.4 - Esboço de uma matriz congelada. a) Formação de gelo em uma matriz ideal (cristais de gelo formam canais por toda a matriz). b) Cristais de gelo imersos em um meio intersticial vítreo.



Fonte: adaptado de Jennings (1999, cap. 7).

Durante o congelamento, o calor é removido na superfície e na parte interna do material, respectivamente por meio da transferência de calor por convecção e condução (MARQUES, 2008). A remoção de calor gera uma camada congelada na superfície e a frente congelante se move do lado de fora para o centro térmico (Figura 3.5). A forma e a dinâmica da frente de congelamento dependem da forma geométrica do material (AHMED; RAHMAN, 2012).

Figura 3.5 - Diagrama esquemático de um processo de congelamento.

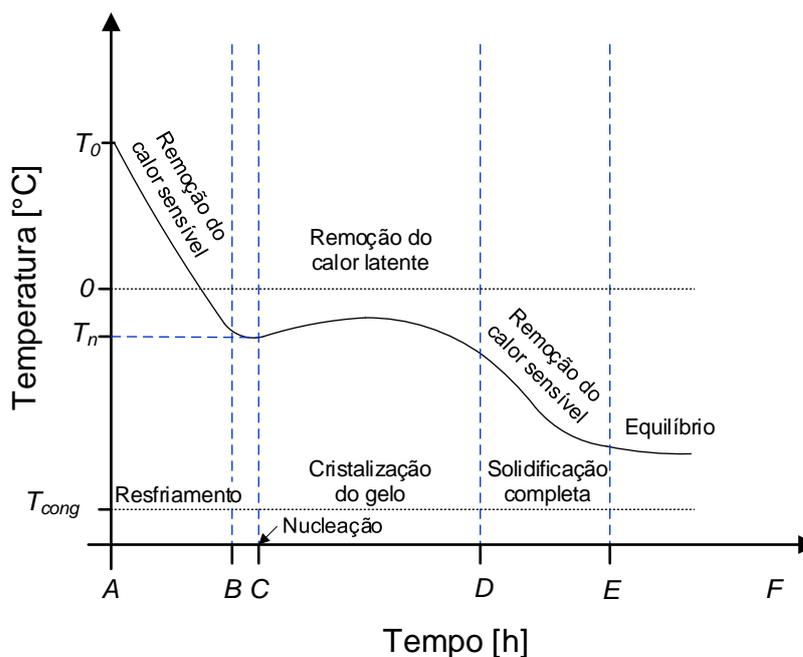


Fonte: o autor.

Para um congelamento eficiente, a temperatura do meio congelante deve ser abaixo de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois nessa temperatura ocorre, praticamente a inibição total do metabolismo celular nos tecidos (HUI, 2006). O ponto de congelamento do material, com exceção da água pura, é sempre menor que  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A presença de outros excipientes diminui a temperatura de congelamento devido ao arrefecimento da pressão de vapor de água (REDDY *et al.*, 2013).

O processo de congelamento é dividido em três estágios principais, os quais podem ser representados por meio de uma curva característica (Figura 3.6). Primeiramente ocorre uma seção de resfriamento (segmento AB), em que a temperatura do material é reduzida até a temperatura do ponto de congelamento (remoção do calor sensível do material). Em seguida tem-se um período de mudança de fase (segmento BD), em que ocorre a cristalização do gelo, e uma seção de solidificação (segmento DF), em que a temperatura do produto cai do ponto de congelamento em direção ao meio de congelamento, não sendo possível o crescimento adicional de cristais de gelo (AHMED; RAHMAN, 2012; ASSEGEHEGN *et al.*, 2019).

Figura 3.6 - Curva típica de temperatura em função do tempo para o processo de congelamento.



Fonte: o autor.

A curva característica de congelamento é determinada por meio do monitoramento da temperatura, no centro térmico de um alimento (ponto que esfria mais lentamente), à medida que o calor é removido. A seguir são descritos cada etapa da curva de congelamento:

- **segmento AB:** nesta etapa ocorre o resfriamento do material. A temperatura do material diminui até o início da nucleação do gelo (formação do primeiro cristal de gelo). Normalmente, quando o material é resfriado à pressão atmosférica, ele não congela espontaneamente em seu ponto de congelamento de equilíbrio (ASSEGEHEGN *et al.*, 2019; MACKENZIE, 1977). Deste modo, ocorre um super resfriamento em que a temperatura do material pode chegar até cerca de 15 °C abaixo do seu ponto de congelamento (LIU, 2006). O super resfriamento (Ponto B) é, portanto, definido como a capacidade de um sistema aquoso de reter seu estado líquido abaixo de seu ponto de congelamento de equilíbrio (ASSEGEHEGN *et al.*, 2019). A duração desse estágio, depende das características do material e da taxa na qual o calor sensível é removido;
- **segmento BC:** nesta etapa, enquanto os cristais de gelo começam a se formar e o calor latente da cristalização passa a ser liberado, a temperatura do centro térmico do material sobe rapidamente até o ponto de congelamento (FELLOWS, 2009; KASPER; FRIESS, 2011);

- segmento CD: seção de cristalização do gelo. No ponto de congelamento a temperatura permanece praticamente constante, visto que o calor latente é removido à medida que o gelo se forma. Apesar disso, a taxa de remoção de calor permanece na mesma proporção das etapas anteriores. O ponto de congelamento é gradualmente diminuído pelo aumento da concentração de soluto na parte não congelada. Deste modo, à medida que mais gelo é formado, a temperatura cai levemente (KASPER; FRIESS, 2011; NAKAGAWA *et al.*, 2007);
- segmento DE: ocorre a fase de têmpera, em que a temperatura do produto cai para a temperatura do meio congelante (calor sensível é removido do gelo, enquanto continua a cristalização da água e do soluto). O tempo total (C - E) necessário para o crescimento de cristais de gelo (definido como o platô de congelamento), depende da taxa de transferência de massa de água da fase líquida para os núcleos, e da taxa na qual o calor é removido. A formação de gelo e a concentração de soluto continuarão até que não seja mais possível ocorrer o congelamento da água (FELLOWS, 2009; SHIVKUMAR *et al.*, 2019);
- segmento EF: por fim, nesta etapa, a temperatura do produto entra em equilíbrio com a temperatura do meio congelante.

O congelamento é considerado a etapa mais importante para o processo de liofilização, visto que está diretamente relacionado à estabilidade, a morfologia e as propriedades físico-químicas do material. De acordo com Petzold; Aguilera (2009), a nucleação e o crescimento do gelo durante o congelamento, afetam o tamanho e a conectividade dos poros e a espessura da membrana. O estado congelado da água no produto mantém uma rigidez estrutural, consequentemente, evita o colapso e desenvolve uma estrutura altamente porosa.

As estruturas cristalinas geralmente definem as características do alimento. Um bom exemplo sobre o desempenho da morfologia dos cristais nas propriedades sensoriais dos alimentos é a diferença entre a textura do sorvete e do picolé. Parte da textura suave do sorvete é derivada de um grande número de pequenos cristais de gelo (tamanho  $<50 \mu\text{m}$ ), lisos e arredondados, os quais fluem um pelo outro com facilidade e não são percebidos pelo paladar. Já o picolé, possui cristais com bordas irregulares e superfícies ásperas, os quais fluem de maneira desigual à medida que o produto é cortado durante o consumo (MYERSON; ERDEMIR; LEE, 2019).

No processo de liofilização, a morfologia dos cristais de gelo determina indiretamente as taxas de transferência de calor e massa através da camada seca. Consequentemente, os parâmetros de congelamento exercem forte influência no tempo de duração das etapas de secagem primária e secundária (HOTTOT; VESSOT; ANDRIEU, 2004).

A resistência à transferência de massa do produto seco está inversamente relacionada ao tamanho dos cristais de gelo. Cristais de gelo pequenos e descontínuos deixam um pequeno raio de poro, o que dificulta significativamente o transporte de vapor de água. Por outro lado, grandes cristais de gelo deixam um grande raio de poro no produto seco, logo apresentam baixa resistência à transferência de massa (ASSEGEHEGN *et al.*, 2019).

Entretanto, se forem formados cristais de gelo dendrítico<sup>1</sup>, de tamanho apropriado, e for possível realizar a dispersão homogênea da solução congelada pré-eutética e pós-eutética, o produto pode secar mais rápido, visto que a taxa de transferência de massa de vapor de água na camada seca pode ser elevada (LIAPIS; PIKAL; BRUTTINI, 1996). O estado eutético é necessário para garantir a remoção da água apenas por sublimação e não por uma combinação de sublimação e evaporação (BARBOSA-CÁNOVAS; VEGA-MERCADO, 1996). A Figura 3.4 (página 50) mostra um esboço de uma matriz congelada, com dois tipos de formação de gelo: matriz ideal e cristais de gelo imersos em um meio intersticial vítreo.

Deste modo, para otimizar e controlar todo o ciclo de liofilização, deve-se ter um tamanho ideal de cristal de gelo. No entanto, a natureza aleatória da nucleação do gelo torna isso desafiador (KASPER; FRIESS, 2011). Nos últimos anos diversas pesquisas foram desenvolvidas para desencadear a nucleação do gelo durante o congelamento e consequentemente, otimizar as etapas de sublimação e dessorção (ASSEGEHEGN *et al.*, 2019; DIMITRELLOU; KANDYLIS; KOURKOUTAS, 2016; FANG *et al.*, 2020; HARNKARNSUJARIT *et al.*, 2016; ODDONE; BARRESI; PISANO, 2017; PAN *et al.*, 2019; SALAZAR; ALVAREZ; ORREGO, 2018; SRINIVASAN; RAJA, 2019).

De acordo com Hottot; Vessot; Andrieu (2004), o tamanho do cristal de gelo deve ser grande o suficiente para obter o menor tempo de secagem primária, no entanto no período de secagem secundária, deve ser pequeno para gerar uma grande área superficial específica da camada seca, consequentemente promover facilmente a dessorção da água descongelada da superfície dos poros da matriz amorfa.

---

<sup>1</sup> Cristal dendrítico é um tipo de cristal com aparência semelhante à de uma árvore, com ramificações que se repetem (JENNINGS, 1999, cap. 3).

A forma, o tamanho e a distribuição dos cristais de gelo formados no material, são determinados pela taxa de resfriamento (LIAPIS; PIKAL; BRUTTINI, 1996). De acordo com Mujumdar (2014, cap. 45), a taxa de resfriamento pode ser lenta ( $< 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), rápida (10 a  $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) ou *ultraswift* (cerca de  $10.000 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). O congelamento rápido produz pequenos cristais de gelo, devido ao super congelamento da água em temperaturas abaixo de  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já o processo de congelamento mais lento gera cristais de gelo maiores, provocados pela ruptura das membranas celulares, a qual pode ser influenciada pelo aumento da pressão osmótica ou desnaturação dos constituintes coloidais da célula (LI; ZHU; SUN, 2018; VAN DER SMAN, 2020).

Durante o congelamento de um material, seu estado térmico é descrito pelo perfil de temperatura interno (BECKMANN *et al.*, 1990). A curva de arrefecimento da temperatura pode ser representada por um único parâmetro chamado taxa de resfriamento ( $\theta$ ). Em um sistema macroscópico, geralmente é uma função complicada de tempo e espaço (BECKMANN *et al.*, 1990; HARTMANN *et al.*, 1991), conforme pode ser observado na Equação 3.1:

$$\theta = \partial T_{(x,t)} / \partial t, \quad (3.1)$$

em que:  $T_{(x,t)}$  é a temperatura da amostra em função do tempo ( $t$ ) e da posição ( $x$ ).

Entretanto, em grande parte das aplicações, torna-se impraticável registrar um histórico da temperatura em função do tempo e do espaço (HARTMANN *et al.*, 1991). Portanto, muitos autores adotam apenas uma média da variação da temperatura no centro térmico do material, conforme Equação 3.2 (MARQUES; FREIRE, 2005; PAN *et al.*, 2019):

$$\theta = (T_0 - T_f) / \Delta t, \quad (3.2)$$

sendo  $T_0$  e  $T_f$  respectivamente, a temperatura inicial ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e final de congelamento, [ $^\circ\text{C}$ ]; e  $\Delta t$  o tempo decorrido entre o início e o fim do congelamento, [min].

Nenhum valor único de taxa de resfriamento pode ser indicado para caracterizar o processo completo de congelamento do material (HARTMANN *et al.*, 1991). A curva obtida da temperatura *versus* o tempo de congelamento, geralmente é, altamente não-linear (Figura 3.6, página 52) devido à evolução do calor latente e à geometria específica da amostra (BECKMANN *et al.*, 1990). Portanto, torna-se necessário determinar a taxa de resfriamento da amostra em diferentes zonas da curva de congelamento, a fim de se obter um valor representativo para a taxa de resfriamento (CHEN; PAN, 1995; MERYMAN, 1966).

### 3.4.2 Etapa 2: secagem primária

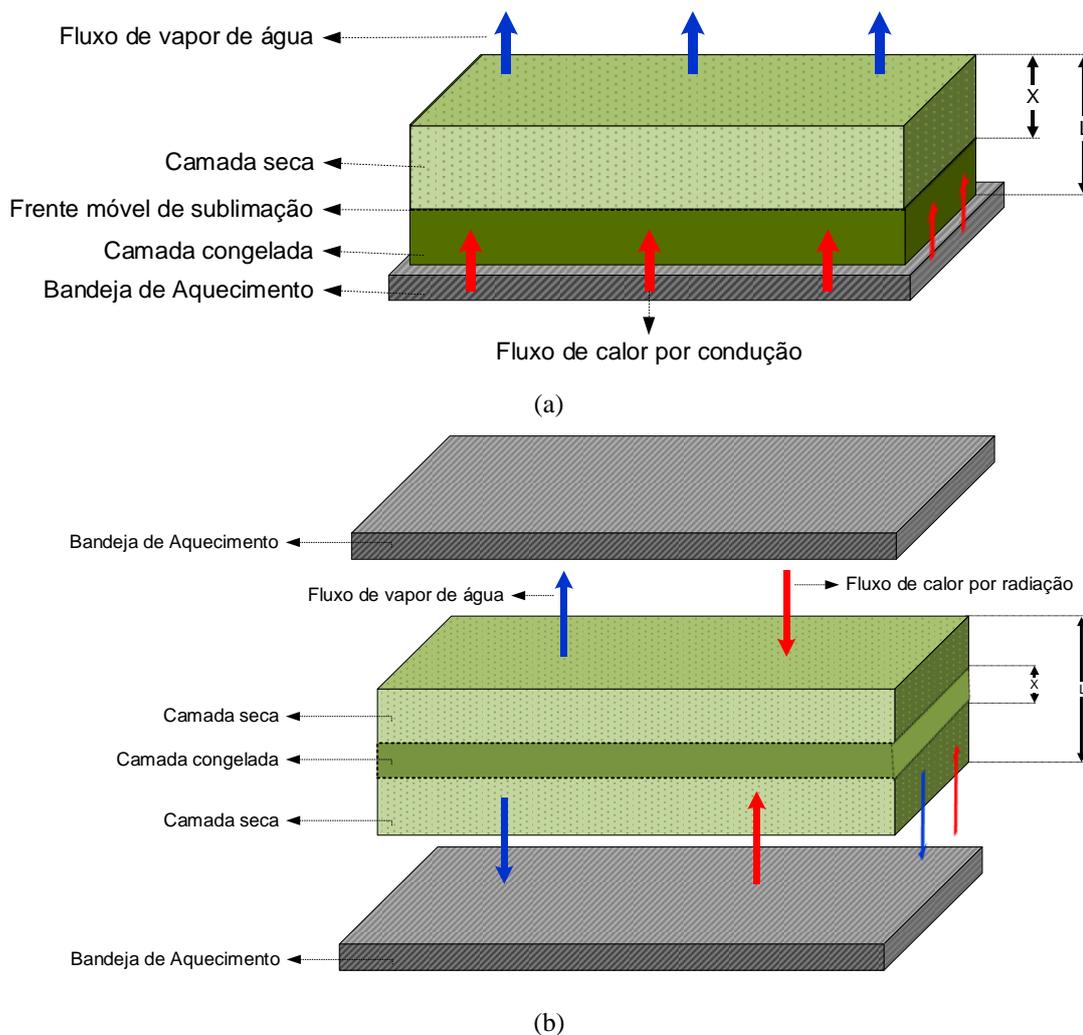
A secagem primária, ou sublimação, é um processo de transferência simultânea de calor e massa. Uma vez que o material esteja completamente congelado, com o intuito de remover os cristais de gelo, a pressão do sistema de liofilização (câmara de secagem e de condensação) é reduzida abaixo do ponto triplo do solvente congelado (DYER; SUNDERLAND, 1968). Em produtos alimentícios, a água geralmente se encontra em um estado combinado. Sendo assim, para manter o produto congelado, a temperatura da camada congelada ou a pressão absoluta são mantidas a valores iguais ou inferiores à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $0,267\text{ kPa}$ , respectivamente (MUJUMDAR, 2014, cap. 12).

Para que ocorra a passagem da água cristalizada diretamente do estado sólido para o estado gasoso (processo de sublimação do gelo), energia térmica deve ser fornecida ao material em quantidade equivalente ao calor de sublimação do gelo ( $2,84\text{ MJ kg}^{-1}$ ). A força motriz da sublimação é aplicada pelo gradiente de pressão de vapor de solvente entre a interface de sublimação (limite entre a camada já desidratada e a congelada) e a superfície do condensador (MI *et al.*, 2019; MORAIS *et al.*, 2016). Se não houver calor fornecido ao produto por uma fonte térmica, a pressão do vapor da água na temperatura do produto atingirá o mesmo valor da pressão parcial do vapor de água na câmara de secagem. Portanto, o sistema alcançará o equilíbrio e não ocorrerá sublimação adicional da água do produto (MUJUMDAR, 2014, cap. 12).

Entretanto, a temperatura de aquecimento deve ser bem controlada para não acarretar o derretimento do gelo e o colapso estrutural do produto. Quando ocorre a fusão em algum ponto da matriz congelada, o solvente passa a ser removido por evaporação (MILLMAN; LIAPIS; MARCHELLO, 1984). Por conseguinte, haverá perdas de propriedades e estabilidade estrutural da amostra, encolhimento do produto e/ou secagem incompleta (GOSHIMA; DO; NAKAGAWA, 2016). O colapso, causa a selagem dos capilares o que, por sua vez, leva à redução da desidratação e o inchaço do produto (LEVI; KAREL, 1995).

A energia térmica pode ser fornecida ao material pelos mecanismos de condução, radiação e/ou convecção. A transferência de calor por meio da convecção não é um mecanismo significativo, visto que o processo de liofilização ocorre em um sistema evacuado, portanto é negligenciada (NAIL *et al.*, 2002). A Figura 3.7 mostra um esquema da transferência de calor e de massa durante a liofilização, pelos processos de aquecimento por condução e radiação.

Figura 3.7 - Esquema de transferência de calor e massa durante a liofilização. Transferência de calor por: a) condução; b) radiação;



Fonte: o autor.

Assim que a amostra congelada é exposta ao vácuo, os cristais de gelo na superfície da amostra absorvem primeiro o calor e sublimam (MI *et al.*, 2019). Por conseguinte, uma interface de sublimação recua gradualmente, e permanece uma camada porosa do material (WANG; CHEN; CHEN, 2012). O vapor de gelo começa a se mover, por difusão e fluxo convectivo, através do leito poroso em direção a câmara de condensação (KOCHS *et al.*, 1991, 1993).

No início da secagem primária, o processo é limitado pela transferência de calor, visto que o material apresenta uma ínfima camada seca, portanto é necessário um fluxo significativo de calor para elevar a taxa de sublimação ao máximo (WANG; CHEN; CHEN, 2012). À medida que a frente de sublimação avança, nota-se um aumento na espessura da camada seca, consequentemente o processo passa a ser controlado pela transferência de massa, pois o fluxo

de calor necessário é facilmente mantido para a taxa de sublimação decrescente (PIKAL *et al.*, 1983; WANG; CHEN; CHEN, 2012).

A transferência de calor da fonte de aquecimento para a interface móvel limita a taxa de secagem. Da mesma forma, a difusão do vapor de água na camada parcialmente seca é um dos principais fatores que afetam a taxa de transferência de massa. O equilíbrio entre a taxa de transferência de calor para o produto e a taxa de transferência de massa do vapor de água, só é possível ser alcançado com um controle do perfil de temperatura *versus* o tempo, sem exceder a temperatura máxima permitida (NEMA; LUDWIG, 2010, cap. 15; WANG; CHEN; CHEN, 2012).

O estágio de sublimação é uma etapa complexa do processo e, normalmente consome a maior fração do tempo do ciclo de liofilização (TANG; PIKAL, 2004). O monitoramento do perfil de temperatura *versus* o tempo é de suma importância para a obtenção de informações mais precisas durante este estágio, e conseqüentemente poder realizar a otimização do mesmo (MARQUES, 2008).

De forma geral, a secagem primária é caracterizada por uma frente de sublimação visível que recua de cima para baixo da camada congelada. A temperatura do produto geralmente aumenta lentamente durante esta etapa, uma vez que o calor cedido pela fonte fornece o calor da sublimação do gelo. O final da secagem primária é marcado pela extinção da camada congelada, ou seja, quando não existir mais interface de sublimação.

### 3.4.3 Etapa 3: Secagem Secundária

A secagem secundária, também conhecida como dessorção, tem início (localmente) durante a etapa de sublimação com o recuo da interface móvel e a formação da região porosa (SADIKOGLU; LIAPIS, 1997). Porém, durante a etapa de secagem primária, a taxa de dessorção é consideravelmente baixa devido à temperatura reduzida do processo. Portanto, é necessário elevar a temperatura do material a um valor próximo a temperatura de aquecimento, para que o vapor dessorvido seja transportado através dos poros do material que está sendo seco (SADIKOGLU; LIAPIS, 1997) e, conseqüentemente ocorra a redução da umidade do produto a um nível aceitável (ASSEGEHEGN *et al.*, 2020).

Ao final da etapa de sublimação, o produto pode apresentar uma quantidade significativa de solvente residual relacionado ao solvente não congelado. Este solvente descongelado é adsorvido na fase sólida altamente concentrada de uma formulação amorfa ou, em uma ocorrência rara, também pode ser adsorvido na superfície do produto cristalino ou, estar na forma de água hidratada em um hidrato cristalino (PIKAL *et al.*, 1990). Portanto, a última etapa do processo de liofilização, consiste na remoção da água que está fortemente ligada por fenômenos de adsorção à camada seca do material.

A água residual corresponde a uma pequena porção quando comparada a água livre, a qual pode representar até 20 % do solvente total (ASSEGEHEGN *et al.*, 2020). Contudo, devido às fortes ligações com as moléculas constituintes do produto, a velocidade de remoção da água ligada é menor do que a da água livre. Por conseguinte, o tempo para que ocorra a etapa de secagem secundária pode se equivaler, ou até mesmo ser superior, ao tempo destinado a secagem primária. De acordo com Pikal; Shah (1990), durante o processo de dessorção, a taxa de transferência de massa é limitada pela difusão do solvente adsorvido e pela evaporação do solvente da superfície do produto.

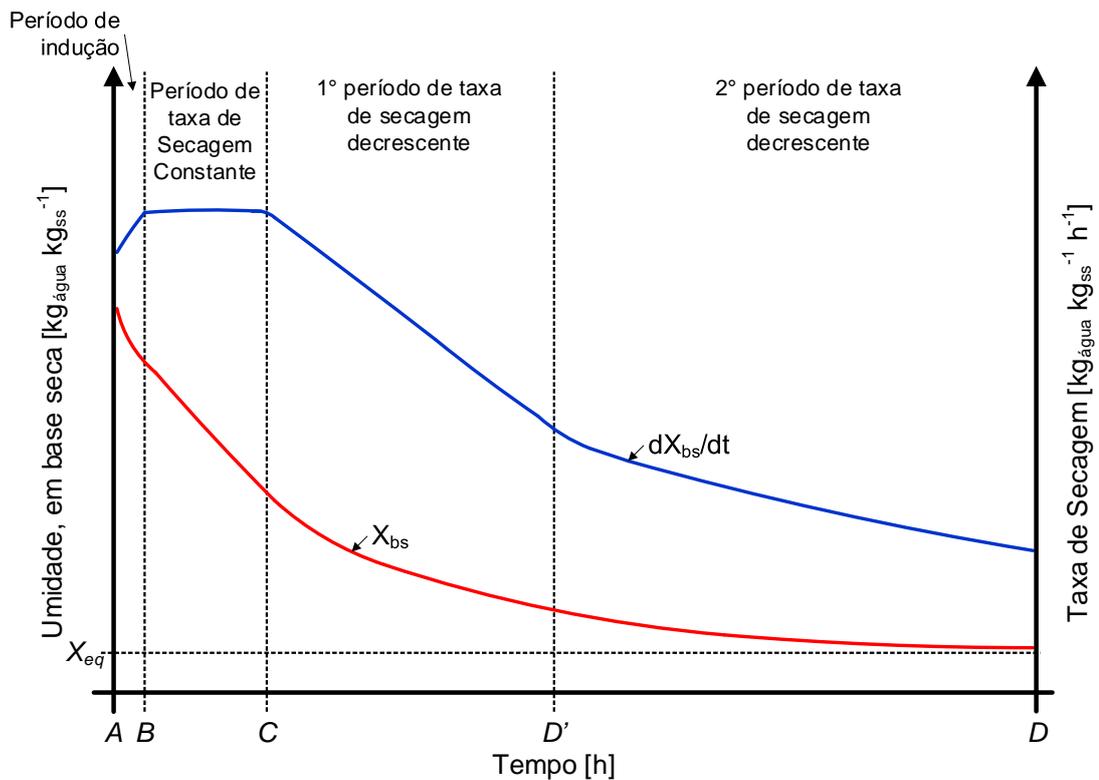
Após a secagem secundária, o material seco apresenta baixa umidade, normalmente em torno de 3 % para alimentos e até 1 % para materiais bioquímicos e farmacêuticos (MARQUES, 2008). A umidade reduzida permite garantir a estabilidade e qualidade do produto a longo prazo em temperatura ambiente (VELARDI; BARRESI, 2008). Além disso, o produto apresenta estrutura altamente porosa, o que facilita seu processo de reconstituição, com uma elevada taxa de reidratação (LAND, 2011, cap. 11).

### 3.5 CINÉTICA DE SECAGEM

O estudo da cinética de secagem é de fundamental importância para o projeto do secador, simulação, otimização e melhoria da qualidade do produto. Além disso, a determinação da cinética de secagem é indispensável na predição das equações de taxa de secagem e, é frequentemente usada para descrever os mecanismos macro e microscópicos de transferência simultânea de calor e massa, durante o processo de desidratação (GIRI; PRASAD, 2007).

As condições de secagem, o tipo de secador e as características do material a ser seco influenciam na cinética de secagem (ONWUDE *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2018). Portanto, os modelos cinéticos são significativos na decisão das condições ideais do processo. A curva de cinética de secagem de um material, pode ser dividida em dois ou mais períodos distintos, conforme pode ser observado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Curva típica de secagem, com períodos de taxa de secagem constante e decrescente.



Fonte: o autor.

Inicialmente ocorre um período de indução (segmento AB), em que o material entra em equilíbrio com o meio de secagem. A duração deste período é insignificante em relação ao tempo total do processo. Em seguida, ocorre o primeiro estágio, propriamente dito, da curva cinética (segmento BC). A quantidade de água disponível no material é alta, logo a secagem ocorre a taxa constante. Esse período é totalmente controlado pelas taxas de transferência externa de calor e massa, uma vez que um filme de água livre está sempre disponível na superfície. Vale ressaltar que em muitos alimentos e produtos agrícolas é difícil identificar a existência deste período, pois as condições operacionais de secagem são tais que as resistências de transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto (RATTI, 2009).

Por fim, são observados um ou mais períodos de taxa de secagem decrescente (segmento CD), em que a migração interna de umidade é o fator limitante do processo. A redução da taxa de secagem é dada pelo abaixamento da pressão parcial de vapor de água na superfície. No final deste período de taxa de secagem decrescente, o produto entra em equilíbrio com o ambiente de secagem e a velocidade passa a ser nula (ERBAY; ICIER, 2010). O ponto de transição entre os períodos de taxa de secagem constante e decrescente, é identificado como sendo a umidade crítica, ou o ponto de inflexão, visto que depende inclusive das condições operacionais de secagem.

A cinética de secagem pode ser descrita por diversos modelos, seja eles teóricos, empíricos ou semi-empíricos. Independente do modelo aplicado, busca-se determinar um modelo para representar a cinética de secagem que melhor se ajuste aos dados experimentais, e com isso obter as equações de taxa e prever o consumo de energia e a transferência de calor e massa do processo de secagem (ONWUDE *et al.*, 2016).

O modelo teórico leva em consideração apenas a resistência interna à transferência de umidade (PANCHARIYA; POPOVIC; SHARMA, 2002). Durante o processo de secagem de materiais biológicos, a difusão de líquido e vapor é um dos principais mecanismos de transferência de umidade que ocorre (SRIKIATDEN; ROBERTS, 2007). A teoria da difusão em substâncias isotrópicas, foi descrita pela segunda Lei de Fick, em que se baseia na hipótese de que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração. Deste modo, a partir da aplicação do balanço de massa em um elemento de volume infinitesimal, com encolhimento desprezível, obtém-se na forma tridimensional a Equação 3.3:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{eff} \nabla X), \quad (3.3)$$

em que:  $X$  é a umidade, em base seca, [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$ ];  $D_{eff}$  é a difusividade efetiva, [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]; e  $t$  é o tempo do processo de secagem, [s].

A solução da Equação 3.3 foi proposta por Crank (1975), para diferentes geometrias e condições iniciais e de contorno. A dependência da difusividade efetiva em relação a temperatura e umidade geralmente é descrita por uma equação do tipo Arrhenius (Equação 3.4):

$$D_{eff} = D_{eff,0} \exp(-E_a/RT), \quad (3.4)$$

em que:  $D_{eff,0}$  é um termo pré-exponencial da equação de Arrhenius, [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ];  $E_a$  é a energia de ativação que pode depender do tipo de sólido e da umidade, [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ];  $R$  é a constante universal dos gases, [ $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]; e  $T$  é a temperatura, [K].

A liofilização de frutas como, abóbora (CALISKAN; DIRIM, 2017) e kiwi (ERGÜN; ÇALIŞKAN; DIRIM, 2016; HUANG *et al.*, 2017), foi prevista com sucesso por meio da segunda Lei de Fick com a difusividade efetiva dependente da temperatura do tipo Arrhenius.

Os modelos empíricos e semi-empíricos consideram apenas a resistência externa à transferência de umidade (KRISHNA MURTHY; MANOHAR, 2012; PARTI, 1993). Geralmente, os modelos empíricos derivam de uma relação direta entre a umidade média e o tempo de secagem, e seus parâmetros não possuem significado físico (FORTES; OKOS, 1981). Portanto, de acordo com Keey (1972), embora estes modelos possam descrever a curva de secagem para as condições do experimento, eles não podem fornecer uma visão clara e precisa dos processos importantes que ocorrem durante a secagem.

Por outro lado, os modelos semi-empíricos, são derivados da simplificação de soluções da segunda lei de difusão de Fick, da lei de resfriamento de Newton aplicada à transferência de massa, ou da modificação de modelos simplificados e válidos dentro da faixa de temperatura, umidade relativa, velocidade do fluxo de ar e conteúdo de umidade para os quais foram desenvolvidos (ERBAY; ICIER, 2010; FORTES; OKOS, 1981; PANCHARIYA; POPOVIC; SHARMA, 2002).

A Tabela 3.2 mostra as equações empíricas e semi-empíricas mais utilizadas na literatura nos últimos anos, para descrever a cinética de secagem em processos de liofilização de frutas, como *Chokeberry* preto (TASKIN, 2020); tomate (LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2020); abóbora (BENSEDDIK *et al.*, 2019; CALISKAN; DIRIM, 2017); abacaxi (IZLI; IZLI; TASKIN, 2018); maracujá (SILVA *et al.*, 2016; SILVA; DUARTE; BARROZO, 2017); maçã (ANTAL; KEREKES, 2016); kiwi (ÇALIŞKAN; ERGÜN; DIRIM, 2015; ERGÜN; ÇALIŞKAN; DIRIM, 2016); abacate (SOUZA *et al.*, 2015); e açaí (BRANDÃO; PRADO; MARQUES, 2015).

A Equação 3.5, também conhecida como modelo de Newton, faz analogia à Lei de resfriamento de Newton. De acordo com Lewis (1921), durante a secagem de materiais higroscópicos porosos, a alteração da umidade do material no período de queda é proporcional à diferença instantânea entre a umidade e a umidade esperada quando a amostra entra em equilíbrio com o ar de secagem. Dessa forma, a fim de caracterizar o comportamento do processo, assume-se que a secagem ocorre em camada fina. As Equações 3.6 e 3.7 foram originadas por meio de modificações empíricas da equação de Lewis (OVERHULTS *et al.*, 1973; PAGE, 1949; WHITE *et al.*, 1981).

Tabela 3.2 - Equações empíricas e semi-empíricas para a representação da cinética de secagem.

Modelo	Equação		Referência
Lewis	$MR = \exp(-kt)$	(3.5)	Lewis (1921)
Page	$MR = \exp(-kt^n)$	(3.6)	Page (1949)
Page modificado	$MR = \exp(-(kt)^n)$	(3.7)	Overhults <i>et al.</i> (1973)
Henderson e Pabis	$MR = a \exp(-kt)$	(3.8)	Chhinnan (1984)
Dois termos	$MR = a \exp(-k_1t) + b \exp(-k_2t)$	(3.9)	Henderson (1974)
Aproximação da difusão	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-bkt)$	(3.10)	Sharaf-Eldeen; Blaisdell; Hamdy (1980)
Logarítmica	$MR = a \exp(-kt) + c$	(3.11)	Yagcioglu; Degirmencioglu; Cagatay (1999)
Midili	$MR = a \exp(-kt^n) + bt$	(3.12)	Midilli; Kucuk; Yapar (2002)
Thompson	$MR = \exp [(-a - (a^2 + 4bt)^{0,5})/(2b)]$	(3.13)	Thompson; Peart; Foster (1968)
Wang e Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	(3.14)	Wang <i>et al.</i> (2007)

Várias aproximações e variações ao modelo da difusão da segunda lei de Fick foram desenvolvidas (CHHINNAN, 1984) A aproximação mais simples, é o modelo de Henderson e Pabis, também identificado como modelo de Brooker, (Equação 3.8), o qual utiliza apenas um termo da série infinita. As Equações 3.9 e 3.10 são variações da equação de difusão, truncadas no segundo termo, e as Equações 3.11 e 3.12, são variações do modelo de Henderson e Pabis. Por fim, as Equações 3.13 e 3.14 são representações de modelos empíricos.

### 3.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO

A relação entre a umidade de equilíbrio e a atividade de água, para uma determinada temperatura e pressão, é conhecida como isotermas de sorção de vapor de água (BERK, 2013). As isotermas são uma representação gráfica do equilíbrio termodinâmico, e estas descrevem como as moléculas de água são adsorvidas por um material específico devido ao ganho (adsorção) ou perda (dessorção) de umidade (CABALLERO-CERÓN *et al.*, 2015).

Conhecer o estado de equilíbrio termodinâmico entre o ar circundante e o sólido pode ser útil em vários processos alimentares, como desidratação e/ou reidratação, assim como para qualquer situação semelhante de transferência de massa (MUJUMDAR, 2014, cap. 4). Além disso, as isotermas auxiliam na escolha da embalagem, estimativa do tempo de prateleira dos

alimentos e na previsão de alterações microbiológicas, físicas e químicas que podem ocorrer durante o armazenamento (STĘPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020).

Além dessas aplicações práticas, os parâmetros termodinâmicos, como diferencial de energia livre (Equação 3.15), entalpia (Equação 3.16) e entropia (Equação 3.17), podem ser estimados a partir das isotermas de sorção, com base na equação de *Clausius-Clapeyron* para calor de vaporização (KUMAGAI *et al.*, 1994; VERTUCCI; LEOPOLD, 1984). Essas informações são úteis no entendimento da ligação físico-química da água quando o produto é submetido a diferentes temperaturas e condições de umidade relativa (ARSLAN-TONTUL, 2020; CHIRIFE; IGLESIAS, 1978; VIGANÓ *et al.*, 2012).

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln a_w, \quad (3.15)$$

$$\Delta H = (R \cdot T_{mín} \cdot T_{máx}) / (T_{máx} - T_{mín}) \cdot \ln(a_{w,mín} / a_{w,máx}), \quad (3.16)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T, \quad (3.17)$$

em que:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são, respectivamente, o diferencial de energia livre, [ $\text{kJ kg}_{\text{água}}^{-1}$ ], de entalpia, [ $\text{kJ kg}_{\text{água}}^{-1}$ ] e de entropia, [ $\text{kJ kg}_{\text{água}}^{-1} \text{K}^{-1}$ ];  $a_w$  é a atividade de água, dada pela Equação 4.18;  $T$  é temperatura do material, [K];  $R$  é a constante dos gases ideais, [ $\text{kJ kg}_{\text{água}}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]; e, os subíndices *mín* e *máx* são, respectivamente, as condições mais baixa e mais alta de temperatura, em um determinado conteúdo de água.

$$\varphi = a_w = \frac{P_v(T_s, X_s)}{P_{v,sat}(T_s)} = f(T_s, X_s), \quad (3.18)$$

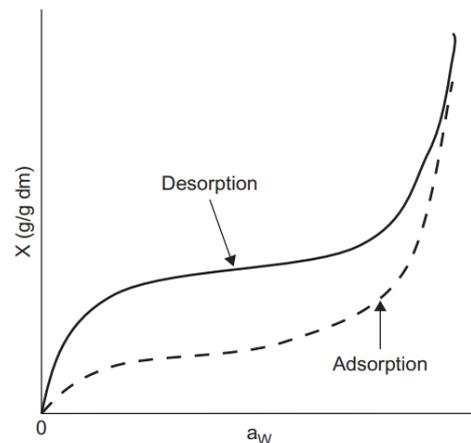
em que:  $\varphi$  é a umidade relativa, [-];  $P_v$  é a pressão de vapor, [Pa];  $P_{v,sat}$  pressão de vapor de saturação, [Pa];  $T_s$  é a temperatura do material, [K]; e,  $X_s$  é a umidade do material, em base seca, [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$ ].

A mudança de entalpia, pode fornecer uma medida das variações de energia que ocorrem na mistura de moléculas de água com um sorvente durante os processos de sorção. O nível de umidade no qual o calor da sorção se aproxima do calor da vaporização da água é frequentemente considerado como indicativo da quantidade de água ligada existente nos alimentos (PALOU; LÓPEZ-MALO; ARGAIZ, 1997). A entropia está associada aos arranjos espaciais que ocorrem na interface absorvente de água em um estado definido (MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005). Assim, alterações entrópicas podem caracterizar ou definir o grau de ordem ou aleatoriedade existente no sistema absorvente de água. A mudança de energia livre pode ser indicativa da afinidade do sorvente pela água e fornecer um critério para determinar se a absorção de água é um processo espontâneo ( $\Delta G$  negativo) ou não espontâneo

( $\Delta G$  positivo), com base no sinal dos valores de  $\Delta G$  (APOSTOLOPOULOS; GILBERT, 1990; VERTUCCI; LEOPOLD, 1984).

A quantidade de vapor de água que pode ser adsorvido por um material depende de vários fatores, como as condições do ar circundante (temperatura, pressão), estado dos componentes (cristalino, amorfo), processo de desidratação ou reidratação aplicado, composição química e estrutura do material (LEWICKI, 2000; MUJUMDAR, 2014, cap. 4; VEGA-GÁLVEZ *et al.*, 2009), sendo os dois últimos de maior importância (STĘPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020). Portanto, o formato da curva isotérmica é único para cada tipo de material. A Figura 3.9 mostra uma curva característica hipotética de isothermas de sorção para materiais biológicos.

Figura 3.9 - Curva característica de isoterma de sorção para materiais biológicos.



Fonte: Berk (2013).

Geralmente, para materiais biológicos as curvas de isothermas de sorção apresentam tendência assintótica quando a atividade de água se aproxima do valor unitário (CABALLERO-CERÓN *et al.*, 2015). Esse comportamento é classificado como isothermas sigmóides, tipo II. Entretanto, existem variações para materiais com propriedades higroscópicas distintas. O desvio observado entre a curva de desorção e adsorção é dado pelo fenômeno de histerese (BERK, 2013). Isso ocorre, pois o processo de adsorção/dessorção não é totalmente reversível (BENADO; RIZVI, 1985).

É comum representar as isothermas de sorção por modelos matemáticos baseados em critérios teóricos, empíricos e semi-empíricos (GOULA *et al.*, 2008; RAHMAN; PERERA; THEBAUD, 1998). A Tabela 3.3 mostra os modelos mais aplicados na literatura, para descrever as isothermas de sorção de frutas como, abacate (STĘPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020);

abóbora (AL-GHAMDI *et al.*, 2020); cacau (COLLAZOS-ESCOBAR *et al.*, 2020); tomate (LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2020); açaí (GARCÍA-TEJEDA; BARRERA-FIGUEROA, 2019); manga (FONGIN *et al.*, 2019); mirtilo (TAO *et al.*, 2018); Tamarindo (MUZAFFAR; KUMAR, 2016); borojó (RODRÍGUEZ-BERNAL *et al.*, 2015); e, mamão (UDOMKUN *et al.*, 2015).

Tabela 3.3 – Modelos matemáticos para a representação das isotermas de sorção.

Modelo	Equação	
Brunauer – Emmet - Tetter (BET) <sup>1</sup>	$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C_g \cdot a_w}{[(1 - a_w) \cdot (1 - a_w + C_g \cdot a_w)]}$	(3.19)
Guggenheim – Anderson - de Boer (GAB) <sup>2</sup>	$X_{eq} = X_m \cdot \frac{C_g \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C_g \cdot K \cdot a_w)]}$	(3.20)
Halsey <sup>3</sup>	$X_{eq} = \left[ -\frac{A}{\ln a_w} \right]^{1/B}$	(3.21)
Henderson <sup>4</sup>	$X_{eq} = \left[ \frac{\ln(1 - a_w)}{-A} \right]^{1/B}$	(3.22)
Iglesias-Chirife <sup>3</sup>	$X_{eq} = A + B \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)$	(3.23)
Smith <sup>3</sup>	$X_{eq} = A + B \cdot \ln(1 - a_w)$	(3.24)
Peleg <sup>2</sup>	$X_{eq} = A \cdot a_w^{n_1} + B \cdot a_w^{n_2}$	(3.25)
Oswin <sup>3</sup>	$X_{eq} = A \cdot \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$	(3.26)
Lewicki <sup>4</sup>	$X_{eq} = A \left[ \frac{1}{(1 - a_w)^B} - \frac{1}{(1 + a_w^D)} \right]$	(3.27)
Cheng-Pfost <sup>2</sup>	$X_{eq} = -\frac{1}{B} \cdot \ln \left( -\frac{\ln a_w}{A} \right)$	(3.28)

Fonte: <sup>1</sup>Brunauer; Emmett; Teller (1938); <sup>2</sup>Peleg (1993); <sup>3</sup>Chirife; Iglesias (1978); <sup>4</sup>Stępień; Witczak; Witczak (2020).

Os modelos mais aplicados em processos de secagem são o modelo de *Brunauer-Emmet-Tetter* (BET) e *Guggenheim-Anderson-de Boer* (GAB). O modelo de BET, considera a adsorção multicamada, enquanto que o modelo de GAB é uma redefinição da teoria de *Langmuir* e da extensão de BET com parâmetros que possuem significado físico (GABAS; MENEGALLI; TELIS-ROMERO, 2000; MAIA; ALBINI; FREIRE, 2016).

A umidade da monocamada ( $X_m$ ), é o parâmetro mais importante conectado às isotermas de sorção (TIMMERMANN, 2003), visto que é considerado como o valor ideal para garantir a estabilidade alimentar e mede o número de locais de absorção (AKSIL *et al.*, 2019; MALI *et*

*al.*, 2005). Para umidade abaixo de  $X_m$ , as taxas de reações deteriorativas são minimizadas, exceto pela oxidação de gorduras insaturadas (GOULA *et al.*, 2008).

Embora vários modelos matemáticos tenham sido propostos, a descrição dessas isotermas é considerada um dos problemas mais estudados, pois nem todas as equações fornecem resultados precisos em toda a faixa de atividade de água do material (FURMANIAK; TERZYK; GAUDEN, 2011; RODRÍGUEZ-BERNAL *et al.*, 2015), principalmente a partir do ajuste de modelos teóricos.

### 3.7 REIDRATAÇÃO

A reidratação é, em relação à secagem, o parâmetro de qualidade mais avaliado na literatura. De fato, nenhum produto seco pode ter boa qualidade se sua reidratabilidade for baixa (MEDA; RATTI, 2005). O processo é um fenômeno complexo, que envolve diferentes mecanismos de transporte, como difusão molecular, convecção, fluxo hidráulico e fluxo capilar (AGUILERA *et al.*, 2011), e visa a restauração das propriedades do produto *in natura* (LEE; FARID; NGUANG, 2006). Além disso, o sucesso do processo de reidratação é afetado por vários fatores, podendo ser intrínsecos, como pré-tratamento, método e processo de secagem, estrutura física, composição química; e extrínsecos, como características do meio de imersão, temperatura e condições hidrodinâmicas (GOULA; ADAMOPOULOS, 2009; MARABI; SAGUY, 2004).

Para materiais biológicos liofilizados, a taxa de reidratação é, geralmente, de quatro a seis vezes maior que os materiais secos ao ar, o que proporciona aos produtos liofilizados uma excelente opção para alimentos secos, prontos para o consumo. No processo de liofilização, o estado sólido da água proporcionado pela etapa inicial de congelamento, protege a estrutura primária e a forma dos produtos com redução mínima de volume. Consequentemente, mantém a estrutura e as células dos tecidos vegetais quase intactas, com um produto final altamente poroso. A distribuição e o tamanho dos poros têm um enorme impacto na transferência de massa durante a reidratação, o que logicamente torna os materiais liofilizados de rápida reidratação (MEDA; RATTI, 2005).

Assim como no processo de desidratação, o ajuste de modelos matemáticos para a reidratação é de grande importância, visto que auxiliam no *design* e otimização das operações de secagem e reidratação. Os modelos cinéticos descrevem como certas variáveis de processo afetam a transferência de água no material (MALDONADO; ARNAU; BERTUZZI, 2010). A Tabela 3.4 mostra as equações matemáticas mais frequentemente aplicadas para o ajuste de processo de reidratação de frutas como, abóbora (BENSEDDIK *et al.*, 2019; CALISKAN; DIRIM, 2017); tomate (LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2020); e rosa rubiginosa (OHACO *et al.*, 2015).

Tabela 3.4 –Equações empíricas frequentemente aplicadas para o ajuste de dados experimentais de cinética de reidratação.

Modelo	Equação	Referência
Peleg	$RR = \frac{1}{(X_e - X_0)} \times \frac{t}{(K_1 + K_2 t)}$ (3.29)	Peleg (1988)
Weibull	$RR = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\beta}\right)^\psi\right]$ (3.30)	Machado; Oliveira; Cunha (1999)
Exponencial	$RR = 1 - \exp(-k_r t^d)$ (3.31)	Krokida; Marinos-Kouris (2003)
Primeira ordem	$RR = 1 - \exp(-k_r t)$ (3.32)	Saguy; Marabi; Wallach (2005)

A Equação 3.29 foi proposta por Peleg (1988) para descrever curvas de sorção. A expressão é uma equação empírica, não-exponencial de dois parâmetros, e tem sido amplamente utilizada devido à sua simplicidade e por descrever de forma adequada a reidratação de vários alimentos (CUNNINGHAM *et al.*, 2007). A função de distribuição de *Weibull* (Equação 3.30), também faz parte das equações empíricas de grande aplicação. Basicamente, descreve o processo de reidratação como uma série de eventos probabilísticos (GOULA; ADAMOPOULOS, 2009). As Equações 3.29 a 3.32 são baseadas nas premissas de que a temperatura da água é constante durante a reidratação e o conteúdo inicial de água das amostras é uniforme (BENSEDDIK *et al.*, 2019).

A fim de estimar as características de reidratação de produtos desidratados, (LEWICKI, 1998a) propôs três índices de qualidade: capacidade de absorção de água, *WAC* (Equação 3.33), capacidade de retenção de massa seca, *DHC* (Equação 3.34) e capacidade de reidratação, *RA* (Equação 3.35):

$$WAC = \frac{m_r(100-s_r)-m_{dr}(100-s_{dr})}{m_o(100-s_o)-m_{dr}(100-s_{dr})}, \quad (3.33)$$

$$DHC = (m_r \cdot s_r)/(m_{dr} \cdot s_{dr}), \quad (3.34)$$

$$RA = WAC \times DHC, \quad (3.35)$$

em que:  $m$  é a massa, [g];  $s$  é o conteúdo de massa seca, [%  $\text{kg}_{\text{ss}} \text{kg}^{-1}$ ]; e os subscritos  $r$ ,  $d'$  e  $o$  se referem ao material reidratado, após a secagem e antes da secagem, respectivamente. Todos os índices de qualidade possuem validade para valores entre zero e um.

O índice  $WAC$  fornece informações sobre a capacidade de uma matriz absorver a água que substitui a água perdida durante a secagem. O índice  $DHC$  mede a capacidade do material de reter sólidos solúveis após a reidratação e fornece informações sobre os danos sofridos pelos tecidos e sua permeabilidade aos solutos. Finalmente, o índice  $RA$  mede a capacidade de um produto desidratado de se hidratar e mostra danos totais nos tecidos causados pela secagem e impregnação durante a reidratação (LEWICKI, 1998a; MALDONADO; ARNAU; BERTUZZI, 2010).

De forma geral, a reidratação não pode ser simplesmente tratada como o processo inverso da desidratação (LEWICKI, 1998b). O estudo da cinética de reidratação pode ser muito útil para aperfeiçoar este processo, sendo interessante não só conhecer a taxa de absorção de água, mas como será afetada pelas variáveis de processamento e prever o tempo de saturação em determinadas condições (MARTINS; PINTO, 2003; SANJUÁN *et al.*, 1999). Além disso, conforme destacado, prever os índices de qualidade da reidratação do produto é de grande importância.

## CAPÍTULO 4 MONITORAMENTO AUTOMATIZADO COLETA DE DADOS PARA UM PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO

Este capítulo apresenta a descrição do equipamento de liofilização com as adaptações realizadas para o controle da temperatura da bandeja de aquecimento e aquisição de dados automatizado. Posteriormente, serão mostrados os resultados referentes a verificação do sistema de medida de massa automatizado e reprodutibilidade dos dados. O sistema de controle e aquisição de dados foi avaliado para a desidratação da polpa de abacate.

### 4.1 INTRODUÇÃO

A determinação simultânea e contínua da massa e da temperatura da amostra durante o processo de liofilização é útil para identificar a transição da fase de sublimação (secagem primária) para dessorção (secagem secundária) (VALLAN, 2007). A detecção do ponto de transição pode otimizar o tempo de secagem, reduzir o gasto de energia e evitar um aumento prematuro da temperatura do fluido de transferência de calor, o que pode causar danos ao produto (PISANO, 2020).

Entretanto, verifica-se um déficit de trabalhos que utilizam sistemas de aquisição de dados automatizado, durante o processo de liofilização, para a medição simultânea de massa e temperatura da amostra, e pressão de vácuo. Como exemplo, tem-se a liofilização de uma solução de café (SAGARA; ICHIBA, 1994), a construção de protótipos para medir a massa *on-line*, com verificação por meio de corridas em branco e um leito fino de vidro, cujo os espaços vazios foram saturados com água destilada (ROVERO; GHIO; BARRESI, 2001), a liofilização de morangos (KIRRMACI; USTA; MENLIK, 2008), controle da etapa de secagem primária (BARRESI *et al.*, 2009), aplicação de modelos de rede neural artificial para a liofilização de maçãs (MENLIK; ÖZDEMIR; KIRMACI, 2010) e liofilização de bananas (TRIBUZI; LAURINDO, 2014). Os autores concluem que a escassez de trabalhos direcionadas ao tema é dada, principalmente, pela dificuldade em medir a massa sob o vácuo. Fissore; Pisano e Barresi, (2018), relataram sobre as limitações ao funcionamento de alguns sensores e os fatores que

podem afetar as medições, como os efeitos das flutuações do processo, vibrações, fluxos de gás e gradientes de temperatura.

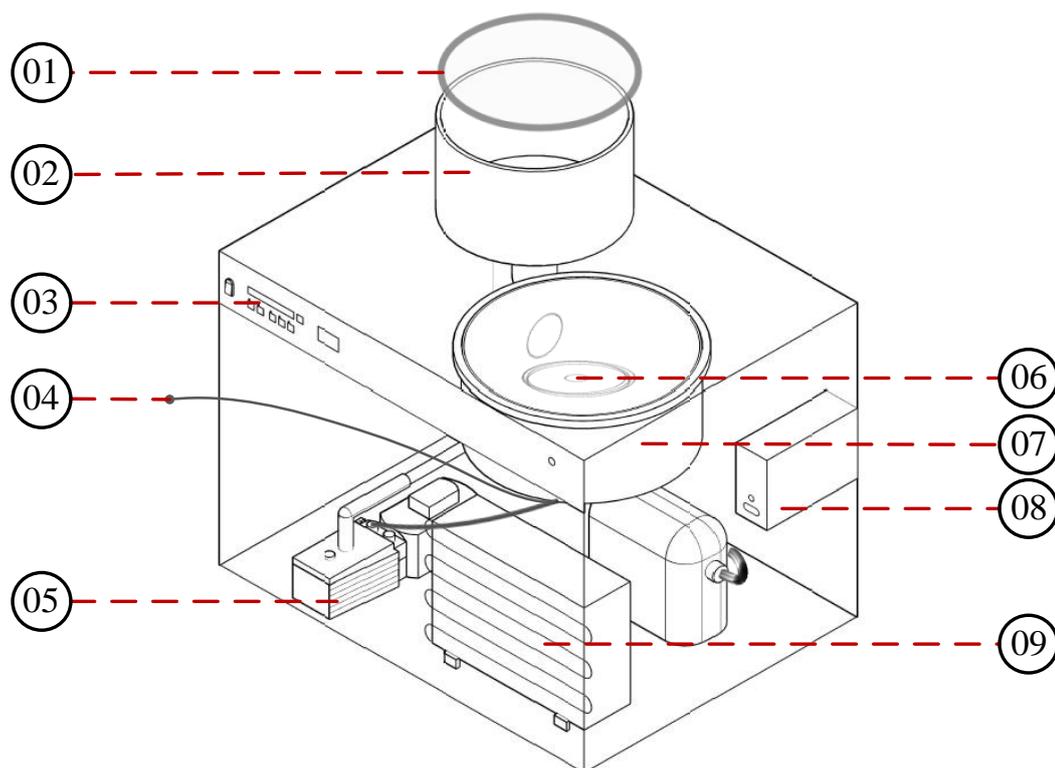
Diante do exposto, o objetivo desse capítulo foi adaptar um liofilizador em escala laboratorial, com um sistema de aquisição automatizado de dados, de baixo custo, de modo a se obter as curvas de cinética de secagem, a temperatura do material em função do tempo e a diferença de pressão entre a câmara de secagem e o ambiente. O sistema também foi adaptado para controlar diferentes temperaturas de aquecimento do material e determinar os índices de energia. O sistema foi avaliado para a secagem da polpa do abacate (*Persea americana*) com temperatura de aquecimento de 40 °C e também sem o controle do aquecimento. Ressalta-se que, dentre os trabalhos consultados, não foram encontrados estudos sobre a utilização de técnicas de medida automatizada para a liofilização de abacate. Além disso, o processo de secagem do fruto tem sido pouco estudado. Portanto, torna-se de utilidade prática operacional a determinação do comportamento da polpa do fruto durante o processo de liofilização.

## 4.2 APARATO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Descrição do equipamento de liofilização

O aparato experimental empregado na secagem foi um liofilizador em escala laboratorial Labconco<sup>®</sup> (modelo FreeZone, console 6L) esquematizado na Figura 4.1. O liofilizador utilizado é composto basicamente por painel de controle (03), câmara de condensação do vapor (07), sistema de vácuo (05) e câmara de secagem (02). O vácuo é produzido por uma bomba de vácuo JB Industries<sup>®</sup> (modelo: DV 142N 250 Platinum 5 CFM, 2 estágios, vácuo máximo de 2,0 µPa e vazão de 8,52 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>). O ambiente de secagem é composto por uma câmara cilíndrica (02) em acrílico com medidas internas de 220 x 270 mm (diâmetro x altura) e uma tampa em acrílico (01) com espessura de 20 mm e diâmetro de 230 mm. O acoplamento hermético da tampa foi feito com um anel de vedação de borracha.

Figura 4.1 - Desenho esquemático do sistema de liofilização.

**LEGENDA:**

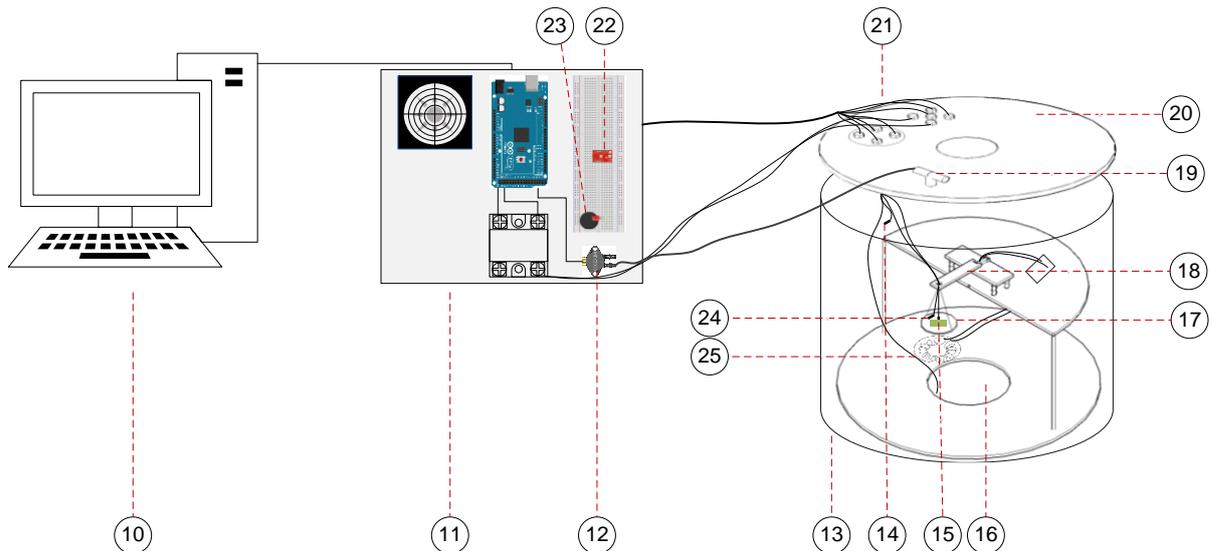
01. Tampa da câmara de secagem	06. Tubo de vácuo
02. Câmara de secagem	07. Câmara de condensação de vapor
03. Painel de controle	08. Gabinete elétrico
04. Mangueira de drenagem	09. Módulo de condensação
05. Bomba de vácuo	

Fonte: o autor.

#### 4.2.2 Instrumentação do equipamento de liofilização com sistema de medida de massa automatizado, aquecimento e sensores de temperatura e pressão

Para o monitoramento automatizado (sem a remoção da amostra) e com o intuito de diminuir o tempo do processo de liofilização, um dos objetivos desta tese, a câmara de secagem (02) e a tampa da câmara de secagem (01) foram modificadas com o acoplamento de um sistema de medida de massa, sistema de aquecimento e sensores de temperatura e pressão, conforme representado pela Figura 4.2.

Figura 4.2 - Adaptação do liofilizador para aquisição de dados automatizado e controle da temperatura de aquecimento.



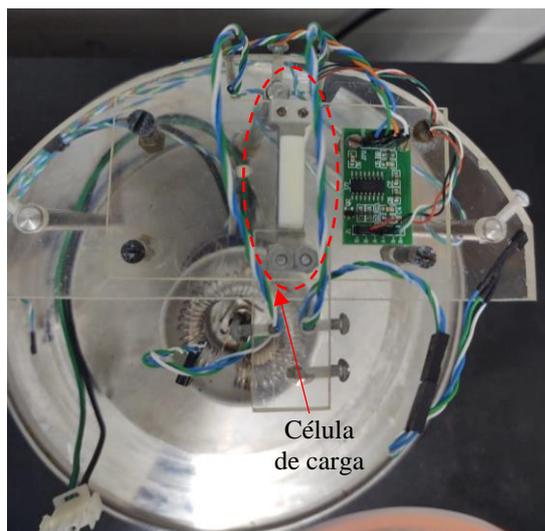
**LEGENDA:**

- |  |  |
|--|--|
| 10. Microcomputador                              | 18. Célula de carga  |
| 11. Sistema para aquisição de dados              | 19. Tee união para dreno e leitura do vácuo  |
| 12. Sensor de Pressão                            | 20. Tampa da Câmara de Secagem   |
| 13. Câmara de secagem modificada                 | 21. Conexões para os sensores de temperatura, célula de carga e resistência elétrica |
| 14. Sensor de temperatura do ambiente de secagem | 22. Sensor de umidade, pressão e temperatura ambiente                                |
| 15. Sensor de temperatura da amostra             | 23. Botão tátil, para tarar a balança  |
| 16. Conexão com a superfície de condensação      | 24. Sensor de temperatura para o controle da placa de aquecimento                    |
| 17. Bandeja porta amostra                        | 25. Resistência elétrica   |

Fonte: o autor.

A medida da massa foi feita por uma célula de carga (18) Zhipu<sup>®</sup> (modelo 200 g, faixa de temperatura operacional - 20 a + 60 °C) com carga máxima de 200 g e precisão de  $\pm 0,04$  g. Foi adicionado ao sistema um botão tátil (23) para tarar a balança antes de cada procedimento de liofilização. A célula de carga foi conectada a um suporte em acrílico acoplado a três hastes em aço inoxidável, por meio de quatro molas helicoidais. As molas foram inseridas com a finalidade de minimizar a influência vibracional do liofilizador nas medidas obtidas pela célula de carga. O suporte foi centralizado na câmara de secagem e uma bandeja porta amostras (17), feita em alumínio, foi pendurada na célula de carga. A Figura 4.3 mostra a célula de carga acoplada à câmara de secagem.

Figura 4.3 – Fotografia da célula de carga acoplada à câmara de secagem (vista superior).



Fonte: o autor.

A bandeja foi aquecida por radiação, por meio de uma resistência elétrica de 25 W (25) localizada abaixo dela, e sua temperatura foi medida por um sensor de temperatura Maxim Integrated® (modelo DS18B20, faixa operacional: - 55 a + 125 °C, precisão  $\pm 0,5$  °C) e controlada por um sistema de controle *on-off*. A distância entre a resistência e a bandeja foi de 50 mm. Conectou-se ao sistema outros três sensores de temperatura (modelo DS18B20), sendo um deles para medir a temperatura da amostra (15), e os demais para medir a temperatura da superfície do condensador e a temperatura da câmara de secagem (14). No condensador o sensor de temperatura utilizado foi uma versão a prova d'água, com tubo de proteção em aço inoxidável.

Acoplou-se a tampa da câmara de secagem (20) um *tee* união (19) com uma saída para a válvula agulha, para drenar o vácuo, e outra saída conectada, por meio de uma mangueira *poly-flux* de ¼", ao sensor de pressão (12) Freescale™ (modelo MPX5500DP, faixa operacional de 0 a 500 kPa diferencial, precisão  $\pm 2,5$  %) para medir a pressão interna da cuba. A conexão dos cabos da célula de carga, sensores de temperatura e resistência elétrica foram feitas com parafusos de aço inox através da tampa, selados com *o-ring*. Um sensor de pressão, temperatura e umidade (22) Bosch® (modelo BME280, precisão: umidade  $\pm 3$  %; temperatura  $\pm 0,5$  °C e pressão  $\pm 0,1$  kPa) foi utilizado para o monitoramento das condições ambientais fora da cuba durante o processo de liofilização.

A calibração de cada sensor foi realizada em triplicata. Os sensores de temperatura foram calibrados com um bloco calibrador Tchne® (modelo DB-35L). O sensor de pressão foi

calibrado com um diafragma Cole-Parmer<sup>®</sup>, Air Cadet<sup>®</sup> (*Vacuum/Pressure Station*, modelo 470-5942). Por fim, a célula de carga foi calibrada com diferentes pesos de calibração de 1 a 50 g. Os resultados obtidos, referentes às curvas de calibração, foram apresentados no APÊNDICE A.

Os dados dos sensores foram lidos por meio de uma plataforma Arduino<sup>®</sup> (modelo Arduino<sup>®</sup> Mega R3, ATmega 2560) e transmitidos a um computador (Processador Intel<sup>®</sup> Core™ i7-930, memória RAM de 4 GB) por meio de um cabo de dados USB A/B. A rotina de leitura e escrita de dados do sistema foi desenvolvida no *software* Arduino<sup>®</sup> IDE 1.8.5. A captação dos dados foi registrada, em tempo real, em uma planilha de cálculo MS-Excel da Microsoft<sup>®</sup>. A comunicação entre o microcontrolador e o *software* MS-Excel foi realizada pelo *add-in* Parallax Inc. (PLX – DAQ).

O sistema desenvolvido neste estudo, de controle e aquisição de dados automatizado para o processo de liofilização, propõe o uso de um microcontrolador em Arduino<sup>®</sup>, devido ao baixo custo quando comparado a produtos comerciais sofisticados, disponíveis ou propostos por trabalhos anteriores (KIRRMACI; USTA; MENLIK, 2008; ROTH; WINTER; LEE, 2001; ROVERO; GHIO; BARRESI, 2001). O custo da placa Arduino<sup>®</sup>, cotado no ano de 2021, foi de aproximadamente 40 dólares (ARDUINO, 2021). Além do baixo custo, o Arduino<sup>®</sup> é um hardware de código aberto, com fácil instalação, controle e operação, não requer um suporte técnico rebuscado e não possui a necessidade de uma fonte de alimentação dedicada (a alimentação pode ser feita por meio de um cabo USB conectado a um microcomputador) (GRASSINI *et al.*, 2018).

#### 4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIDA DE MASSA AUTOMATIZADO E DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES ENERGÉTICOS

Para realizar a verificação do sistema de medida de massa automatizado, foram realizadas curvas em branco antes e após os procedimentos de liofilização. Os ensaios foram efetuados, em duplicata, sem a adição de corpo de prova, com temperatura da bandeja de aquecimento em 40 °C e sem o controle de temperatura. A pressão absoluta do vácuo e a temperatura do condensador foram de aproximadamente  $0,22 \pm 0,01$  kPa e  $- 50,15 \pm 0,54$  °C, respectivamente.

O efeito da temperatura de aquecimento nas medidas obtidas pela célula de carga, foi avaliado para a liofilização da polpa do abacate, em forma de fatia de 25 x 25 x 15 mm (largura x comprimento x altura), com temperatura da placa de aquecimento de 40 °C e sem o controle da temperatura. A variação da massa foi determinada em intervalos médio de três segundos, pelo sistema de pesagem automática, até massa constante. A precisão do sistema foi verificada por meio da medida da massa da amostra, inicial (congelada) e final (após secagem), em balança analítica A&D® (modelo FR-200 MKII, precisão 0,0001 g).

Com o objetivo de determinar a eficácia do sistema de liofilização, com e sem controle de temperatura, foram calculados os valores de taxa de extração de umidade específica (SMER), consumo específico de energia (SEC) e taxa de extração de umidade (MER) conforme Equações 4.1 a 4.3, respectivamente (KOVACI; DIKMEN; ŞAHIN, 2020; TASKIN, 2020):

$$SMER = m_w/E_t, \quad (4.1)$$

$$SEC = 1/SMER, \quad (4.2)$$

$$MER = m_w/t_d, \quad (4.3)$$

em que:  $m_w$  é a quantidade de água removida durante a secagem, [kg];  $E_t$  é a energia total fornecida no processo de secagem, [kJ]; e  $t_d$  é o tempo de secagem, [h].

A quantidade de energia requerida pelo processo de liofilização (secagem primária e secundária) foi calculada com base em Huang *et al.* (2009) e Dincer; Rosen (2012) e esta inclui seis partes: energia requerida para sublimação e dessorção da água, energia requerida para elevar a temperatura do material, condensar o vapor, evacuar o sistema, e fornecer calor por condução (por meio da resistência) para aquecer a bandeja.

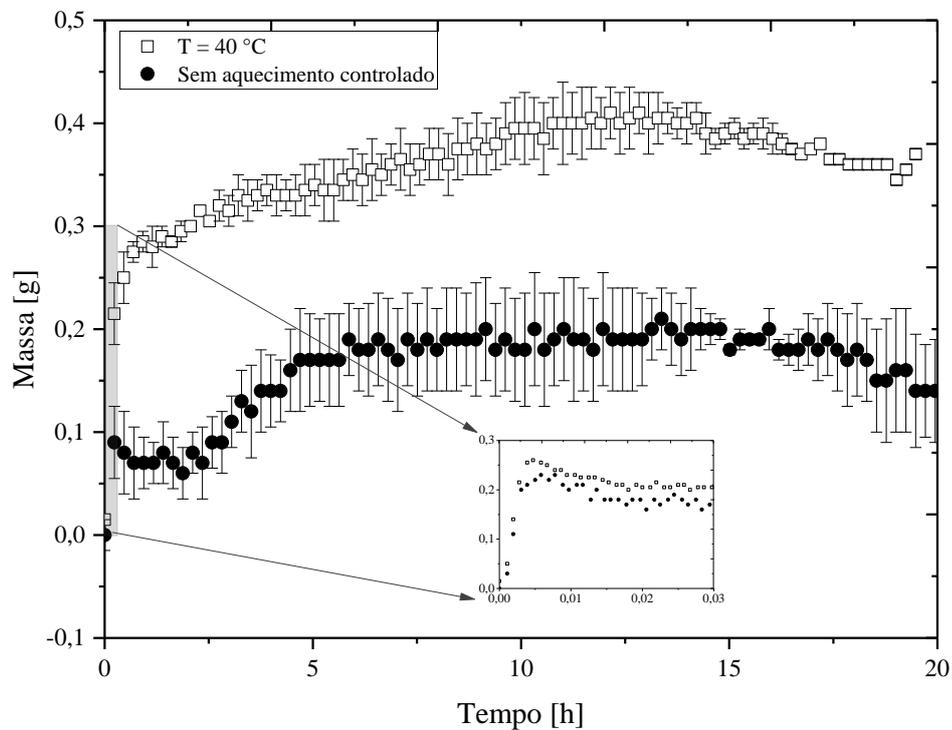
Os valores utilizados para os cálculos de energia foram baseados nos dados fornecidos pelo manual do equipamento e em dados experimentais obtidos para cada condição estudada. A entalpia foi determinada a partir das tabelas termodinâmicas (ÇENGEL; BOLES, 2014).

## 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.4.1 Avaliação do sistema de medida de massa automatizado

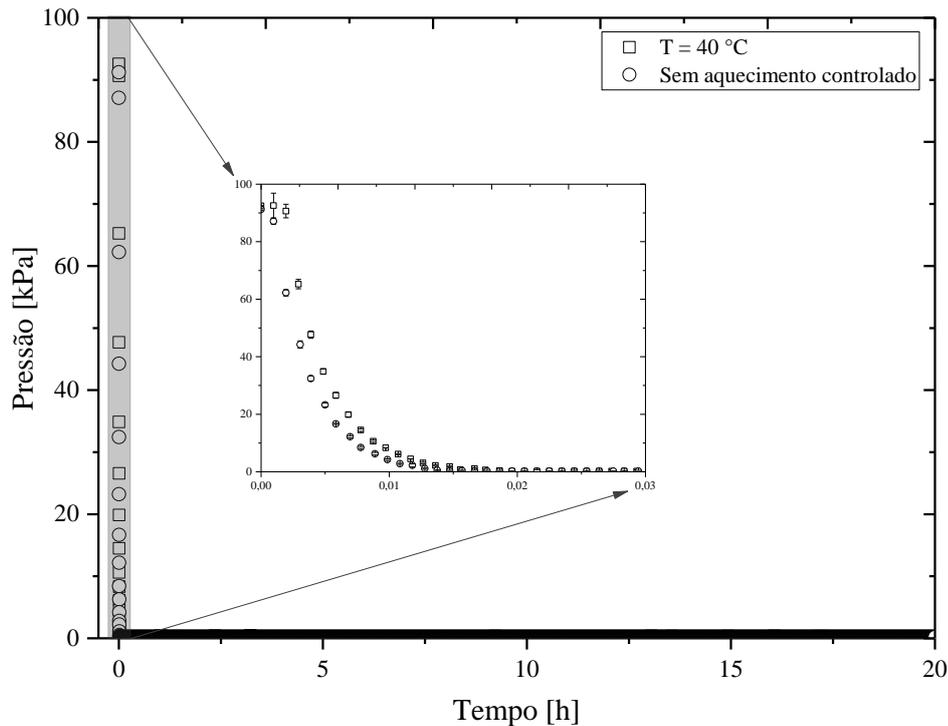
A Figura 4.4 apresenta os dados de massa em função do tempo para os testes em branco obtidos para ambas as condições analisadas. Ao realizar a evacuação do sistema, observou-se que a pressão da câmara de secagem entrou em equilíbrio em cerca de um minuto após o acionamento da bomba, conforme pode ser observado na Figura 4.5. Após o equilíbrio, a massa registrada foi cerca de 0,2 g. Essa alteração, conforme destacado por Tribuzi; Laurindo (2014), é provocada pelo fluxo de ar gerado na evacuação.

Figura 4.4 - Massa em função do tempo, teste em branco para a verificação do sistema de aquisição de dados automatizado.



Fonte: o autor.

Figura 4.5 - Pressão do sistema de liofilização em função do tempo de secagem.



Fonte: o autor.

Durante o procedimento, a variação máxima da célula de carga foi de aproximadamente 0,2 g para ambos os processos. Para o ensaio sem controle do aquecimento a massa diminuiu ao atingir a pressão de equilíbrio e posteriormente voltou a se elevar até cerca de 0,2 g. Enquanto que, para o processo com controle do aquecimento, a massa aumentou em 0,2 g após atingir o equilíbrio do vácuo, o que totalizou uma variação de 0,4 g.

A diferença observada entre as curvas obtidas, com e sem o controle da temperatura de aquecimento, são justificadas pela influência da temperatura na célula de carga. Para o processo sem controle do aquecimento, apesar dos ensaios serem realizados em sala climatizada, a massa registrada entre as duplicatas apresentou maiores oscilações, pois foram influenciadas pela temperatura ambiente devido à transferência de calor por radiação (embora os testes tenham transcorrido em uma sala climatizada, sob incidência constante de luz artificial).

Os desvios significativos obtidos para a massa, entre as duplicatas, são justificados pelo princípio de funcionamento da célula de carga. As células de carga possuem extensômetros que, deformam conforme a carga é aplicada sobre a área de contato, e conseqüentemente ocorre um aumento na sua resistência (JOHNSON, 2013; SILVA *et al.*, 2019). De acordo com Hernandez

(2006) e Muller *et al.* (2010), alguns fatores, como a linearidade, histerese, repetibilidade e/ou fluência influenciam na variação ôhmica do extensômetro.

Os ruídos da rede elétrica também influenciam na capacidade da célula de carga retomar o mesmo valor, quando aplicado o mesmo peso (HERNANDEZ, 2006). Isto ocorre, pois, o módulo amplificador emite como resposta a diferença das tensões, de acordo com o ganho do amplificador. Além desses fatores, as vibrações provocadas pela bomba de vácuo e as oscilações no grau de vácuo possuem relevância na precisão da massa medida. Vale ressaltar que, apesar dessas desvantagens em relação à sensibilidade na medida da massa, as células de carga possuem como vantagens a ampla faixa operacional, a durabilidade e a facilidade na instalação e substituição, o que proporciona uma maior flexibilidade no sistema. Além disso, um aspecto importante a ser abordado é a possibilidade de aumento de escala, visto que existem disponíveis no mercado células de carga de alta capacidade, que podem ser operadas em paralelo (somando a capacidade de medição) e sua leitura pode ser realizada por microcontroladores de baixo custo, como os fabricados em Arduino<sup>®</sup>.

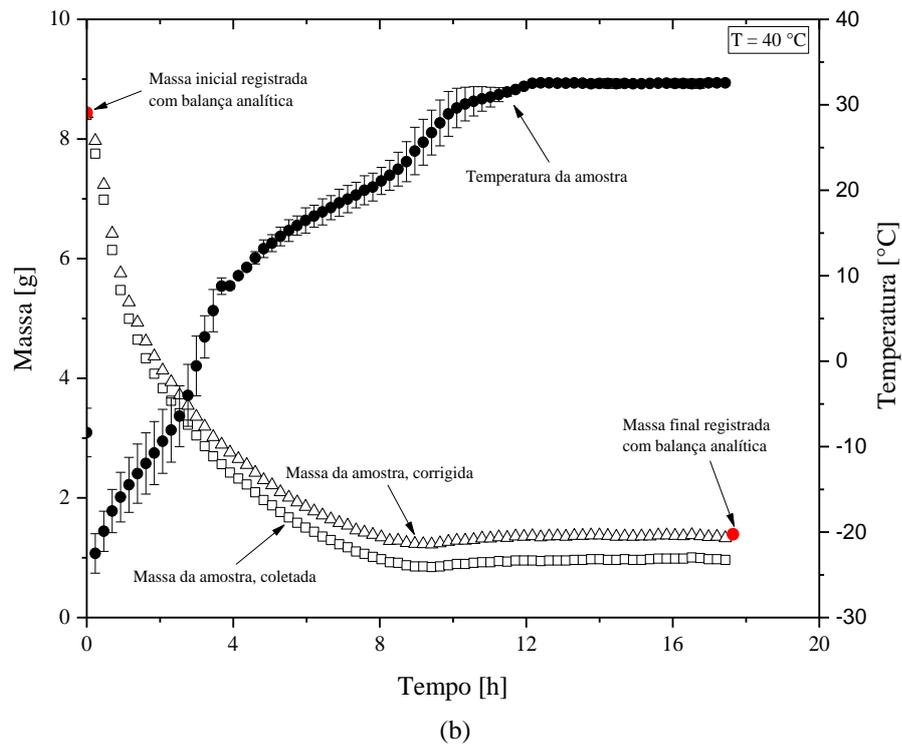
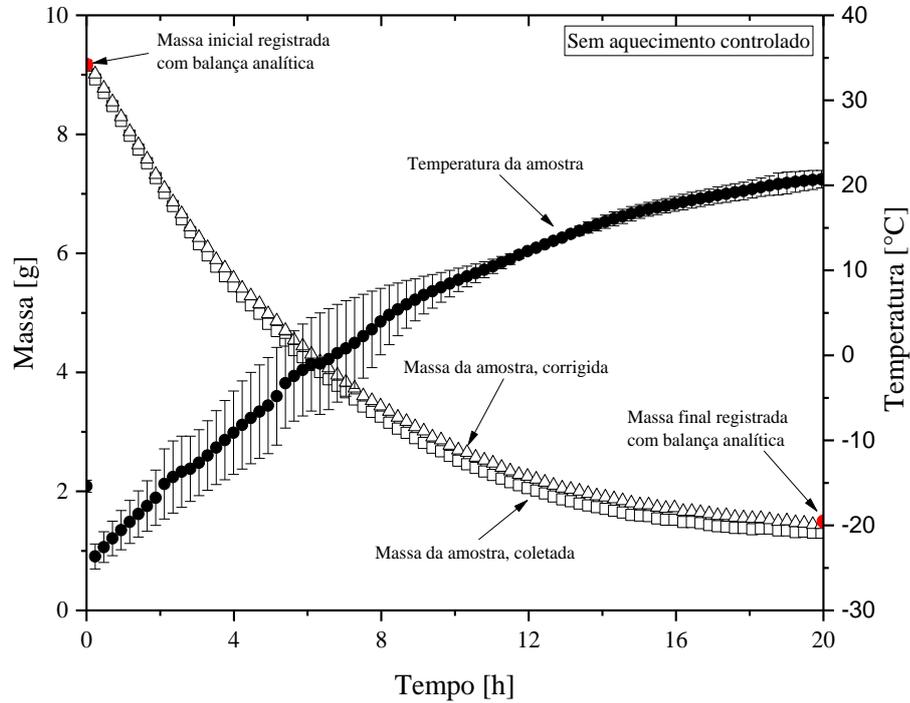
Conforme discutido anteriormente, os sistemas em Arduino possuem limitações que requerem cuidados durante o uso. Assim, foram realizadas adaptações para evitar vibrações externas e blindagens na rede elétrica, como o uso de nobreak, estabilizador e filtros de ruídos.

Diante das oscilações observadas, com o intuito de verificar a reprodutibilidade dos dados, realizou-se ensaios em dias alternados. O erro experimental médio apresentado entre as repetições das curvas em branco, com e sem controle da temperatura da bandeja de aquecimento, foram, respectivamente,  $\pm 0,02$  g e  $\pm 0,04$  g. Apesar do longo tempo operacional (20 h), a variação na medida da massa foi baixa, dentro da incerteza da medida ( $\pm 0,04$  g), o que indica boa reprodutibilidade e confiabilidade do sistema. Dessa forma, antes e após cada ensaio de desidratação da amostra, foram realizadas curvas em branco (em duplicata) nas respectivas condições operacionais, para corrigir a massa da polpa do abacate obtida durante os procedimentos de liofilização.

A fim de verificar o comportamento do sistema de aquisição de dados durante a desidratação, realizou-se a secagem da polpa do abacate com temperatura da bandeja de aquecimento em 40 °C e sem o controle de temperatura. Para a obtenção destes resultados as amostras em fatia foram congeladas sob temperatura de  $- 33,5 \pm 0,7$  °C, por um período de 120 min. A temperatura do ar, a pressão e a umidade relativa do ambiente foram monitoradas durante os testes de liofilização, com valores médios de  $23,71 \pm 0,46$  °C,  $91,99 \pm 0,10$  kPa e

$37,18 \pm 2,35 \%$ , respectivamente. Na Figura 4.6 estão os resultados da massa e temperatura da polpa do abacate em função do tempo de secagem.

Figura 4.6 – Massa e temperatura da amostra em função do tempo de secagem. Condição de secagem: (a) sem fornecimento controlado de calor; e (b) temperatura da placa de aquecimento em  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: o autor.

O erro experimental médio, entre as duplicatas, obtido para a temperatura da amostra, foi de  $\pm 1,40$  °C e  $\pm 2,28$  °C, para os ensaios com e sem controle da temperatura de aquecimento, respectivamente. Este desvio pode ser justificado, assim como no congelamento, devido aos materiais biológicos apresentarem variações na composição. Além disso, esse desvio pode estar relacionado a temperatura inicial da amostra congelada.

Como pode ser observado na Figura 4.6b, por meio do deslocamento entre as curvas de massa, a temperatura de aquecimento exerceu maior influência sobre a massa obtida com a célula de carga e registrada com o microcontrolador em Arduino<sup>®</sup>. Nota-se que o deslocamento é maior no período final da secagem, o qual é justificado devido à menor massa da amostra. Maiores massas adicionadas, diminuem os erros durante a coleta de dados (TRIBUZI; LAURINDO, 2014).

O valor da massa da polpa do abacate medido por meio da balança analítica (precisão de  $\pm 0,0001$  g), antes e após a inserção da amostra no liofilizador, apresentou desvio em relação a célula de carga de  $\pm 0,03$  g, em  $t_0$ , e  $\pm 0,41$  g, em  $t_f$ , (com fornecimento de calor controlado) e  $\pm 0,01$  g, em  $t_0$ , e  $\pm 0,19$  g, em  $t_f$ , (sem fornecimento de calor controlado). Contudo, os valores coletados foram passíveis de correção, por meio da curva em branco. Após a correção, o desvio entre a massa medida pela balança externa e interna, foram  $\pm 0,02$  g ( $t_0$ ) e  $\pm 0,03$  g ( $t_f$ ) (com fornecimento de calor controlado) e  $\pm 0,01$  g ( $t_0$ ) e  $\pm 0,04$  g ( $t_f$ ) (sem fornecimento de calor controlado), os quais se encontram dentro do erro da medida da célula de carga ( $\pm 0,04$  g). Esses resultados reforçam a confiabilidade e a boa precisão do sistema desenvolvido.

#### 4.4.2 Aspectos energéticos

A Tabela 4.1 mostra os tempos de secagem e os índices de energia para o processo de liofilização, com e sem controle da temperatura de aquecimento.

A taxa de extração de umidade específica indica a eficiência da energia usada em um processo de secagem. Os resultados mostraram que o processo com temperatura controlada apresentou índice SMER mais elevado, o que indica uma maior quantidade de água removida, consequentemente melhor eficiência térmica em relação ao processo sem controle de temperatura. O maior valor de consumo específico, para o processo sem controle de temperatura, também foi relatado por Liu *et al.* (2020) e este pode estar relacionado ao longo tempo operacional atrelado à baixa pressão da câmara de secagem e ao estado de baixa

temperatura da armadilha fria (*cold trap*), que resultam em alto consumo de energia por quilograma de água removida (CALISKAN; DIRIM, 2017; DUAN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020).

Tabela 4.1 - Índices de energia da polpa de abacate liofilizada.

	<b>T = 40 °C</b>	<b>Sem controle de temperatura</b>	<b>Purê de Arônia<sup>1</sup></b>	<b>Folhas de manjeriçãox<sup>2</sup></b>
Tempo de secagem [h]	12,13	19,48	3,00	8,00
Consumo de energia [kWh]	0,0398	0,0492	1,36	5,67
SMER [kg/kWh]	0,1943	0,1601	0,016	0,001
SEC [kWh/kg]	5,15	6,24	61,72	709,09
MER [kg/h]	6,37x10 <sup>-4</sup>	4,04x10 <sup>-4</sup>	72,5x10 <sup>-4</sup>	10x10 <sup>-4</sup>

Fonte: <sup>1</sup>Taskin (2020); <sup>2</sup>Altay; Hayaloglu; Dirim (2019).

Ao analisar o consumo de energia válido do sistema, observa-se que apesar do fornecimento controlado de calor, o processo liofilizado na temperatura de 40 °C apresentou menor energia necessária para operar. Isso se deve ao menor tempo operacional e ao equilíbrio entre as etapas de sublimação e dessorção. Em geral, conforme demonstrado na Tabela 4.1, o processo de liofilização abordado neste estudo, apresentou melhores índices de energia quando comparado a outros sistemas de liofilização consolidados, embora os tempos de secagem tenham sido maiores (ALTAY; HAYALOGLU; DIRIM, 2019; BAYSAL *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2018; KOVACI; DIKMEN; ŞAHIN, 2020; TASKIN, 2020). Esses resultados mostram que a metodologia de adaptação de um liofilizador apresentada neste capítulo permitiu desenvolver um sistema de baixo custo e consumo de energia, o que evidencia a novidade da metodologia.

#### 4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

A adaptação do liofilizador, com a instalação de um sistema de aquisição de dados automatizado, possibilitou a obtenção de parâmetros importantes relativos ao processo de liofilização, incluindo as mudanças temporais de massa e temperatura da amostra, o que torna o equipamento muito mais eficaz, principalmente para propósitos de pesquisa. As condições de secagem afetaram as medidas da célula de carga, contudo os erros foram minimizados com a

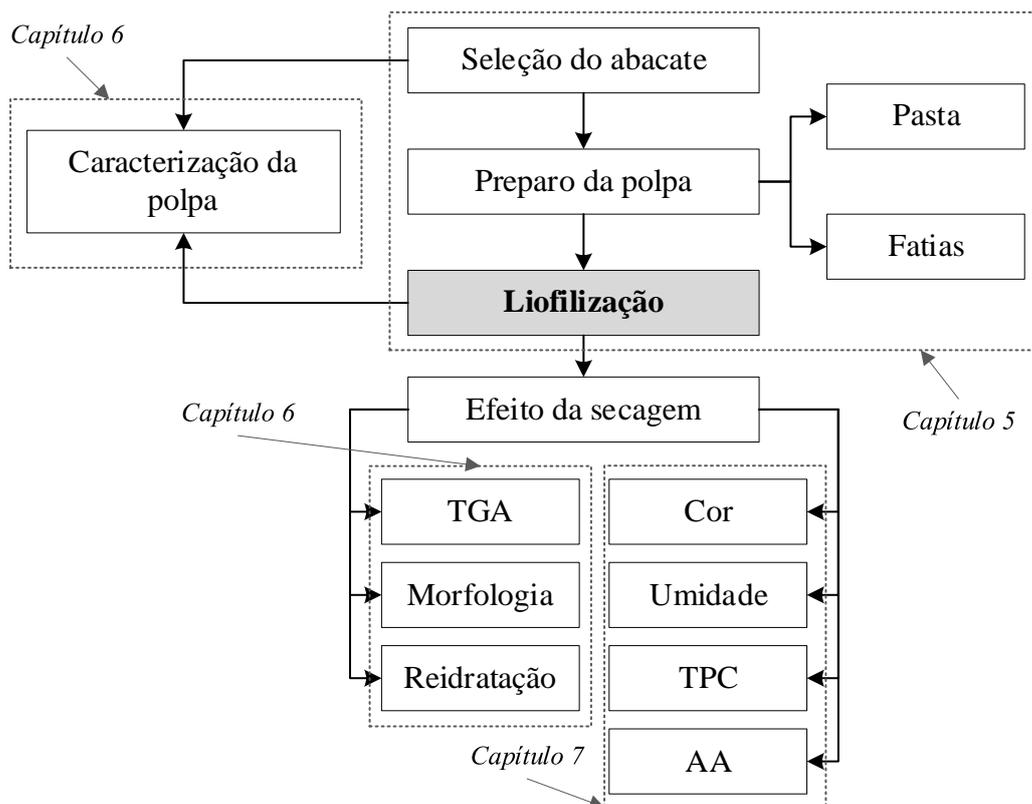
aquisição de curvas em branco. O fornecimento controlado de calor durante a liofilização acelerou o processo e diminuiu o consumo específico de energia do processo.

## CAPÍTULO 5 LIOFILIZAÇÃO DA POLPA DO ABACATE

A liofilização é considerada um método atrativo para reduzir reações de deterioração e atividade microbológicas, conseqüentemente, aumentar a vida útil do produto. Isto está relacionado ao congelamento da fração líquida seguido da sublimação do gelo. Porém, ao comparar com outras técnicas de secagem, é um processo dispendioso, devido à aplicação de baixa temperatura e pressão, além de requerer elevado tempo de operação. Neste capítulo serão apresentados e discutidos o processo de liofilização da polpa do abacate. Com os dados obtidos é possível prever a taxa de secagem do processo e avaliar a desidratação da polpa do abacate como fenômenos de transferência de calor e massa. Nos capítulos subsequentes será avaliada a influência das condições de secagem nos critérios de qualidade adotados.

A Figura 5.1 mostra um resumo da metodologia que foi adotada para a obtenção e caracterização da polpa do abacate desidratada.

Figura 5.1 - Fluxograma das etapas para a obtenção da polpa do abacate desidratada.



Fonte: o autor.

## 5.2 METODOLOGIA

### 5.2.1 Matéria-prima

Os abacates (*Persea americana*) foram adquiridos devido à alta perecibilidade, conforme a realização de cada experimento, em um mercado local na cidade de São Carlos, São Paulo, Brasil. Os frutos foram visualmente pré-selecionados, com base no tamanho uniforme, firmeza semelhante (ao toque) e livre de injúrias, defeitos e danos fúngicos. Em seguida os frutos foram padronizados em relação a massa e densidade do fruto inteiro, aos diâmetros longitudinal e transversal e a cor da casca.

A massa individual do fruto inteiro foi medida em balança analítica Marte® (Modelo AS5500, precisão 0,01 g). A densidade do fruto inteiro foi determinada pelo método de deslocamento de água, o qual se baseia no princípio de Arquimedes. Adicionou-se água destilada em um béquer, anotou-se a massa e a altura inicial de água. Em seguida, o fruto inteiro de abacate foi imerso no líquido e determinou-se a massa de líquido deslocado e a altura final. A altura do líquido foi medida por meio de um papel milimetrado (precisão 0,5 mm) acoplado ao béquer. O volume de água foi determinado a partir da massa e da densidade de água na determinada temperatura. A temperatura do líquido foi medida com o auxílio de um termopar de Cobre/Constantan, Cole-Parmer® (Type T Thermocouple Thermometer, precisão 0,1 °C). A partir da diferença de líquido deslocado e do raio do béquer, foi possível calcular, por meio da Equação 5.1, o volume de água deslocado, o qual é igual ao volume do fruto:

$$V_d = \pi \cdot r^2 \cdot (h_f - h_0), \quad (5.1)$$

em que:  $V_d$  é o volume de água deslocado [ $\text{cm}^3$ ];  $r$  é o raio do béquer, [cm]; e  $h_f$  e  $h_0$  são, respectivamente a altura de água inicial e final (após a inserção do fruto), [cm].

A partir do volume e da massa ( $m_{\text{fruto}}$ , [g]) do fruto, foi possível estimar sua densidade ( $\rho_{\text{fruto}}$ , [ $\text{g cm}^{-3}$ ]), a partir da Equação 5.2:

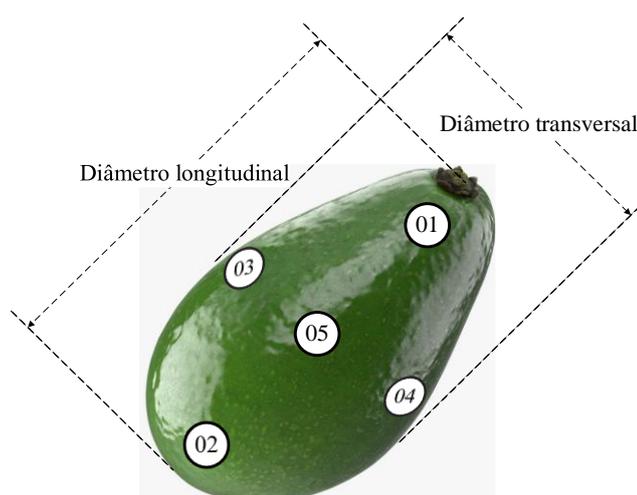
$$\rho_{\text{fruto}} = m_{\text{fruto}}/V_d. \quad (5.2)$$

O diâmetro transversal foi mensurado com o auxílio de um paquímetro digital de aço inox Caliper® (Modelo 150 mm; precisão de 0,01 mm). O diâmetro longitudinal, por limitações do paquímetro, foi medido com o auxílio de um papel milimetrado (precisão 0,5 mm).

A cor da casca do fruto foi medida em cinco pontos diferentes, por meio de ensaios colorimétricos em um espectrofotômetro Konica Minolta® (modelo CM-5). O sistema de leitura aplicado foi o CIELab, com luminosidade D65 e ângulo de observação de 10°. O equipamento forneceu os parâmetros colorimétricos de luminosidade ( $L^*$ ), componente vermelho-verde ( $a^*$ ) e componente amarelo-azul ( $b^*$ ).

A Figura 5.2 mostra um esquema para as medidas dos diâmetros e cor da fruta.

Figura 5.2 - Determinação dos diâmetros transversal e longitudinal do abacate.



Fonte: o autor.

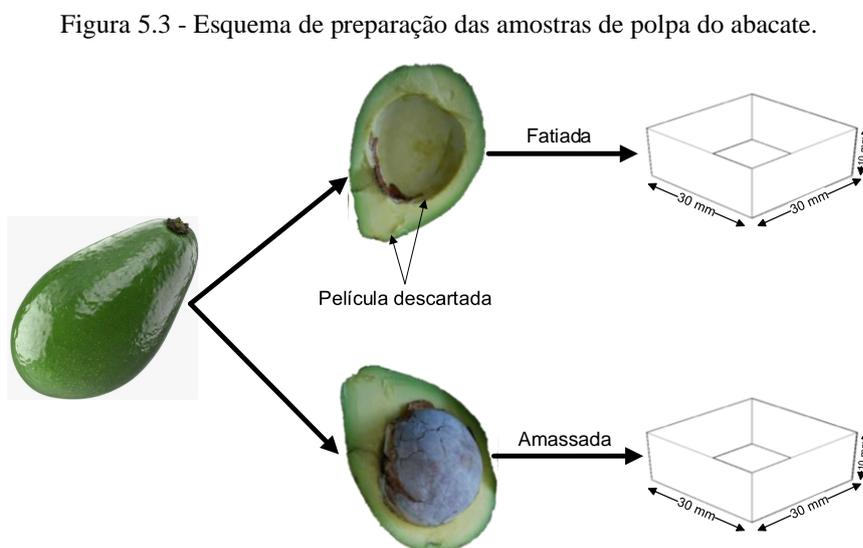
A metodologia para a escolha da matéria-prima, abordada neste capítulo, foi mantida para todas os demais testes desenvolvidos nesta tese. Os testes foram realizados antes de cada procedimento experimental, a fim de padronizar os frutos para as análises. As medidas foram realizadas em triplicata para cada fruto. Para a seleção dos frutos, foi adotado desvio padrão menor que 5 % para todas as propriedades físicas analisadas.

### 5.2.2 Procedimento experimental para o processo de desidratação da polpa do abacate

O processo de desidratação da polpa do abacate foi realizado em um liofilizador de escala laboratorial (FreeZone, console 6L, Labconco®), descrito no Capítulo 4 (página 71). Para este capítulo e os capítulos subsequentes, o vácuo foi produzido por uma bomba de vácuo Edwards® (modelo E2M8, 2 estágios, vácuo máximo de 0,1  $\mu\text{Pa}$  e vazão de 11,4  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ ).

### 5.2.2.1 Preparo das amostras

Os frutos de abacate foram lavados, descascados e cortados na seção longitudinal, com o auxílio de uma lâmina de aço inox, e a semente foi removida. As amostras foram separadas em dois lotes: fatiadas e amassadas, conforme o esquema apresentado na Figura 5.3.



Fonte: o autor.

As amostras fatiadas foram cortadas manualmente com um cortador de aço inoxidável, em forma de placas de 30 x 30 x 10 mm (largura x comprimento x altura). O restante da polpa foi amassada com o auxílio de um garfo, homogeneizada e colocada em moldes de aço inox, com as mesmas dimensões do cortador. A fim de padronização das amostras, descartou-se a película de polpa próxima a casca e a semente.

### 5.2.2.2 Obtenção do Ponto de Congelamento

A determinação do ponto de congelamento foi feita por meio de ensaios de calorimetria de varredura diferencial (*Differential Thermal Analyzer*, DSC), em um analisador térmico da Shimadzu<sup>®</sup> (modelo DTA-50). A faixa de temperatura elegida foi de -60 a 60 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Por limitações do equipamento, adotou-se como temperatura de congelamento o ponto de *onset*, em que todo o material se encontra congelado, registrado por meio da fusão do material congelado.

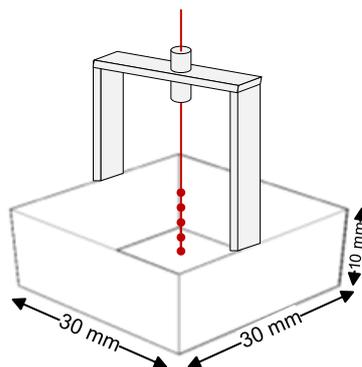
### 5.2.2.3 Cinética de Congelamento da Polpa do Abacate

O congelamento da polpa do abacate foi realizado na superfície do condensador, sobre um filme de PVC, e para o monitoramento automatizado colocou-se uma extensão aos sensores de temperatura da câmara de secagem e amostra, representados pelos números 14 e 15 na Figura 4.2 (página 73).

Para obter as curvas de congelamento foi feita a aquisição automatizado da temperatura do condensador, da amostra e do ambiente de condensação. A fim de padronização, mediu-se a massa da amostra em balança analítica A&D® (modelo FR-200 MKII, precisão 0,0001 g), antes e depois do processo de congelamento. A massa adotada foi de aproximadamente 10 g.

O perfil de temperatura em função do tempo de congelamento foi obtido por meio de cinco termopares do tipo cromel-alumel, diâmetro de 1 mm, inseridos axialmente na amostra nas posições de 0; 2,5; 5; 7,5 e 10 mm de profundidade, conforme aparato experimental apresentado na Figura 5.4. As curvas foram registradas, por meio de um sistema de aquisição de dados da Flyever. A taxa de congelamento foi obtida por meio da média da temperatura no centro térmico do material, conforme Equação 3.2.

Figura 5.4 - Esquema do aparato experimental para a obtenção do perfil de congelamento da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

### 5.2.2.4 Desidratação da Polpa do Abacate por Liofilização

Uma amostra (placa de 90 mm<sup>3</sup>) de polpa do abacate congelada foi transferida para a bandeja conectada à célula de carga, o sistema foi fechado e a bomba de vácuo foi acionada. A pressão operacional média, a partir do acionamento da bomba, foi de  $0,22 \pm 0,01$  kPa e a temperatura da superfície de condensação foi de  $-50,15 \pm 0,54$  °C.

A fim de investigar o efeito da temperatura de aquecimento na cinética de secagem e nas características da amostra, adotou-se temperaturas de aquecimento de 30, 40 e 50 °C e comparou com o processo de liofilização sem o controle de temperatura. Todos os testes foram realizados em duplicata, por um período de 24 h. O material seco foi armazenado em dessecador revestido com papel alumínio para análises posteriores.

A obtenção das curvas de secagem foi realizada por meio do registro automatizado da umidade da amostra, em intervalo médio de três segundos, pelo sistema de pesagem automática (18, Figura 4.2, página 73). A temperatura média da amostra foi obtida por meio da inserção de um sensor de temperatura (15, Figura 4.2, página 73) no centro da amostra. Os dados foram registrados pelo sistema de aquisição de dados, em Arduino®.

### 5.2.3 Tratamento e Análise dos Dados de Secagem

A partir dos resultados de umidade (em base seca) e temperatura obtidos ao longo de cada experimento, foram traçadas as curvas de cinética de secagem e temperatura em função do tempo. Apesar dos dados serem lidos e registrados a cada três segundos, os gráficos foram plotados com intervalos de 240 s, a fim de reduzir o volume de pontos e facilitar a leitura e compreensão.

O emprego de equações matemáticas para a representação da cinética de secagem que, melhor se ajustam aos dados experimentais de adimensional de umidade com o tempo, é de grande importância, visto que essas equações possibilitam a previsão e a descrição da cinética de secagem do material. Para este estudo, foram testadas equações empíricas e semi-empíricas (Tabela 3.2) que descrevem a cinética de secagem de materiais biológicos.

Além das equações empíricas e semi-empíricas, ajustou-se também o modelo teórico difusivo. Para a liofilização, a equação da difusão de *Fick* foi truncada no décimo termo ( $n=10$ ), com base na observação da análise dos dados (Equação 5.3).

$$MR = \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n+1)^2}\right) \cdot \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{eff} \cdot t}{4 \cdot \ell^2}\right], \quad (5.3)$$

em que:  $MR$  é o adimensional de umidade, [-];  $D_{eff}$  é o coeficiente de difusividade efetiva, [ $m^2 s^{-1}$ ];  $\ell$  é o comprimento característico, meia espessura do material, [m]; e  $t$  é o tempo de

secagem, [s]. A influência da temperatura na difusividade efetiva foi calculada a partir da linearização da correlação do tipo Arrhenius (Equação 3.4).

Os valores de adimensional de umidade, foram calculados conforme a Equação 5.4:

$$MR = (X_t - X_{eq}) / (X_0 - X_{eq}), \quad (5.4)$$

em que:  $X_t$  é a umidade, em base seca, em um dado instante, [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$ ];  $X_0$  e  $X_{eq}$  são, respectivamente, a umidade inicial e de equilíbrio dinâmico, em base seca, [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$ ].

Para o processo de liofilização, ao comparar os valores de  $X_t$  ou  $X_0$  com a umidade de equilíbrio, tem-se que  $X_{eq}$  é relativamente pequeno, aproximadamente zero, conseqüentemente, o adimensional de umidade pode ser simplificado para a Equação 5.5, conforme descrito por Midilli; Kucuk; Yapar (2002):

$$MR = X_t / X_0. \quad (5.5)$$

#### 5.2.4 Análise Estatística

A estimativa dos parâmetros das equações de cinética de secagem (Equações 3.5 a 3.14 e Equação 4.1) foi determinada com base no ajuste de regressão não linear pelo método *Levenberg-Marquardt*, com critério de convergência de  $10^{-6}$ , por meio do *software* Origin<sup>®</sup>. Para avaliar o grau de ajuste das equações, considerou-se a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ , Equação 5.6), o *chi-square* reduzido ( $\chi^2$ , Equação 5.7) e o erro quadrático médio (*RMSE*, Equação 5.8). Valores de  $R^2$  mais próximos ao valor unitário e valores de  $\chi^2$  e *RMSE* mais próximos a zero indicam melhor qualidade do ajuste das equações.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (5.6)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (5.7)$$

$$RMSE = \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \right]^{1/2}, \quad (5.8)$$

em que:  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  são, respectivamente, o valor experimental e estimado;  $\bar{y}$  é o valor experimental médio;  $n$  é o número total de pontos experimentais;  $p$  é o número de parâmetros do modelo.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.3.1 Seleção da matéria-prima

Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores médios das propriedades físicas referentes a padronização do fruto do abacate, com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 5.1 - Propriedades físicas referentes a padronização do fruto do abacate.

<b>Propriedades Físicas</b>	<b>Unidade</b>	<b>Dados</b>
Massa do fruto inteiro	[kg]	0,545±0,027
Densidade do fruto inteiro	[g cm <sup>-3</sup> ]	1,051±0,012
Diâmetro longitudinal	[mm]	173,78±0,97
Diâmetro transversal	[mm]	86,31±2,33
L*	[-]	40,453±0,263
a*	[-]	-6,333±0,305
b*	[-]	25,384±0,370

Fonte: o autor.

Materiais biológicos são susceptíveis a alterações de acordo com as condições edafoclimáticas, além dos diferentes períodos de colheita do fruto. Desta forma, conforme destacado na metodologia, os frutos utilizados para o processo de desidratação e caracterização, foram padronizados, de acordo com os valores apresentados na Tabela 5.1, com um desvio máximo de 5 %.

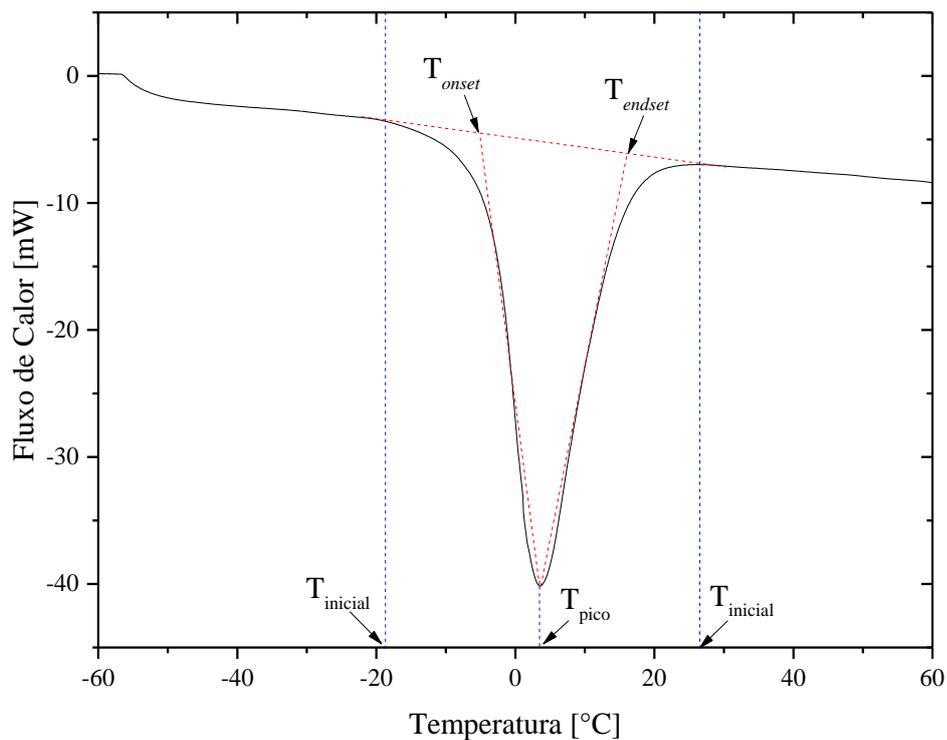
### 5.3.2 Congelamento da polpa do abacate

A etapa de congelamento é um passo de igual importância na liofilização, visto que pode afetar tanto o desempenho do processo, quanto a qualidade do produto final. A seguir, serão descritos os resultados referentes a obtenção do ponto de congelamento da polpa do abacate e sua respectiva curva de congelamento.

### 5.3.2.1 Obtenção do Ponto de Congelamento

A Figura 5.5 mostra a curva obtida por calorimetria de varredura diferencial para a obtenção do ponto de congelamento da polpa do abacate. Conforme descrito na metodologia, por limitações do equipamento não foi possível obter de forma direta o ponto de congelamento da amostra. Entretanto, conforme Marques (2008), foi adotado o ponto de *onset* como ponto de congelamento. A formação do primeiro cristal ocorreu em cerca de 3,64 °C ( $T_{pico}$ ) e a temperatura de congelamento foi - 4,77 °C ( $T_{onset}$ ).

Figura 5.5 - Fluxo de calor em função da temperatura para a polpa do abacate.



Fonte: o autor.

### 5.3.2.2 Cinética de Congelamento

Para a aquisição dos dados de temperatura média da polpa do abacate, o sensor de temperatura Maxim Integrated® (modelo DS18B20) foi imerso no centro da amostra. A Figura 5.6 mostra a curva de congelamento da polpa do abacate com seus respectivos desvios padrão. O erro experimental médio apresentado para as curvas de temperatura da amostra, da câmara de condensação e do condensador, foram, respectivamente,  $\pm 0,5$  °C,  $\pm 0,2$  °C e  $\pm 0,1$  °C (amostra em fatia) e  $\pm 1,2$  °C,  $\pm 0,5$  °C e  $\pm 0,2$  °C (amostra em pasta). Com exceção do erro para a temperatura da amostra em fatia, os demais encontram-se dentro da precisão do sensor

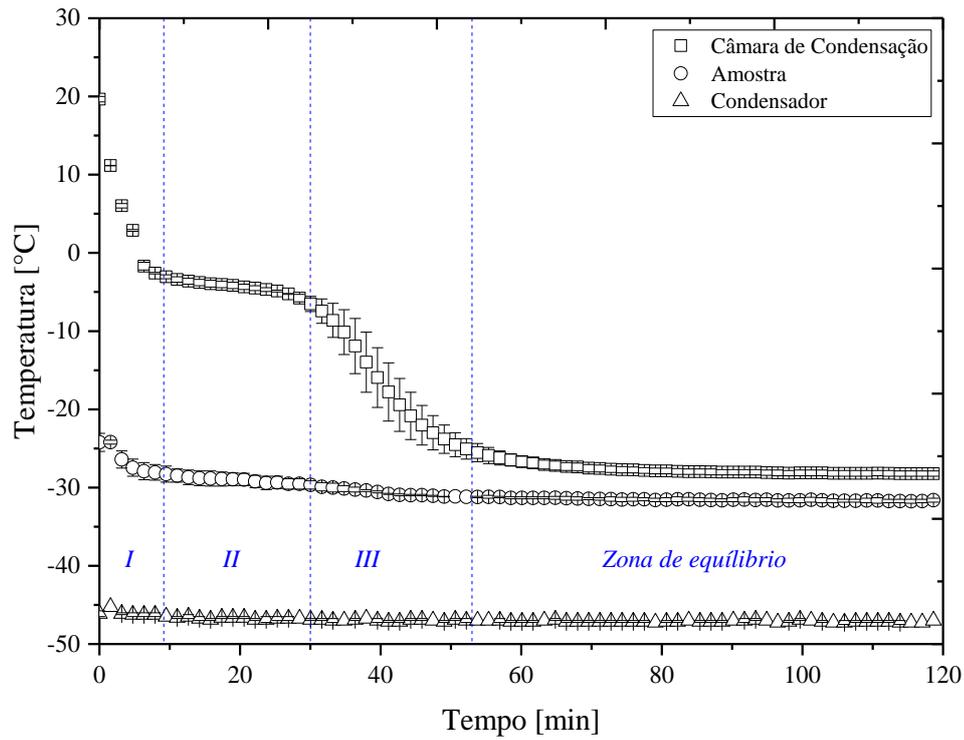
( $\pm 0,5$  °C). Para a temperatura da amostra, o erro é maior, visto que materiais biológicos são susceptíveis a alterações na composição em um mesmo fruto, o que acarreta em maiores variações na temperatura da amostra durante a etapa de cristalização (estágio III).

O perfil de temperatura foi determinado por meio da inserção axial de cinco termopares em cromel-alumel, na região central da amostra. A Figura 5.7 mostra os valores das temperaturas de congelamento para a polpa do abacate, em pasta e fatia, em função do tempo. Observa-se que não ocorreu variação significativa da temperatura em relação à posição dos termopares.

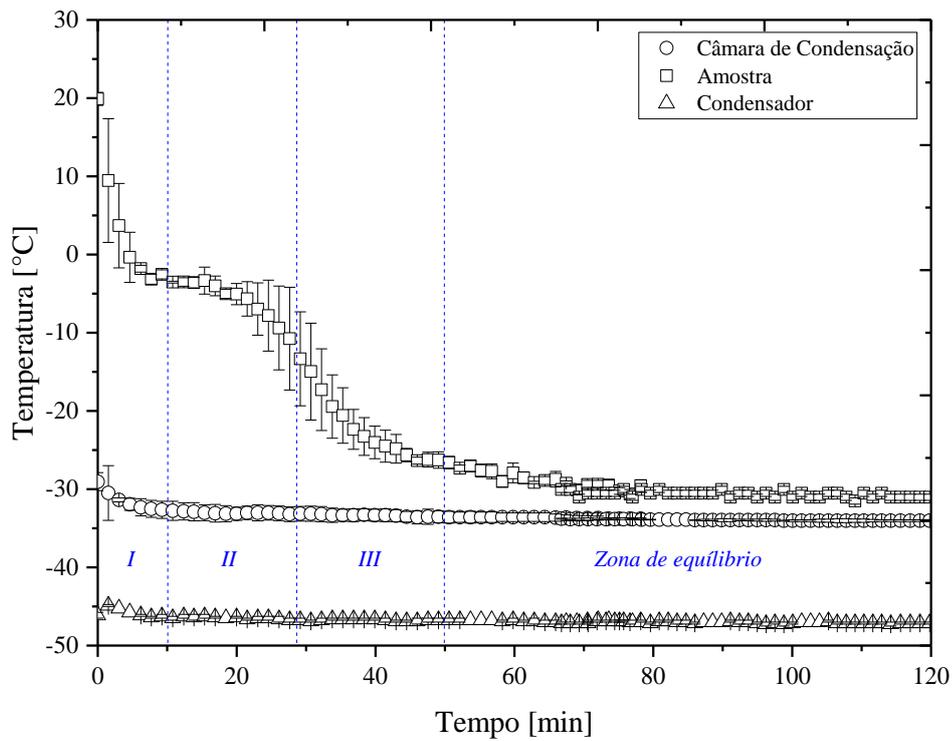
A partir da curva de congelamento do centro térmico da amostra em fatia (Figura 5.6), é possível notar a presença de três estágios: resfriamento (I), cristalização (II) e solidificação (III), e a zona de equilíbrio da amostra, os quais representam uma curva típica de congelamento (BRONFENBRENER, 2008; KIANI; SUN, 2016). A formação do primeiro cristal de gelo (transição do estágio I para o estágio II) ocorreu em cerca de 9 e 10 min, para as amostras em fatia e pasta, respectivamente. Após esse período de resfriamento, a temperatura do material permanece praticamente constante, visto que o calor latente é removido à medida que o gelo se forma. Conforme aumenta a concentração de soluto na parte não congelada, a temperatura de congelamento do material decresce lentamente.

Em seguida, pode-se observar a transição do estágio de cristalização para solidificação. A temperatura média referente ao estágio II, foi de aproximadamente  $-4,8$  °C, a qual condiz com a temperatura de congelamento obtida por calorimetria de varredura diferencial ( $4,77$  °C, Figura 5.5). No último estágio ocorre a solidificação do material, e a temperatura do centro térmico se reduz para a temperatura do meio congelante. Nesta etapa, conforme observado por Fellows (2009) e Shivkumar *et al.* (2019), calor sensível é removido do gelo enquanto a cristalização, da água e do soluto, continua até que não seja mais possível ocorrer o congelamento da água. Assim, a temperatura do produto passa a entrar em equilíbrio com a temperatura do meio congelante.

Figura 5.6 - Temperatura de congelamento da polpa do abacate em função do tempo. Amostra em a) fatia; b) pasta.



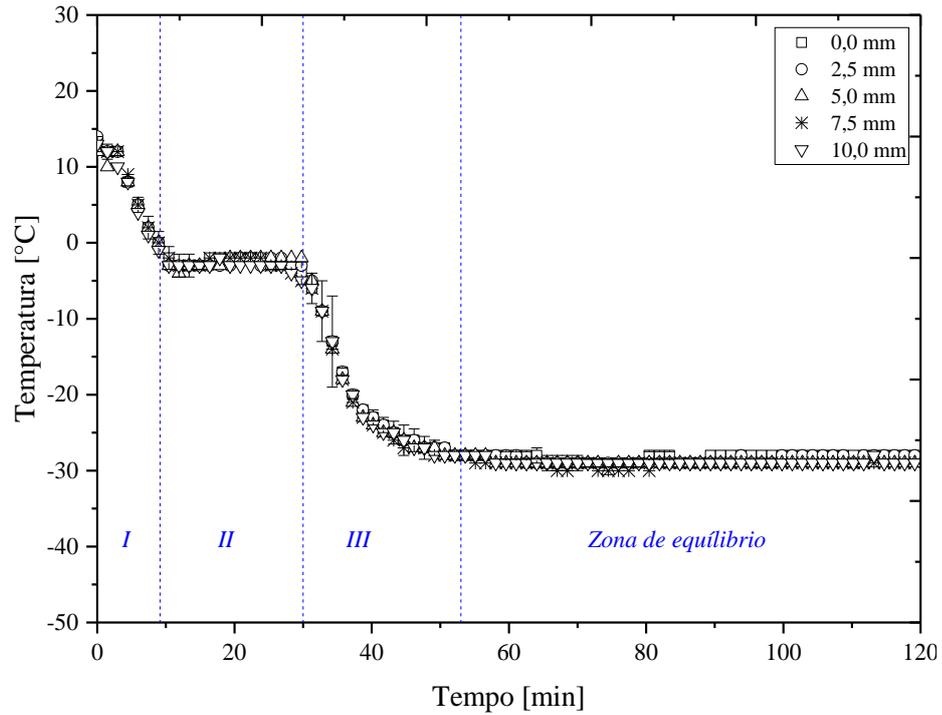
(a)



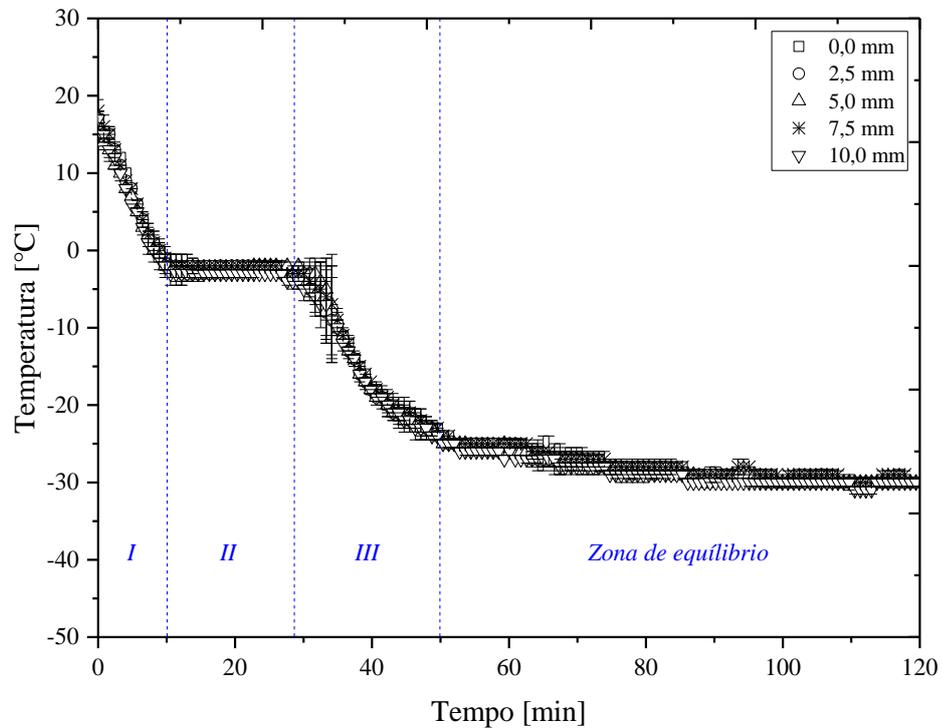
(b)

Fonte: o autor.

Figura 5.7 - Perfil de congelamento da polpa do abacate, em a) fatia; e b) pasta.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

O tempo total necessário para o crescimento dos cristais de gelo (definido como o platô de congelamento) foi de aproximadamente 53 e 50 min, para as amostras em fatia e pasta,

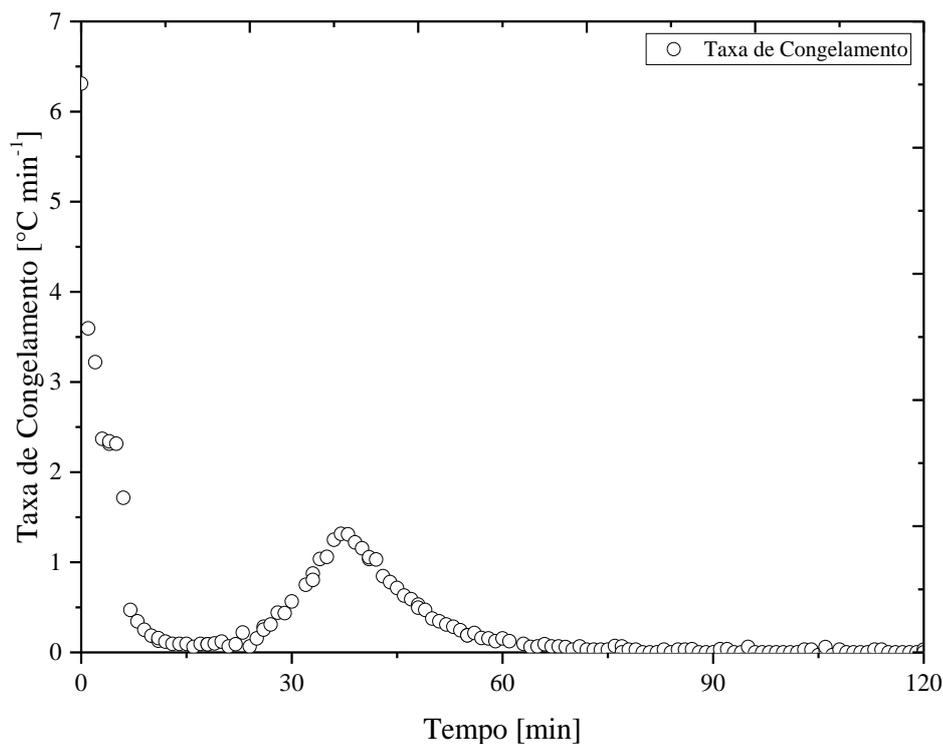
respectivamente. Este tempo depende da taxa de transferência de massa de água da fase líquida para os núcleos, bem como da taxa na qual o calor é removido (ASSEGEHEGN *et al.*, 2019; FELLOWS, 2009; SHIVKUMAR *et al.*, 2019).

A taxa de resfriamento, calculada por meio da média da temperatura no centro térmico do material (Equação 3.2) foi de 0,52 °C/min. O resultado obtido é caracterizado, conforme Mujumdar (2014, cap. 45), como uma taxa de congelamento lenta, o que favorece a formação de grandes cristais de gelo. Baixas taxas de congelamento facilitam a transmissão de vapor de água e diminuem a resistência à transferência de massa durante a secagem primária, conseqüentemente tem-se um menor tempo de sublimação (LIAPIS; PIKAL; BRUTTINI, 1996; MYERSON; ERDEMIR; LEE, 2019; PISANO *et al.*, 2019; PISANO; CAPOZZI, 2017).

Hartmann *et al.* (1991) afirmam, entretanto, que nenhum valor único de taxa de congelamento pode ser indicado para caracterizar o processo completo de congelamento do material. A curva obtida da temperatura versus o tempo de congelamento (Figura 5.6), é altamente não-linear (BRONFENBRENER; RABEEA, 2015). Isso ocorre, conforme observado por Beckmann *et al.* (1990), devido à evolução do calor latente e à geometria específica da amostra. Portanto, a fim de se obter um valor representativo para a taxa de congelamento, torna-se necessário determinar a taxa para diferentes zonas da curva de congelamento (CHEN; PAN, 1995; MERYMAN, 1966). A Figura 5.8 mostra a taxa de congelamento em função do tempo para a polpa do abacate em fatia. A amostra em pasta, apresentou o mesmo comportamento da amostra em fatia, portanto não foi apresentada neste trabalho.

A taxa de resfriamento média para os estágios I, II e III foram, respectivamente, 3,12 °C min<sup>-1</sup>, 0,15 °C min<sup>-1</sup> e 0,67 °C min<sup>-1</sup>. Observa-se que no início do congelamento, em que ocorre a etapa de resfriamento da amostra, a taxa diminui de 6,31 °C min<sup>-1</sup> para aproximadamente zero. Isso ocorre, pois na fase inicial só existe água na forma líquida. Após um determinado intervalo de tempo, acontece a formação de uma camada de gelo que tende a oferecer uma menor resistência à transferência de calor, conseqüentemente, conforme observado por Marques; Ferreira; Freire (2007), ocorre uma elevação na taxa de congelamento. Por fim, observa-se um decréscimo na taxa de congelamento, o qual está relacionado com o final do período de solidificação do material, em que o material atinge o equilíbrio térmico entre a temperatura da amostra e do meio congelante. De um modo geral, verifica-se que o aumento da taxa é evidente durante a transição dos estágios de congelamento.

Figura 5.8 - Taxa de congelamento em função do tempo para a polpa do abacate em fatia.



Fonte: o autor.

### 5.3.3 Etapa de Secagem Primária e Secundária

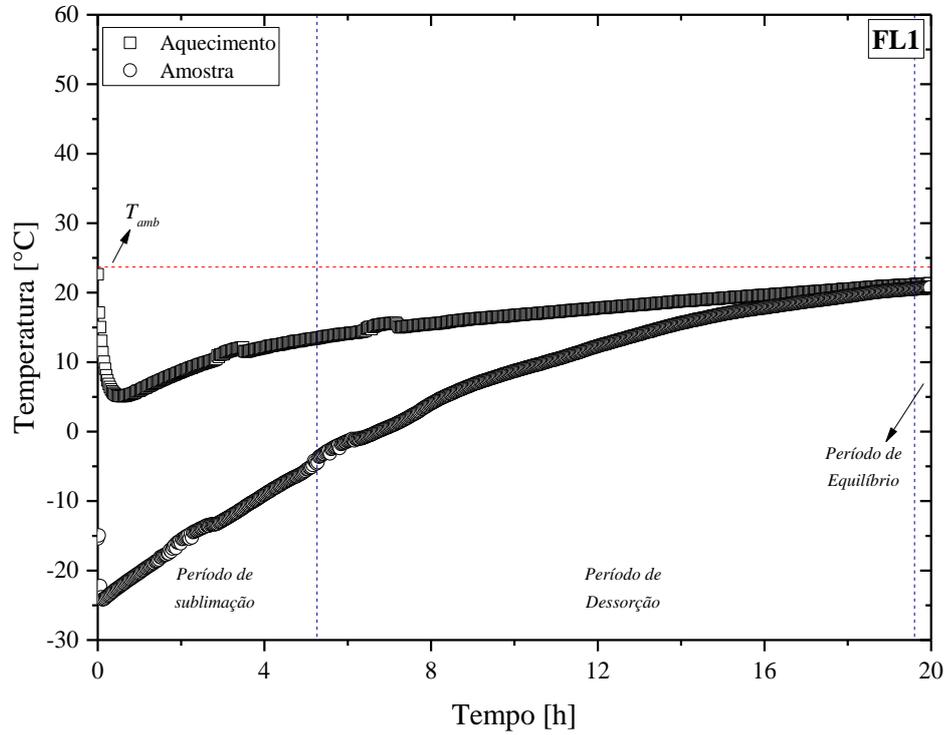
A partir dos ensaios em branco e de verificação do sistema de medida de massa automatizado (Capítulo 4), realizou-se a segunda etapa referente ao processo de liofilização. A secagem primária e secundária da polpa do abacate, fatiada (F) e amassada (P), foi realizada em quatro condições operacionais: sem o fornecimento de calor controlado (L1) e com controle da temperatura da bandeja de aquecimento em 30 °C (L2), 40 °C (L3) e 50 °C (L4). Durante os ensaios referentes a liofilização, foram monitorados a temperatura do ar, pressão e umidade relativa do ambiente. Os valores médios obtidos foram, respectivamente,  $23,71 \pm 0,46$  °C,  $91,99 \pm 0,10$  kPa e  $37,18 \pm 2,35$  %.

#### 5.2.3.1 Obtenção da Temperatura Média da Amostra

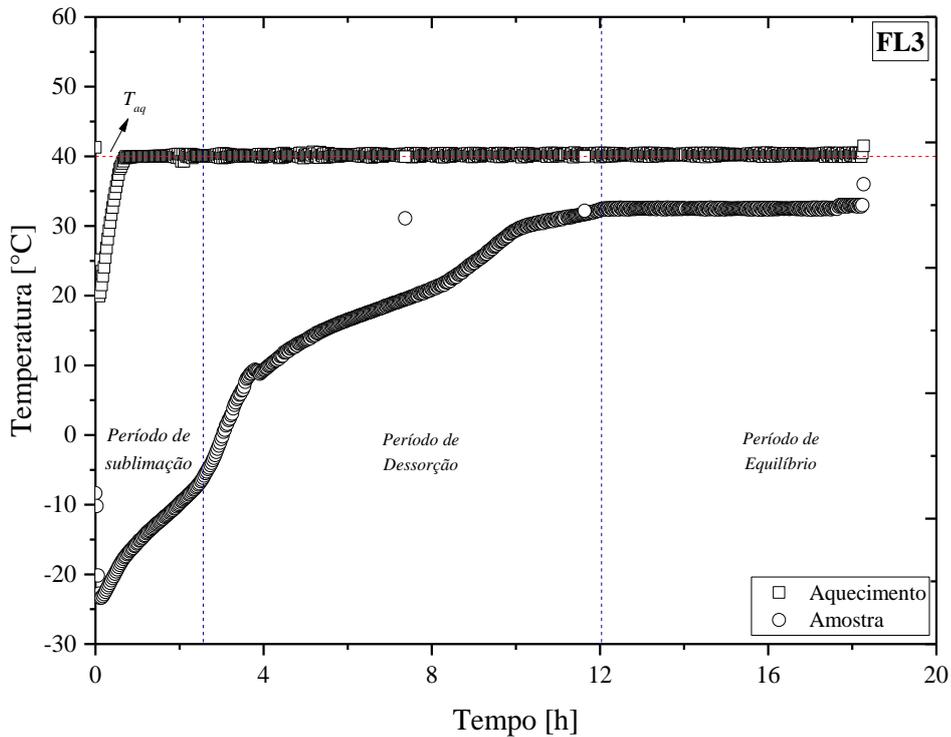
A Figura 5.9 mostra a temperatura média da amostra e da bandeja de aquecimento em função do tempo. Verifica-se que apesar do fornecimento controlado de calor (Figura 5.9b), a

temperatura da amostra permanece baixa. Isso ocorre devido ao elevado calor de sublimação do gelo.

Figura 5.9 - Temperatura da amostra em função do tempo de secagem, nas condições: a) FL1; b) FL3.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

A passagem para a etapa de dessorção, ocorre quando o gelo é totalmente sublimado, e consequentemente a temperatura da amostra se aproxima da temperatura de aquecimento. Para a condição FL3 (Figura 5.9b), a mudança do estágio de sublimação para dessorção é notada quando a temperatura da amostra atingiu temperatura média de  $-6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2,5 h). Na condição FL1 (Figura 5.9a), não houve o fornecimento controlado de calor durante o processo de liofilização, com isso a temperatura da amostra apresentou elevação constante, portanto obteve um período mais longo de sublimação (27 % do tempo total). A transição da etapa de sublimação para a dessorção ocorreu na temperatura de  $-4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5,3 h). O estágio de dessorção teve duração de aproximadamente 14,3 h (FL1) e 9,4 h (FL3).

Para as condições avaliadas, observa-se que a diferença entre a temperatura de equilíbrio e da bandeja de aquecimento foi maior para a temperatura controlada (FL1:  $2,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e FL3:  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a qual é justificada pela resistência térmica de condução do material.

De forma geral, o fornecimento de calor controlado influenciou na redução do tempo de secagem, o que favorece a redução do gasto energético associado à aplicação de baixas pressão e temperatura. Conforme destacado por Marques (2008), o fornecimento de calor ao material congelado é aplicado para compensar a perda de calor latente pelo vapor de água gerado durante a etapa de sublimação. Entretanto, um aumento descontrolado da temperatura da placa não é recomendado, pois a região da amostra em contato direto com a placa poderia superaquecer e comprometer a qualidade do produto, além de alterar o aspecto visual. Além disso, conforme destacado por Levi; Karel (1995) e Pikal; Shah (1990), ao exceder certos limites de temperatura, pode ocorrer o colapso da amostra, o que causa a vedação dos capilares, redução do tamanho dos poros, perda de estrutura e redução da desidratação e inchaço.

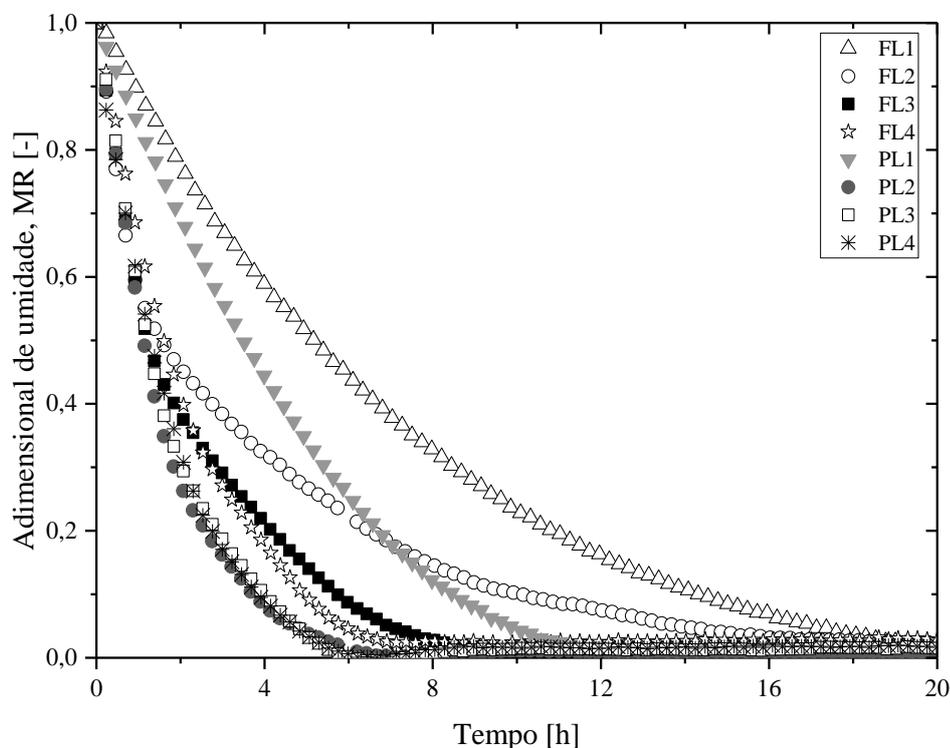
O desvio experimental médio, obtido entre as duplicatas para as curvas de temperatura da amostra e da bandeja de aquecimento, durante o processo de liofilização, foram respectivamente, de  $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\pm 2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (FL1) e  $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\pm 2,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (FL3). Assim como no congelamento, maiores desvios são observados para a medida da temperatura da amostra, a qual depende da temperatura inicial da amostra e da estrutura interna e características da polpa do abacate.

### 5.3.3.2 Cinética de secagem

A Figura 5.10 mostra os resultados experimentais de cinética de secagem da polpa do abacate. A umidade média obtida para a polpa *in natura* foi de  $2,64 \pm 0,68\text{ kg}_{\text{água}}\text{ kg}_{\text{ss}}^{-1}$ . As

curvas de cinética de secagem apresentaram boa reprodutibilidade, com desvio padrão médio de  $\pm 0,02$  para todas as condições estudadas, com exceção da amostra em fatia na temperatura de aquecimento de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (FL2), em que apresentou desvio de  $\pm 0,06$ .

Figura 5.10 - Adimensional de umidade, em base seca, em função do tempo de secagem para a polpa do abacate, fatiada e amassada, sob diferentes condições de aquecimento.



Fonte: o autor.

A partir dos dados de cinética de secagem, observa-se que a estrutura (fatia ou pasta) do material influenciou na transferência de massa durante o processo de desidratação por liofilização, principalmente para menores temperaturas de aquecimento. Para as amostras em pasta, foram necessários tempos de processamento mais curtos, como esperado. Além disso, observa-se que o fornecimento de calor controlado teve influência significativa no tempo de secagem.

Ao analisar a polpa do abacate em pasta, para os testes realizados com o controle da temperatura de aquecimento, observa-se que o aumento da temperatura exerceu influência pouco significativa no processo de redução de umidade. Para a temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nota-se um pequeno deslocamento na remoção de água durante o período de dessorção. Nesta etapa ocorre a remoção da água ligada, a qual depende da estrutura e das características do material.

Logo, esse deslocamento pode ser característico de reações de cristalização na superfície do material, devido aos polímeros, como carboidratos e proteínas, os quais são muito sensíveis a mudanças na temperatura e na umidade, o que dificulta a retirada de água do interior do material.

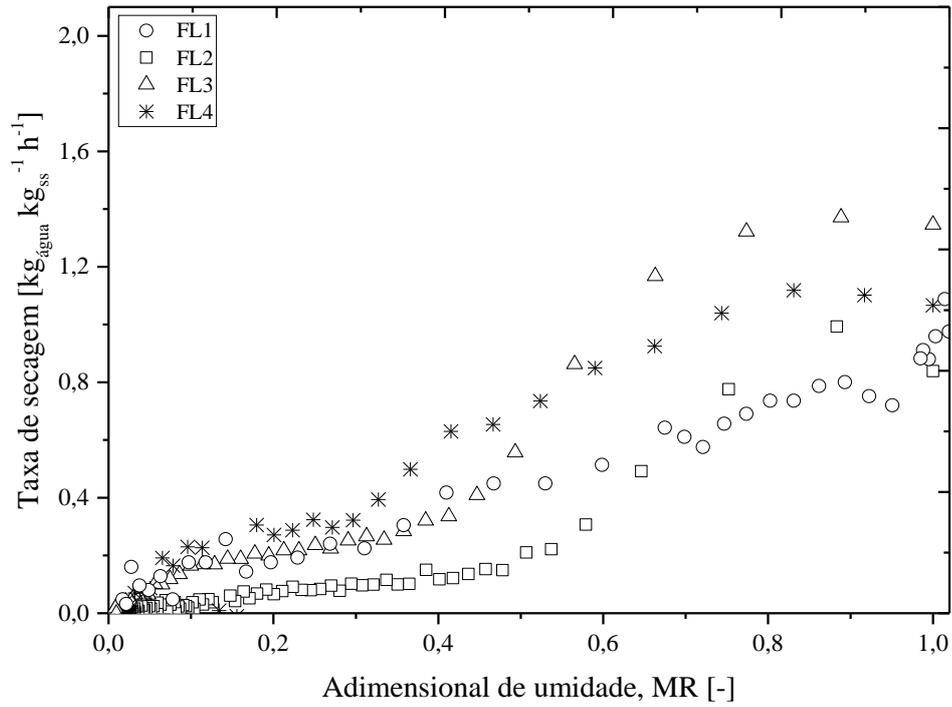
Por outro lado, ao analisar a amostra em fatia, o aumento da temperatura (30, 40 e 50 °C) reduziu o tempo de secagem. O processo sem aquecimento controlado atingiu o equilíbrio dinâmico, em aproximadamente 20 h de liofilização, enquanto que Souza *et al.* (2015), atingiram o equilíbrio em cerca de 13 h. Esta diferença pode ser explicada devido ao tipo de congelamento da amostra, as condições operacionais, como pressão e temperatura do ambiente de secagem, ao sistema de liofilização e, também, devido as características da matéria-prima adotada para cada caso.

Para as amostras liofilizadas com o controle da temperatura, observa-se um comportamento distinto entre as amostras em pasta e fatia, na mesma temperatura. A polpa do abacate em pasta apresenta maior quantidade de água livre. Entretanto, à medida que o processo de secagem avança, o material torna-se mais compacto devido as forças coesivas. Assim, o processo de remoção de água se torna mais difícil, não sendo possível observar diferenças significativas para a amostra em pasta, com temperatura controlada.

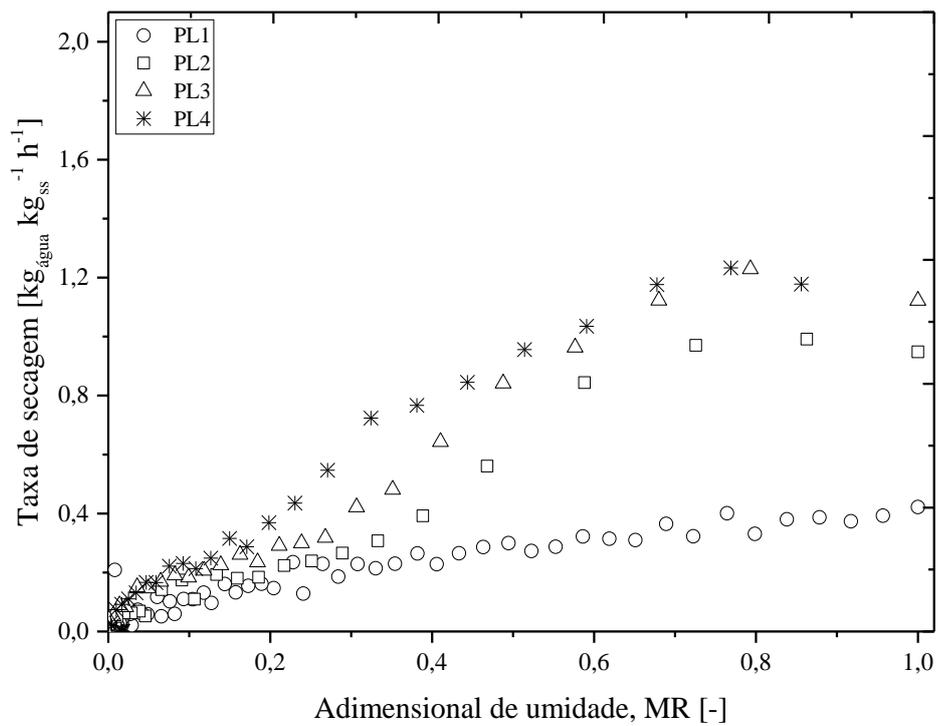
Conforme pode ser observado na Figura 5.11, o processo de liofilização apresentou baixas taxas de secagem. Maiores taxas de secagem foram observadas nos processos com fornecimento de calor controlado, para temperaturas de aquecimento de 40 °C e 50 °C, as quais podem ser explicadas pelo período em que a amostra entra em regime operacional. Ao adicionar calor em excesso, ocorre a elevação da temperatura do produto, conseqüentemente um aumento da velocidade de secagem.

Após o período de indução, observa-se um período de taxa de secagem decrescente, o qual é característico de materiais biológicos. Na etapa de sublimação o material apresenta maior perda de água, visto que a água não está ligada à estrutura molecular da polpa, conseqüentemente apresenta maior taxa de secagem. Além disso, a transferência de massa ocorre através da camada porosa até atingir a superfície da amostra. Conforme aumenta o tempo de secagem, ocorre o avanço da frente móvel de sublimação, portanto a espessura da camada seca aumenta, o que dificulta a condução de calor através da amostra. Na etapa de dessorção, a estrutura do material é altamente porosa, logo ocorre apenas a retirada da água residual, assim a taxa de secagem se reduz.

Figura 5.11 - Taxa de secagem em função do adimensional de umidade para a liofilização da polpa do abacate, em (a) fatia e (b) pasta.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

### 5.3.4 Ajuste das Equações de Cinética de Secagem para o Processo de Liofilização

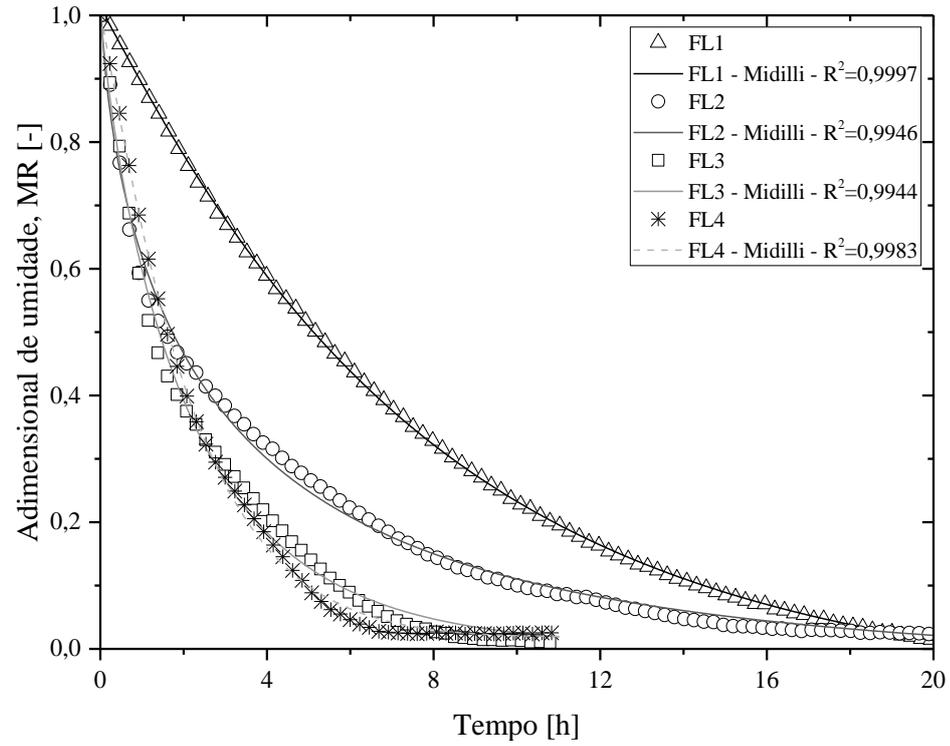
Com base na cinética de secagem da polpa do abacate, foi possível realizar o ajuste dos dados experimentais às equações empíricas, semi-empíricas e ao modelo difusivo, descritos na revisão bibliográfica. Os resultados referentes a estimativa dos parâmetros das equações empíricas e semi-empíricas, para as diferentes condições operacionais para o processo de liofilização da polpa do abacate, estão apresentados no APÊNDICE B.

Ao analisar critérios estatísticos  $R^2$ ,  $\chi^2$  e  $RMSE$ , observa-se que as equações ajustadas, semi-empíricas (Tabela B.1 a Tabela B.8) e a equação empírica de Thompson (Tabela B.9), indicaram bom ajuste aos dados experimentais do processo de liofilização da polpa do abacate, para a faixa de temperatura avaliada. Entretanto, as equações *dois termos* e *aproximação da difusão* apresentaram coeficiente de variação do parâmetro (desvio padrão dividido pelo valor do parâmetro) superior a 10 % para a condição FL1 (equação *dois termos*, Tabela B.5) e para as condições FL1; FL4 e PL3 (equação *aproximação da difusão*, Tabela B.6).

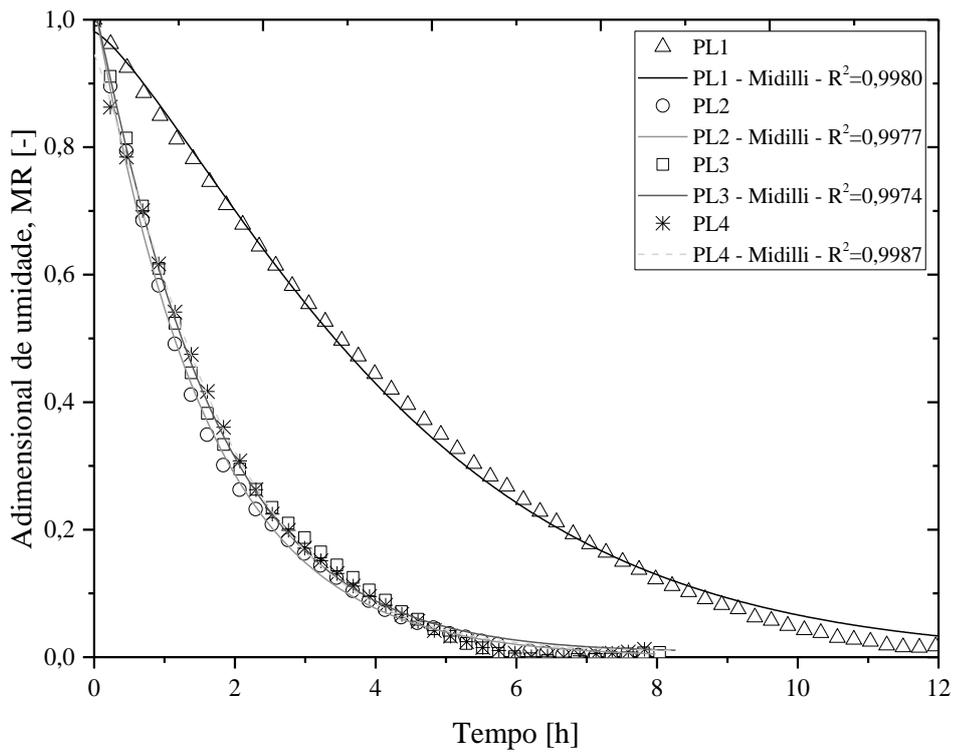
A equação empírica de *Wang e Sing* (Tabela B.10) apresentou ajuste satisfatório apenas para as condições FL1 e PL1. Para as condições FL2, FL3, FL4 o ajuste apresentou coeficiente de determinação inferior a 0,9 e erro quadrático médio superior a 0,05. Para as condições PL2, PL3 e PL4, apesar do valor para o coeficiente de determinação ser superior a 0,9, o modelo subestimou os dados observados, portanto não apresentou ajuste aceitável.

Os resultados estatísticos indicaram que a equação de *Midilli* (Tabela B.8) apresentou melhor ajuste para descrever a cinética de secagem da polpa do abacate, por meio do processo de liofilização, para as diferentes condições estudadas. O ajuste apresentou  $R^2 > 0,994$ ;  $RMSE < 0,02$  e  $\chi^2 < 2 \times 10^{-4}$ . A Figura 5.12 mostra os resultados referentes aos valores médios experimental de adimensional de umidade em função do tempo, e valores preditos, para a equação de *Midilli*, para as amostras em fatia e pasta.

Figura 5.12 - Adimensional de umidade em função do tempo de liofilização da polpa do abacate e valores preditos para a equação de *Midilli*. Amostra em a) fatia; e b) pasta.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

Na Tabela 5.2 estão representados os valores de difusividade efetiva estimados para cada condição estudada e os respectivos critérios de comparação estatísticos. Conforme destacado na metodologia, o modelo difusivo foi truncado no décimo termo.

Tabela 5.2 – Difusividade efetiva estimada e resultados estatísticos para a liofilização da polpa do abacate nas diferentes condições experimentais estudadas.

Condição experimental	$D_{eff}$ [ $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	RMSE	$\chi^2$ [ $10^{-3}$ ]	$R^2$
FL1	3,33	0,0658	4,33	0,9446
FL2	6,36	0,0262	0,69	0,9808
FL3	10,02	0,0184	0,34	0,9902
FL4	10,11	0,0363	1,32	0,9648
PL1	5,38	0,0640	4,09	0,9420
PL2	14,32	0,0276	0,76	0,9758
PL3	13,34	0,0320	1,03	0,9683
PL4	13,33	0,0305	0,93	0,9698

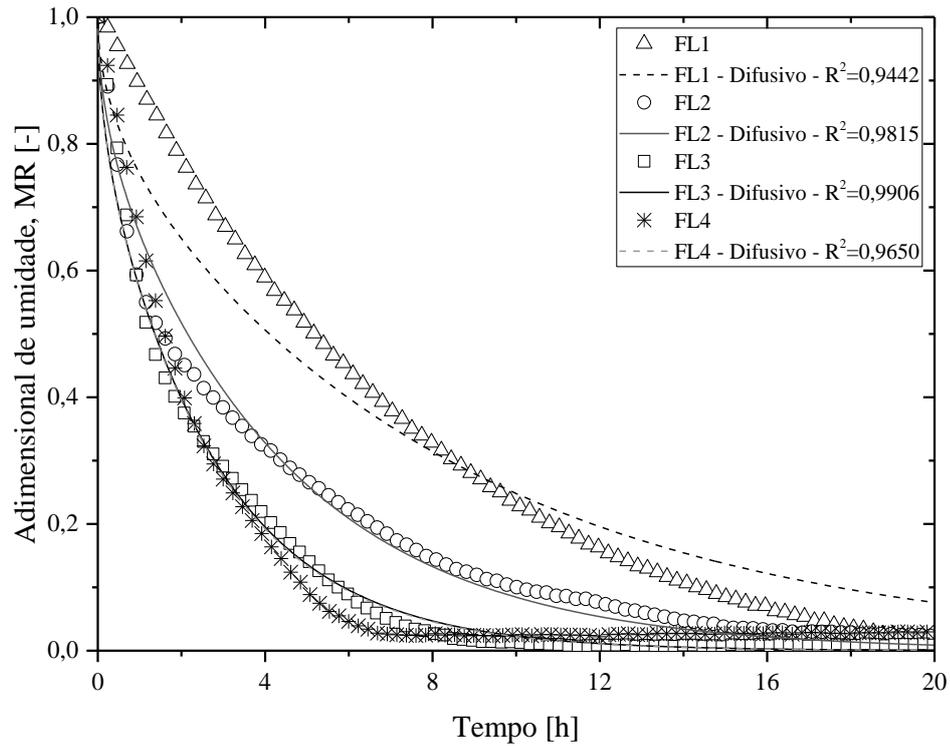
Fonte: o autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.2, verifica-se que a difusividade efetiva é maior para as amostras em pasta. Isso ocorre devido ao material fatiado manter a estrutura original, portanto possui maior resistência a transferência de massa. As amostras liofilizadas sem o controle da temperatura de aquecimento apresentaram menores valores de  $D_{eff}$ . O fornecimento de energia térmica por uma fonte externa, em quantidade equivalente ao calor de sublimação do gelo, favorece a sublimação adicional da água do produto e, conseqüentemente, diminui a resistência a transferência de massa.

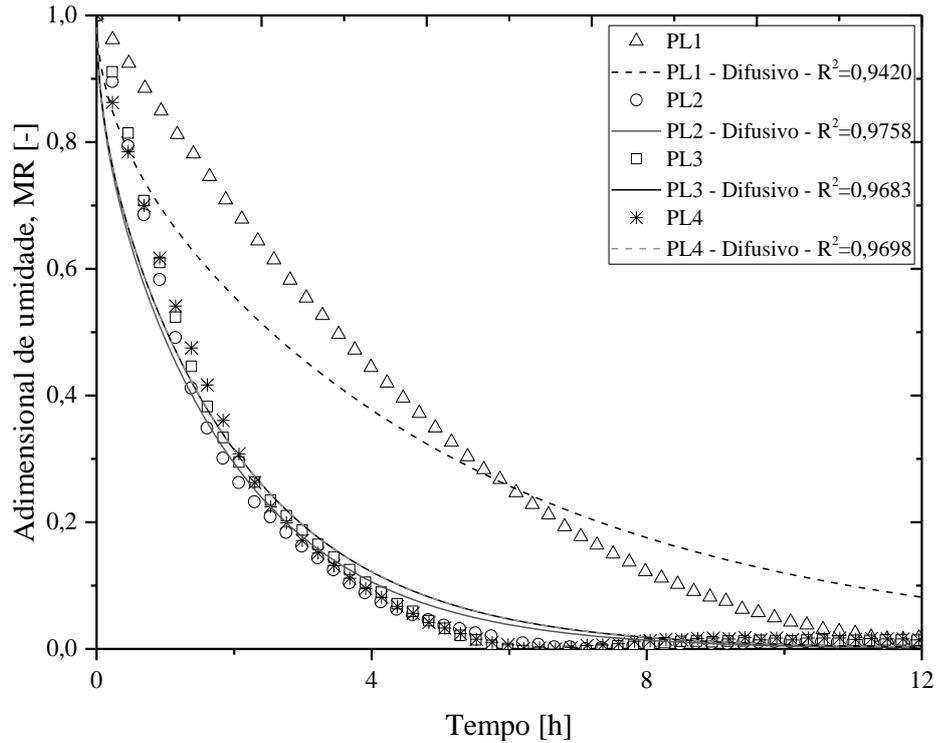
Observa-se um aumento linear da difusividade efetiva em relação à temperatura da bandeja de aquecimento, para a amostra liofilizada em fatia. Isso evidencia a diminuição da resistência interna a remoção de umidade com o aumento da temperatura. Para a amostra em pasta, tal comportamento não é observado. O ajuste da equação de Fick aos dados experimentais pode ser observado na Figura 5.13.

A partir dos dados observados e preditos, nota-se que o modelo difusivo não apresentou bom ajuste aos dados experimentais, apesar do valor do coeficiente de determinação se aproximar do valor unitário. A equação subestimou os valores experimentais no início do processo, e superestimou nas fases subseqüentes. Provavelmente, a falta de ajuste entre os dados observados e preditos é dada por utilizar a difusividade efetiva como um parâmetro constante.

Figura 5.13 - Ajuste da cinética de secagem pelo modelo difusivo para a liofilização da polpa do abacate: a) fatia; b) pasta.



(a)

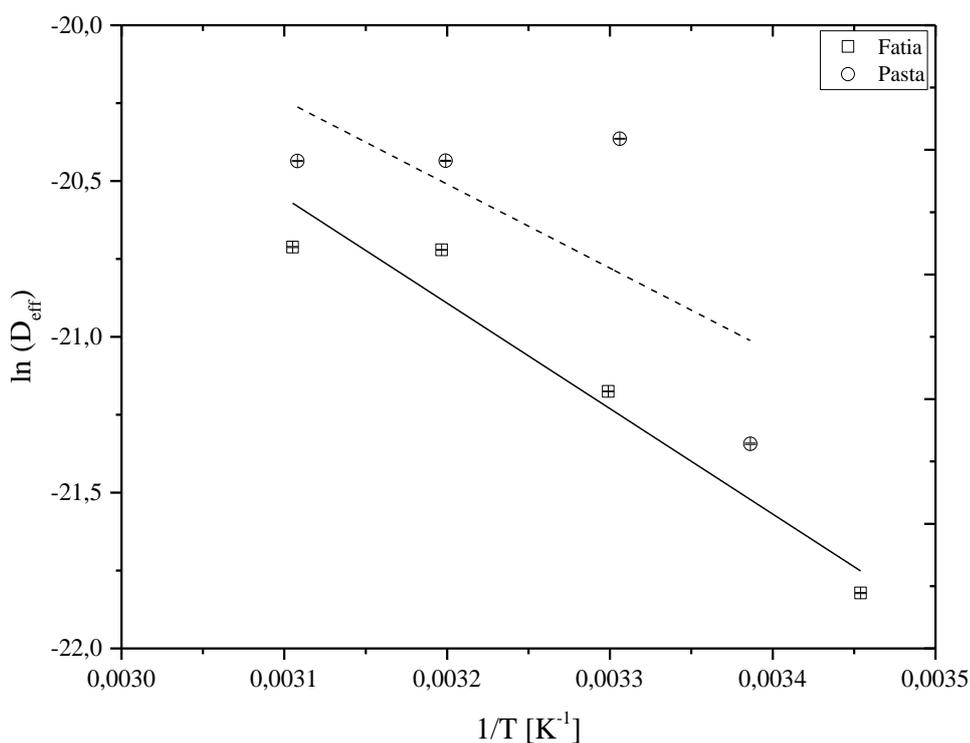


(b)

Fonte: o autor.

A Figura 5.14 mostra a dependência da difusividade efetiva com a temperatura, a qual foi determinada por meio da linearização da Equação 3.4. Observa-se que as amostras em pasta não apresentaram ajuste linear. A falta de ajuste, para a amostra em pasta, pode ser explicada devido à vibração molecular da água nas temperaturas de 40 e 50 °C. Nestas condições de temperatura tem-se um aumento do gradiente de temperatura entre a superfície do material e a frente congelada, por conseguinte pode ocorrer uma possível caramelização superficial de açúcares, o que dificulta o processo de dessorção da água. Além disso, conforme a secagem avança, a amostra em pasta torna-se mais compacta, devido às forças coesivas.

Figura 5.14 - Difusividade efetiva em função da temperatura para a liofilização da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

A difusividade efetiva representa a velocidade com que a água migra do interior para a superfície do material. No processo de liofilização a taxa de secagem depende, principalmente, da resistência do material à transferência de calor e massa da frente de sublimação. Quando a transferência de calor ocorre através da camada seca, vários fatores influenciam no processo, entre eles a diferença de temperatura entre a superfície do material e a frente congelada. Dessa forma, conforme a secagem avança a camada seca fica mais espessa, logo a resistência a transferência de calor aumenta.

Os parâmetros estimados para a correlação do tipo Arrhenius (Equação 3.4) e a análise estatística do ajuste linear são apresentados na Tabela 5.3. O ajuste linear para os dados experimentais da amostra em pasta não foi significativo, ao nível de 5 %. Para a amostra em fatia, o ajuste linear indica que houve uniformidade na variação da difusividade efetiva com a temperatura.

Tabela 5.3 - Parâmetros estimados para a correlação do tipo Arrhenius para o processo de liofilização da polpa do abacate.

	$D_{eff,0} [10^{-5} m^2 s^{-1}]$	$E_a [kJ mol^{-1}]$	$RMSE$	$\chi^2$	$R^2$
Fatia	4,25	28,13	0,1631	0,0266	0,9353
Pasta	0,69	22,41 <sup>ns</sup>	0,4069	0,1656	0,4936

Nota: <sup>ns</sup>não significativo pelo teste t ao nível de 5 % de significância.

Fonte: o autor.

A energia de ativação indica o valor mínimo necessário para que o processo de difusão ocorra. Quanto menor o seu valor, maior será a difusividade de água no material. O valor encontrado para as amostras liofilizadas corroboram com os valores obtidos para alimentos (AGHBASHLO; KIANMEHR; SAMIMI-AKHJAHANI, 2008).

#### 5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Para o processo de liofilização da polpa do abacate, em pasta e fatia, os resultados mostraram que é possível reduzir, de forma significativa ( $p < 0,05$ ), o tempo de liofilização com a adição de uma placa de aquecimento ao processo. A liofilização da amostra em pasta apresentou os menores tempo de secagem. Isso ocorre devido à quebra da estrutura da amostra, o que facilita o processo de transferência de calor e massa.

As equações avaliadas nesse estudo, com exceção da equação de *Wang e Sing*, podem ser utilizadas para predizer a cinética de secagem da polpa do abacate. Contudo, a equação de *Midilli* apresentou os melhores índices estatísticos para as condições estudadas, com valores de  $R^2$  superiores a 0,99 e menores valor de  $RMSE$  e  $\chi^2$ , o que indica maior confiabilidade. O ajuste difusivo aos dados experimentais não foi satisfatório. Com base nisso, verifica-se a necessidade

de aprofundar os estudos, principalmente em relação a diferença de temperatura entre a superfície do material e a frente congelada.

## CAPÍTULO 6 CARACTERIZAÇÃO DA POLPA DO ABACATE

Neste capítulo serão apresentados as metodologias e resultados para a caracterização física, química e térmica do fruto *in natura* e desidratado. Além disso, será discutido a influência da estrutura (fatia e pasta) da polpa do abacate, e o controle da temperatura de aquecimento, durante a liofilização, nas análises térmicas ( $C_p$  e  $TGA$ ), morfologia e reidratação.

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DO PRODUTO DESIDRATADO

A polpa do abacate *in natura* e desidratada foi caracterizada pelas análises de umidade, densidade aparente e calor específico. Além dessas análises, foram determinadas as curvas de isotermas de sorção, para a polpa do abacate *in natura*, e a densidade real, porosidade, morfologia, análise termogravimétrica e cinética de reidratação, para o produto desidratado.

Os ensaios de umidade, isotermas de equilíbrio, densidade aparente e cinética de reidratação foram realizados nos laboratórios do Centro de Secagem de Pastas, Sementes e Suspensões e, a análise de densidade real foi realizada no Laboratório de Controle Ambiental. Ambos os laboratórios, pertencentes ao Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus de São Carlos, São Paulo.

As análises de calor específico e termogravimétricas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC, USP). Por fim, os ensaios de morfologia foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), anexo a Universidade Federal de São Carlos.

#### 6.1.1 A Umidade

A determinação da umidade da polpa do fruto, antes e após o processo de liofilização, foi realizada pelo método 934.06 da AOAC (1990), por meio de secagem em estufa a vácuo Tecnal<sup>®</sup> (modelo TE-395). O procedimento foi realizado em triplicata, na temperatura de 70 °C por 24 h, sob pressão reduzida de aproximadamente 8 kPa.

A massa das amostras foi medida, por meio de uma balança analítica A&D® (modelo FR-200 MKII, precisão 0,0001 g), antes e a após serem submetidas a estufa à vácuo. A umidade, em base seca e base úmida, foi calculada com base nas Equações 6.1 e 6.2, respectivamente:

$$X_{bs} = m_w/m_{ss}, \quad (6.1)$$

$$X_{bu} = m_w/m_0, \quad (6.2)$$

em que:  $X_{bs}$  é a umidade em base seca, [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$ ];  $X_{bu}$  é a umidade em base úmida, [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{material úmido}}^{-1}$ ];  $m_0$  e  $m_{ss}$  são, respectivamente, a massa da amostra inicial (antes de ser submetida a estufa) e final (após 24 h na estufa), [kg]; e  $m_w$  é a massa de água da amostra, determinada pela diferença da massa inicial e final, [kg].

### 6.1.2 Umidade de Equilíbrio

A umidade de equilíbrio da polpa do abacate, *in natura*, sob diferentes condições de atividades de água foi avaliada pelo método patenteado Isotermas de Ponto de Orvalho Dinâmico (*Dynamic Dewpoint Isotherm – DDI*), nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, por meio de um gerador automático de isotermas de sorção (*Aquasorp Isotherm Generator*) da Decagon devices, Inc..

A fim de identificar um modelo que englobe os diferentes estágios identificados nas isotermas de sorção, foram ajustados os modelos de isotermas apresentados na Tabela 3.3 (página 66). Por fim, foram determinadas as propriedades termodinâmicas, como a entropia de dessorção ( $\Delta S_s$ ) e o calor isostérico líquido ( $\Delta H_{is}$ ), a partir das Equações 3.15 a 3.17, baseadas na equação de *Clausius-Clapeyron*.

### 6.1.3 Densidade Aparente

A densidade aparente, foi determinada pelo método de picnometria líquida, a qual utilizou como líquido de referência o álcool etílico P.A (Êxodo científica, São Paulo, Brasil). O picnômetro foi previamente calibrado com água destilada. O método foi aplicado para a polpa do abacate *in natura* e liofilizada em pasta, nas condições de 30, 40 e 50 °C (PL2, PL3 e PL4).

A partir dos dados de temperatura e densidade do líquido, assim como o volume de álcool etílico deslocado, foi possível determinar a densidade da polpa do abacate por meio da Equação 6.3:

$$\rho_{ap} = m/V, \quad (6.3)$$

em que:  $\rho_{ap}$  é a massa específica aparente da polpa do abacate, [ $\text{g cm}^{-3}$ ];  $m$  é a massa de amostra adicionada ao picnômetro, [g];  $V$  é o volume da amostra, determinado pela diferença entre o volume do picnômetro e do líquido, [ $\text{cm}^{-3}$ ].

#### 6.1.4 Densidade Real

Amostras liofilizadas em pasta, nas condições de 30, 40 e 50 °C (PL2, PL3 e PL4), antes de serem submetidas ao teste de densidade real, foram maceradas, com o intuito de remover os poros internos, e submetidas a secagem em estufa a vácuo, a 70 °C por 24 h, para evitar a aglomeração das partículas.

Após a preparação das amostras, os ensaios foram realizados em um picnômetro gasoso Micromeritics® (modelo Accupyc 1330), alimentado com gás hélio. O equipamento foi programado para realizar cinco leituras para cada amostra.

Devido às limitações do equipamento, a densidade real não foi determinada para a amostra *in natura*.

#### 6.1.5 Porosidade

A porosidade ( $\epsilon$ ) foi estabelecida por estimativa, com base na Equação 6.4, a qual depende da densidade real ( $\rho_{real}$ ) e aparente ( $\rho_{ap}$ ) da partícula.

$$\epsilon = 1 - \rho_{ap}/\rho_{real} \quad (6.4)$$

### 6.1.6 Calor Específico ( $C_p$ )

A medida do calor específico das amostras em função da temperatura, foram realizadas por meio de um calorímetro exploratório diferencial da Shimadzu® (modelo DSC-50), em uma faixa de temperatura de - 50 a 50 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte, com injeção de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. A partir dos dados obtidos pelo calorímetro, calculou-se o calor específico da amostra com base na norma ASTM E1269-11 (2018).

### 6.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança Shimadzu® (modelo TA-60). A faixa de temperatura foi de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera inerte, com injeção de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. A técnica permitiu realizar o monitoramento da perda de massa da amostra em função da temperatura.

### 6.1.8 Morfologia

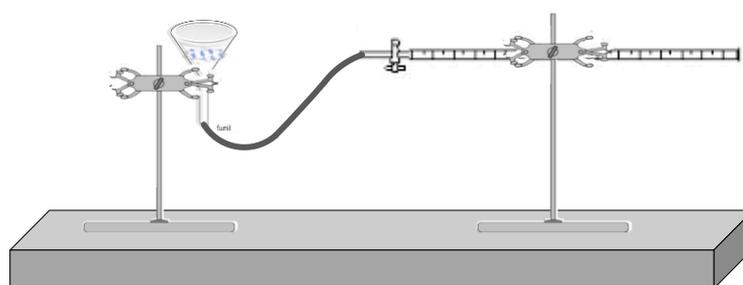
A fim de identificar a morfologia e o efeito da temperatura nas características da superfície do material desidratado, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a polpa liofilizada. Os ensaios foram realizados no microscópio FEI Inspect™ (modelo S50), com filamento de tungstênio e baixo vácuo. Para a análise microscópica, as amostras desidratadas foram recobertas com ouro.

Por meio deste mesmo equipamento, foi possível realizar a quantificação e mapeamento químico superficial do material, pela técnica de Sistema de Energia Dispersa (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS).

### 6.1.9 Reidratação

A reidratação da polpa do abacate liofilizada (em pasta) foi realizada pelo método de migração de água por capilaridade, conforme Baumann (1966), Torgersen; Toledo (1977), Martins; Pinto (2003) e Souza *et al.* (2011). O aparato experimental para a realização do procedimento de reidratação, representado esquematicamente pela Figura 6.1, é composto por uma bureta graduada de 5 mL, conectada através de uma mangueira atóxica de silicone de ¼” em um funil de vidro, comum liso, com diâmetro de 60 mm. A bureta foi fixada horizontalmente em um suporte e o funil de vidro foi posicionado em um anel de ferro fixado a um suporte universal. No interior do funil foi acoplado, no mesmo nível da bureta, um disco perfurado de teflon, para melhor monitoramento da absorção capilar.

Figura 6.1 - Aparato experimental para ensaio de absorção por capilaridade.



Fonte: o autor.

Antes de iniciar o processo de reidratação da amostra, preencheu-se a bureta, a mangueira e o funil de vidro com água destilada, de forma que não ocorresse a formação de bolhas no sistema. A quantidade de água adicionada foi a suficiente para preencher o sistema de forma a zerar a bureta. A temperatura da água foi monitorada, por meio de um termômetro infravermelho Contemp<sup>®</sup> (modelo UT300A, precisão de  $\pm 2\%$ ).

As amostras liofilizadas foram maceradas e peneiradas para a obtenção de um pó fino homogêneo. Em seguida, determinou-se a massa de um papel de filtro, previamente seco em estufa, e sobrepôs ao disco perfurado de teflon (acoplado ao funil). Após o papel de filtro estar umedecido, anotou-se o ponto inicial da bureta e adicionou-se aproximadamente um grama de amostra sobre o papel de filtro. A partir desse momento, foi registrado por meio de um cronômetro, o tempo em que a amostra levou para absorver cada décimo de mililitros de água. O procedimento continuou até ocorrer a saturação da amostra.

Após a saturação da amostra, determinou-se a massa do conjunto, papel de filtro e amostra saturada, e submeteu ao processo de secagem em estufa a vácuo, a 70 °C por 24 h, a fim de determinar a umidade de saturação. Todos os testes foram realizados em triplicata.

A partir dos dados obtidos de absorção capilar, foi possível determinar a cinética de reidratação da polpa do abacate liofilizada e ajustar a equações matemáticas, representadas na Tabela 3.4 (página 68).

Os valores de adimensional de reidratação ( $RR$ ), foram calculados conforme Marabi; Saguy (2004), por meio da Equação 6.5:

$$RR = (X_t - X_0)/(X_\infty - X_0), \quad (6.5)$$

em que:  $X_t$ ,  $X_0$  e  $X_\infty$  são o conteúdo de umidade de reidratação, em um dado instante, tempo inicial e de equilíbrio de reidratação, respectivamente, expressos em base seca [ $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}_{\text{ss}}^{-1}$ ].

Por fim, determinou-se os índices de capacidade de absorção de água ( $WAC$ ), capacidade de retenção da matéria seca ( $DHC$ ) e a capacidade de reidratação ( $RC$ ), de acordo com o método proposto por Lewicki (1998a), representados pelas Equações 3.33 a 3.35.

#### 6.1.10 Análise estatística

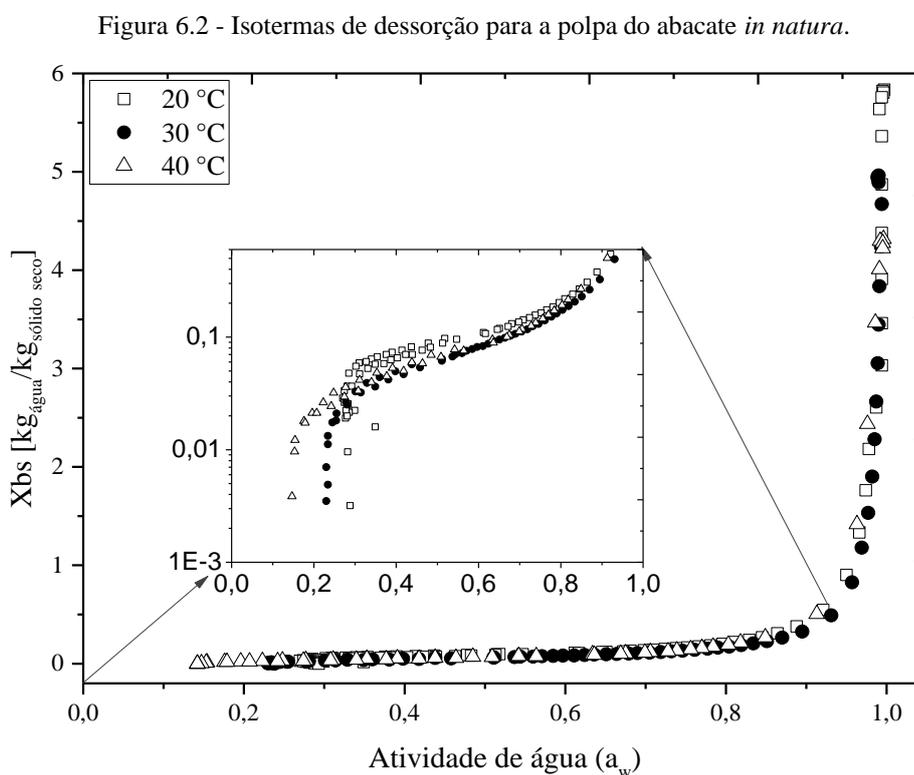
A estimativa dos parâmetros das equações de isotermas de sorção (Equações 3.19 a 3.28) e cinética de reidratação (Equações 3.29 a 3.32) foi determinada de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 5 (página 90).

As médias das medidas obtidas para os ensaios de caracterização, foram submetidas à análise de variância ANOVA e Teste de *Tukey*, ao nível de significância de até 5 %, por meio do *software* Origin<sup>®</sup>, a fim de verificar a existência de diferenças significativas.

## 6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.2.1 Isotermas de Equilíbrio

A Figura 6.2 mostra as isotermas de dessorção para a polpa de abacate *in natura*. Apesar de visualmente as isotermas estarem muito próximas, verificou-se por meio da análise estatística que ocorreram diferenças significativas nas temperaturas estudadas, em um intervalo de 95 % de confiança. Maiores variações entre as temperaturas foram observadas para umidades do material menores que  $0,6 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}_{\text{ss}}^{-1}$ .

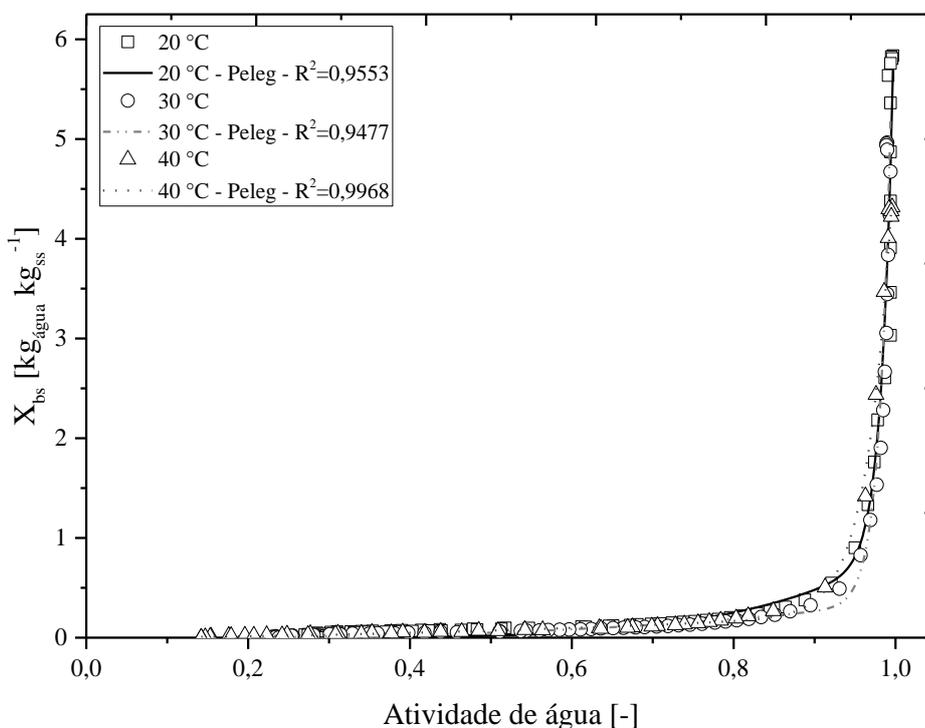


A partir da Figura 6.2, foi possível notar duas regiões bem delimitadas, a região I, que compreende  $a_w > 0,8$ , em que a amostra apresenta um excesso de água presente nos macrocapilares, e a região II,  $0,2 < a_w < 0,8$ , onde a água apresenta menor mobilidade por preencher inicialmente os sítios disponíveis da terceira camada. O método de obtenção de isotermas, DDI, aplicado a esse estudo, não representou de forma suficiente os dados da

monocamada, que compreende a terceira região com  $a_w < 0,2$ . Para alimentos com alta umidade, como é o caso das frutas, a quantidade de água que ocupa a segunda e terceira região, geralmente representa menos de 5 % da água total disponível. Parte da água presente nas regiões II e III permanecem descongelada a  $-40\text{ °C}$  (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008, cap. 2).

No Apêndice C estão representados os resultados da análise de regressão não linear das isotermas de dessorção de água na polpa do abacate, para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C. A equação de *Peleg* (Tabela C.7) foi a que melhor representou os dados experimentais, com  $R^2 > 0,94$ ;  $RMSE < 0,4$  e  $\chi^2 < 0,2$ , indicando um bom ajuste. Os ajustes da equação de *Peleg* às isotermas de dessorção podem ser observados na Figura 6.3. A falta de ajuste do modelo de *GAB* em relação aos demais modelos, é justificada devido a não representatividade de pontos experimentais da monocamada (valores de  $a_w$  inferior a 0,2).

Figura 6.3 - Ajustes da equação de *Peleg* às isotermas de dessorção de água da polpa do abacate.



Fonte: o autor.

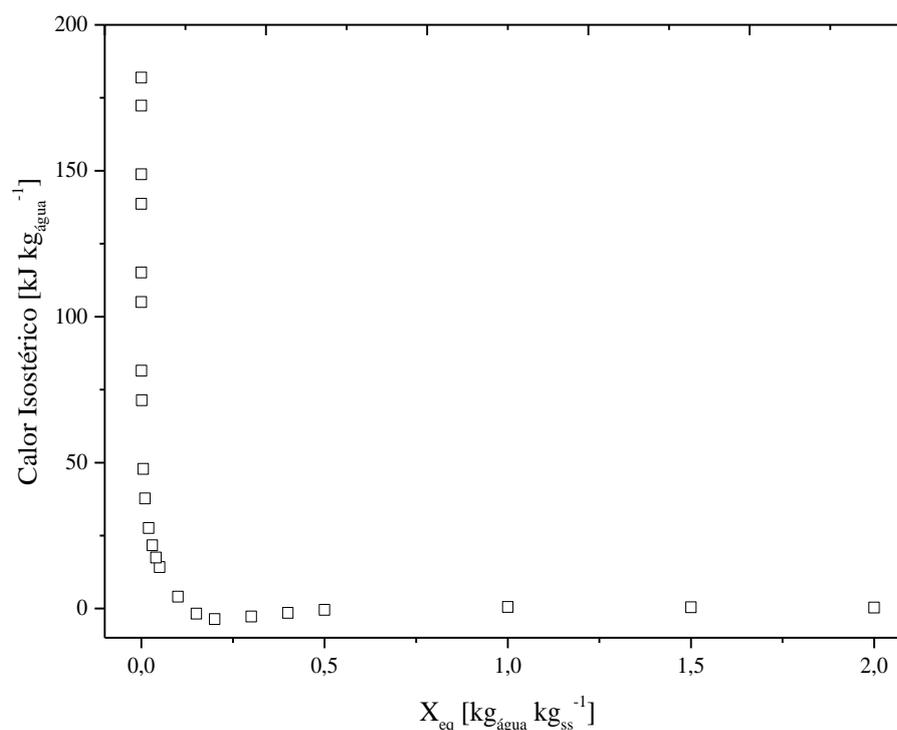
Ao analisar os parâmetros de *GAB*, é possível observar uma incoerência física entre eles. Nota-se que os valores de  $C_g$  tendem ao infinito, não sendo possível uma estimativa quantitativa. Os valores de  $C_g$ , mostram o quão fortemente ligadas as moléculas da

monocamada se encontram, quanto maior seu valor, mais fortemente ligadas. Com base nos valores de  $K$ , aproximadamente 1,0, foi possível concluir que a água presente no material é de natureza intrinsecamente entrópica. Os valores de  $X_m$  mostram a umidade da monocamada, e estes foram inferiores a  $0,06 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}_{\text{ss}}^{-1}$ , o que justifica a inconsistência do valor de  $C_g$ , visto que não foram obtidos valores para essa faixa de  $a_w$ . Assim, para maior precisão aos dados de  $C_g$ , seriam necessários valores de  $a_w < 0,06$  (região da monocamada).

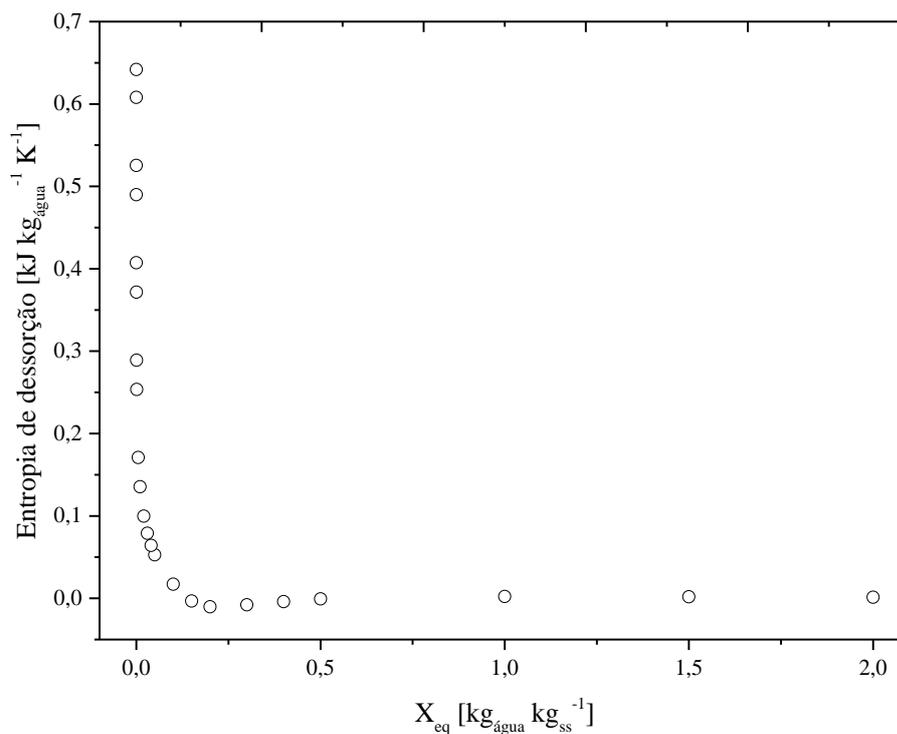
Por meio dos dados das isotermas de equilíbrio, determinou-se o calor isostérico (Figura 6.4) e a entropia de dessorção (Figura 6.5). Observa-se um decréscimo no  $\Delta H_{is}$  com o aumento da umidade de equilíbrio, o que é esperado, visto que quanto menor a umidade da amostra, maior a energia requerida para evaporar a água adsorvida.

Os elevados valores de calor de sorção com baixa umidade, observados na Figura 6.4, mostram que a água está fortemente ligada ao material, logo possui alta energia de interação. Em relação a entropia de dessorção (Figura 6.5), verifica-se consistência com as análises obtidas para o parâmetro  $K$  (modelo de GAB), visto que ocorreu uma queda acentuada na região da monocamada.

Figura 6.4 - Calor isostérico líquido ( $\Delta H_{is}$ ) para a polpa do abacate *in natura*.



Fonte: o autor.

Figura 6.5 - Entropia de dessorção ( $\Delta S_s$ ) para a polpa do abacate *in natura*.

Fonte: o autor.

### 6.2.2 Umidade, Densidade e Porosidade

Na Tabela 6.1 estão apresentados os valores médios de umidade, densidade real e aparente e porosidade da polpa do abacate, *in natura* e liofilizada, nas diferentes condições estudadas, com seus respectivos desvios padrão. Por meio da análise estatística, o teste de *Tukey* indicou que houve diferença significativa entre as médias obtidas, ao nível de 5 % de significância.

Tabela 6.1 – Características físicas da polpa do abacate, em pasta, *in natura* e liofilizada.

Condição experimental	Umidade [kg <sub>água</sub> kg <sub>ss</sub> <sup>-1</sup> ]	Densidade real [kg m <sup>-3</sup> ]	Densidade aparente [kg m <sup>-3</sup> ]	Porosidade
<i>In natura</i>	2,641±0,680	-	991,37±0,58	-
PL2	0,003±0,000	1034,46±0,49	842,62±0,36	0,1854
PL3	0,002±0,000	1109,64±1,09	759,37±0,52	0,3157
PL4	0,001±0,000	1122,40±0,56	719,53±0,43	0,3589

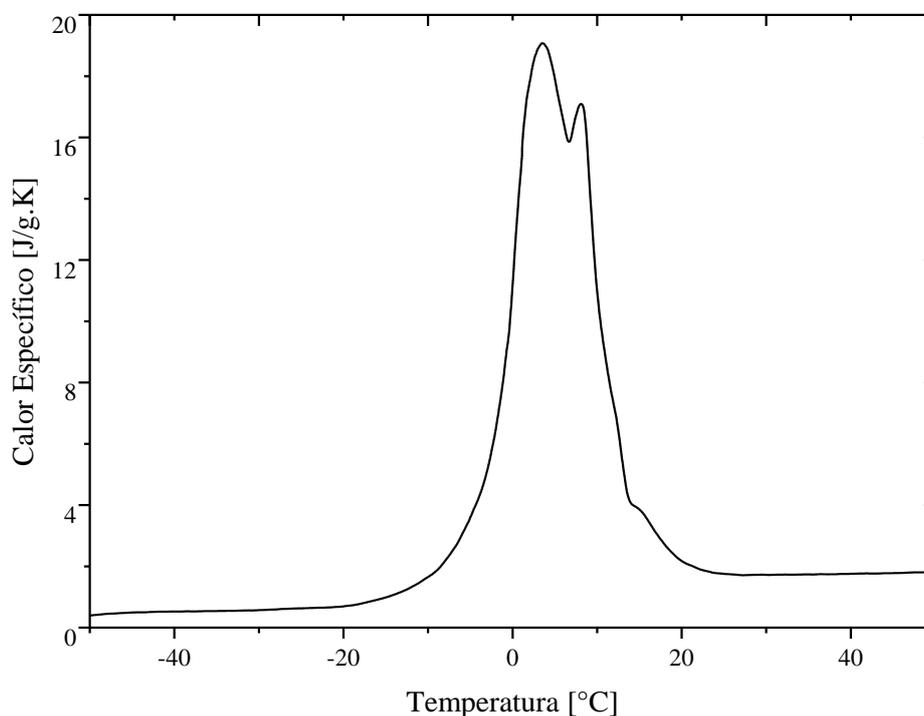
Fonte: o autor.

Observa-se um aumento na densidade real com o decréscimo da umidade. Para as condições estudadas, a densidade real obtida foi superior à da água pura. Isso ocorre, conforme destacado por Guiné (2006), pois a água presente nos alimentos é uma combinação de água livre e água ligada. A água ligada desenvolve fortes limites com os sólidos, conseqüentemente aumenta a densidade. Além disso, os componentes sólidos, como carboidratos e proteínas, possuem densidade superior a  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  (MARQUES, 2008). Portanto, a densidade real tende a aumentar conforme aumenta a temperatura da bandeja de aquecimento e diminui a umidade da amostra.

### 6.2.3 Calor Específico

A Figura 6.6 apresenta o calor específico em função da temperatura para a polpa do abacate *in natura*. Observa-se na faixa de temperatura de  $-20$  a  $20$  °C a influência do processo de fusão da água no calor específico. Conforme observado por Marques (2008), para as amostras *in natura*, o calor específico torna-se aproximadamente constante fora do intervalo em que ocorre a mudança de fase da água.

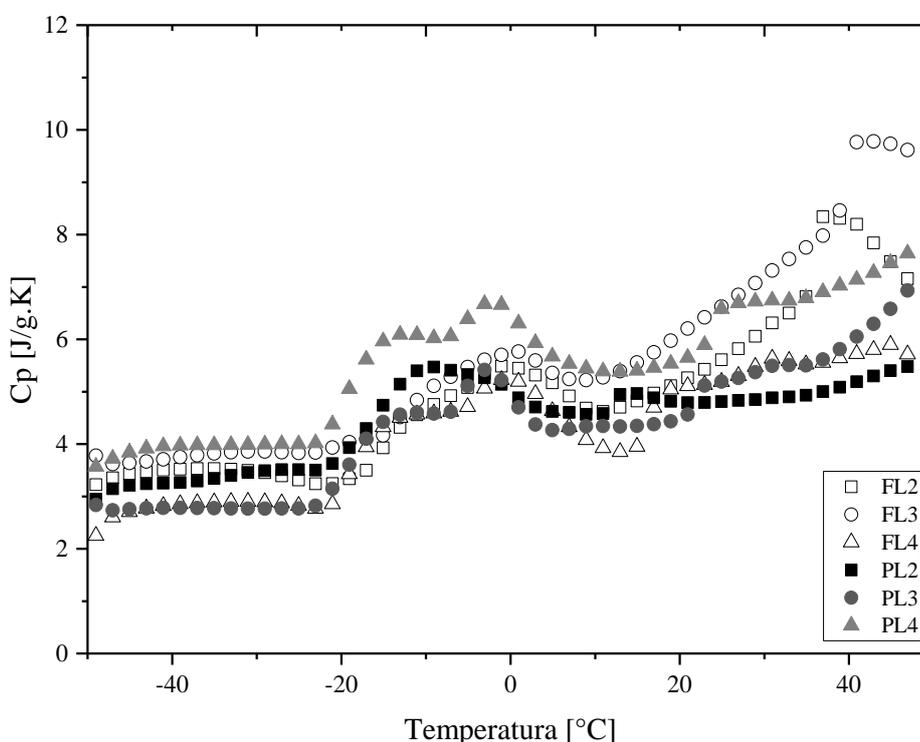
Figura 6.6 - Calor específico em função da temperatura para a polpa do abacate *in natura*.



Fonte: o autor.

A Figura 6.7 apresenta os valores do calor específico para a polpa do abacate liofilizada com controle da temperatura de aquecimento, em função da temperatura. A estrutura da amostra e a temperatura de aquecimento influenciaram significativamente nos valores obtidos.

Figura 6.7 - Calor específico em função da temperatura da polpa do abacate liofilizada.



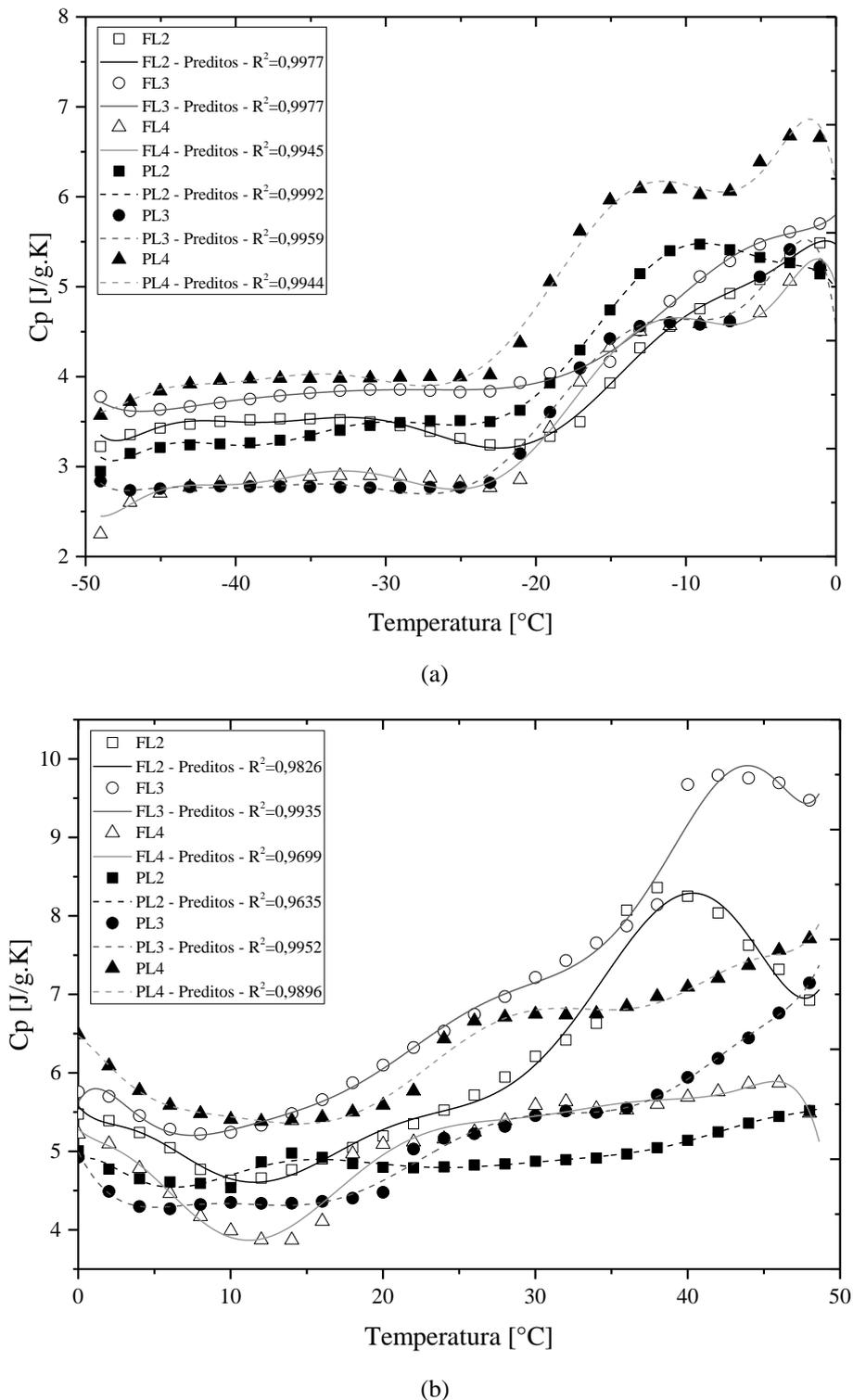
Fonte: o autor.

O calor específico não apresentou variação linear com a temperatura, conforme reportado por outros autores (BARNWAL *et al.*, 2014; CAO *et al.*, 2010; MARQUES, 2008; TANG *et al.*, 1991; YANG *et al.*, 1997). Isto indica a elevada dependência do  $C_p$ , da polpa do abacate liofilizada, com a temperatura. Apesar da umidade das amostras liofilizadas ser inferior a  $0,006 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}_{\text{ss}}^{-1}$ , observa-se a influência da fusão nos valores obtidos, assim como na amostra *in natura*. Os valores médios de  $C_p$  variaram de  $2,8 \pm 0,1$  a  $8,0 \pm 1,3 \text{ J/g.K}$ .

Para os valores positivos de temperatura, tem-se um aumento do  $C_p$  com a temperatura. Conforme destacado por Marques (2008), isso indica um encadeamento à temperatura de transição vítrea e a sacarose presente na fruta. Os menores valores de calor específico associado à temperaturas negativas (antes do período de fusão) pode estar relacionado ao movimento das moléculas de água, que ocorrem em taxas reduzida, visto que presume-se menos graus de liberdade em temperaturas mais baixas (BARNWAL *et al.*, 2014).

O  $C_p$  pode ser relacionado com a temperatura por meio do ajuste polinomial de ordem nove para os segmentos de temperatura de  $-50$  a  $0$  °C e  $0$  a  $50$  °C, com  $R^2 > 0,96$ , conforme representado na Figura 6.8.

Figura 6.8 - Calor específico em função da temperatura para a polpa do abacate liofilizada, e valores preditos.  
a)  $-50$  a  $0$  °C; b)  $0$  a  $50$  °C.



Fonte: o autor.

Os resultados referentes a regressão não linear são mostrados no APÊNDICE D. Com base nos dados obtidos, observa-se a necessidade de investigações adicionais com diferentes rampas de aquecimento, a fim de explicar os picos existentes.

#### *6.2.4 Análise Termogravimétrica*

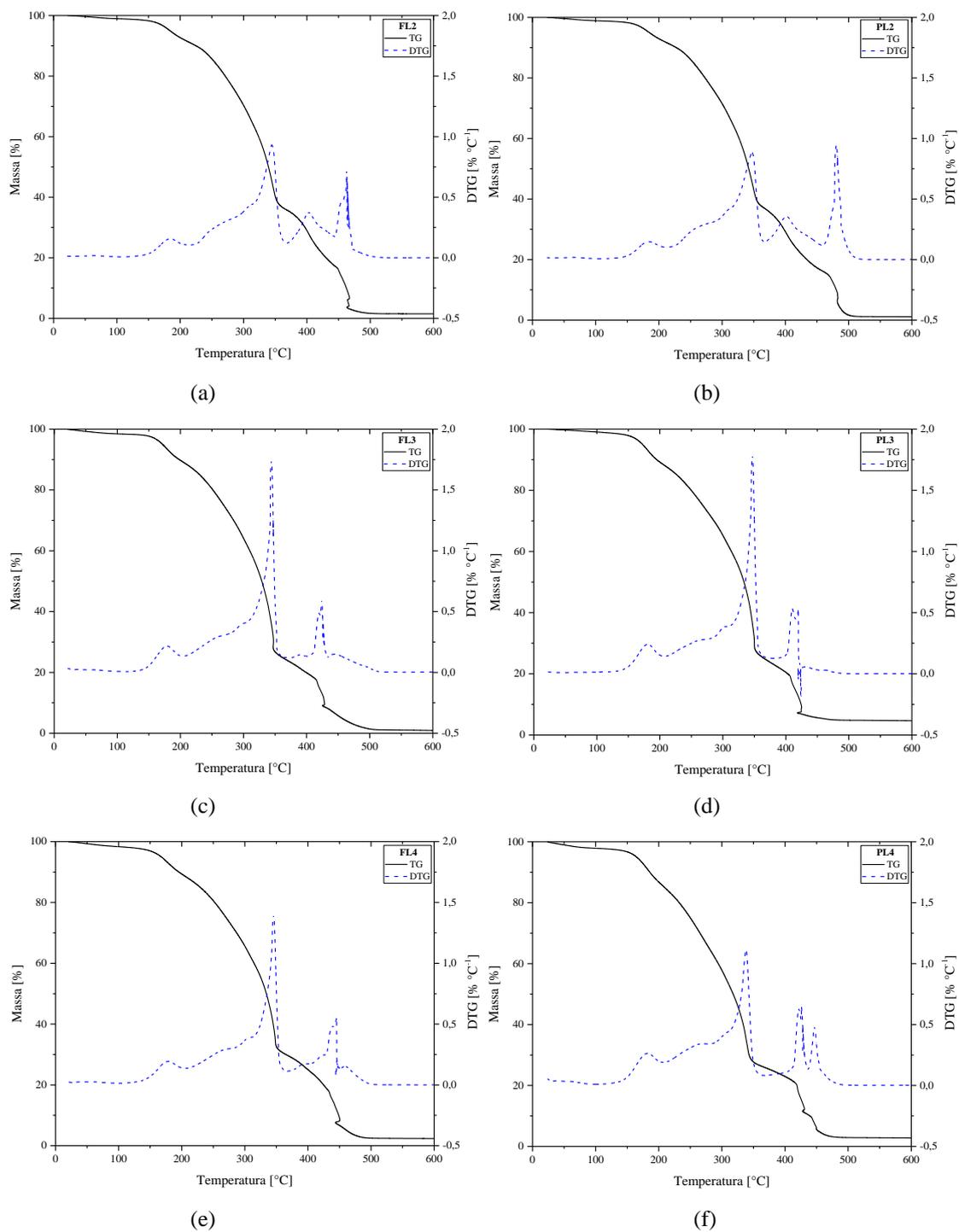
A Figura 6.9 apresenta as curvas referentes a análise termogravimétrica, a uma razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio, da polpa do abacate liofilizada, nas diferentes temperaturas da bandeja de aquecimento.

As curvas de decomposição térmica da polpa do abacate liofilizada apresentaram características semelhantes, sem resíduos restantes a partir de aproximadamente  $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A primeira faixa de temperatura (temperatura ambiente até aproximadamente  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ocorre a perda de água residual não ligada. Na segunda faixa ( $109\text{ }^{\circ}\text{C}$  até cerca de  $209\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tem-se a perda da água intrinsecamente ligada à estrutura da polpa do abacate.

Os picos máximos de degradação da hemicelulose podem ser observados nas temperaturas entre  $209$  a  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, até aproximadamente  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tem-se a degradação térmica da celulose. A partir de  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  os picos observados são indicativos da decomposição da lignina.

Os ácidos graxos presentes na polpa do abacate, como ácido mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico são decompostos a partir de  $209\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os picos observados na faixa de temperatura de  $209$  a  $368\text{ }^{\circ}\text{C}$  são indicativos da decomposição dos ácidos graxos poliinsaturados, como ácido linoleico. A partir de  $368\text{ }^{\circ}\text{C}$  observa-se a presença de picos sobrepostos. Na faixa de  $368$  a  $459\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tem-se a decomposição dos ácidos graxos monoinsaturados, por exemplo ácido oleico. Em seguida, na faixa de  $459$  a  $527\text{ }^{\circ}\text{C}$  evidencia-se a decomposição dos ácidos graxos saturados, por exemplo ácido palmítico.

Figura 6.9 – Análise termogravimétrica da polpa do abacate liofilizada: a) FL2; b) PL2; c) FL3; d) PL3; e) FL4; f) PL4, a uma razão de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: o autor.

### 6.2.5 Morfologia

Após o processo de liofilização, as amostras foram avaliadas em relação à morfologia. A partir da análise microscópica foi possível verificar os impactos estruturais ocasionados pelo processo de aquecimento durante a liofilização. A Figura 6.10 mostra as imagens obtidas para a polpa do abacate liofilizada, nas condições estudadas.

Para as amostras em fatia, observa-se que o aumento da temperatura provocou um fechamento dos poros, o que indica um enrugamento do material. Já para a amostra em pasta, verifica-se um comportamento contrário. O material em pasta apresenta maior quantidade de água livre. Entretanto, à medida que a secagem ocorre o material torna-se mais compacto devido as forças coesivas. Sendo assim, conforme a temperatura da bandeja de aquecimento é elevada, torna-se mais difícil o processo de retirada de umidade. Por outro lado, o material liofilizado em pasta, na temperatura de aquecimento de 40 °C, apresentou estrutura esponjosa com grande número de pequenos poros, a qual é típica de material desidratado com a estrutura original preservada. Os pequenos poros observados são referentes à sublimação dos cristais de gelo. As microscopias para a polpa do abacate liofilizada corroboram com os resultados obtidos para a cinética de secagem e termogravimetria.

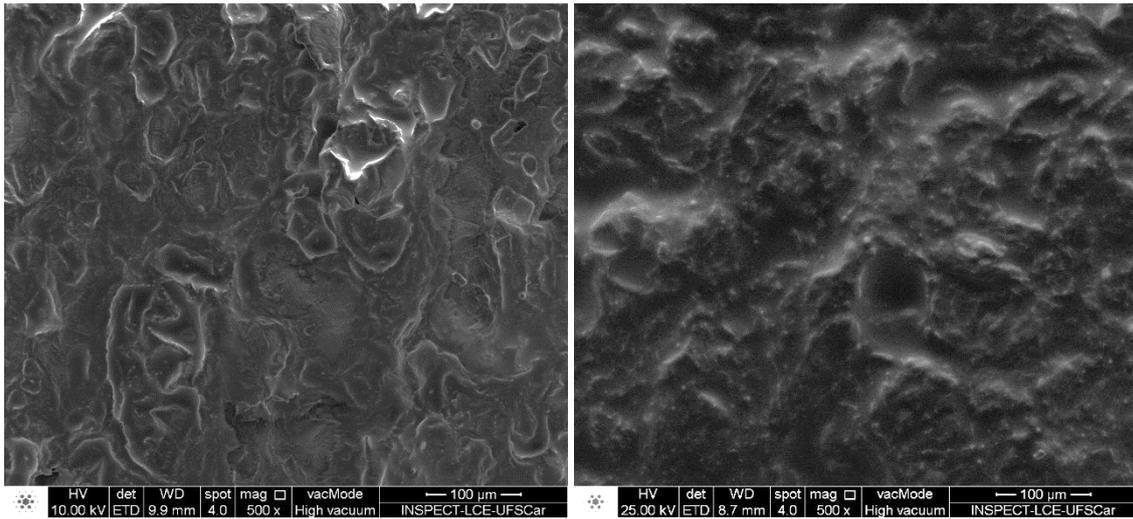
A Tabela 6.2 mostra a composição química superficial, obtida por meio da técnica de sistema de energia dispersa (EDS), da polpa do abacate liofilizada. Observa-se maior teor de carbono para a amostra em pasta. Isso pode ser explicado devido à homogeneização da amostra antes da secagem. Para ambas as amostras analisadas, fatia e pasta, verifica-se uma elevação na quantidade de carbono com o aumento da temperatura da bandeja de aquecimento. O carbono observado nas amostras indica a presença dos hidrocarbonetos referentes aos grupos funcionais de cada ácido graxo. Os resultados obtidos a partir da técnica do EDS comprovam as análises termogravimétricas, visto que para a temperatura da bandeja de aquecimento de 40 °C, as amostras apresentaram maiores quantidades de ácidos graxo.

Tabela 6.2 - Composição química superficial da polpa do abacate liofilizada.

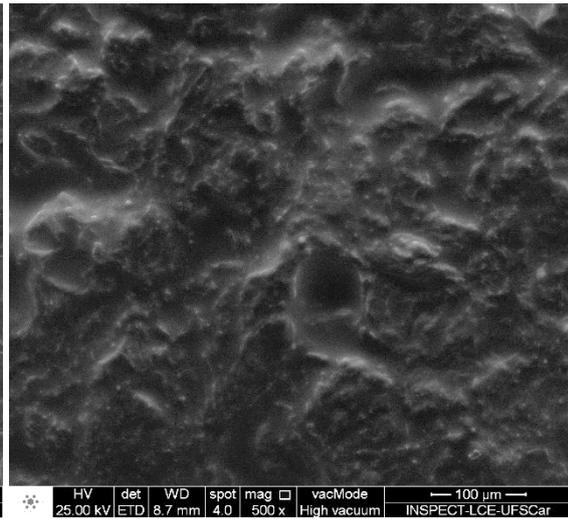
<b>Elemento</b>	<b>FL2</b>	<b>FL3</b>	<b>PL2</b>	<b>PL3</b>
Carbono [% massa]	68,02	69,23	70,26	72,43
Oxigênio [% massa]	31,23	29,21	28,72	25,91
Potássio [% massa]	0,74	1,57	1,02	1,67

Fonte: o autor.

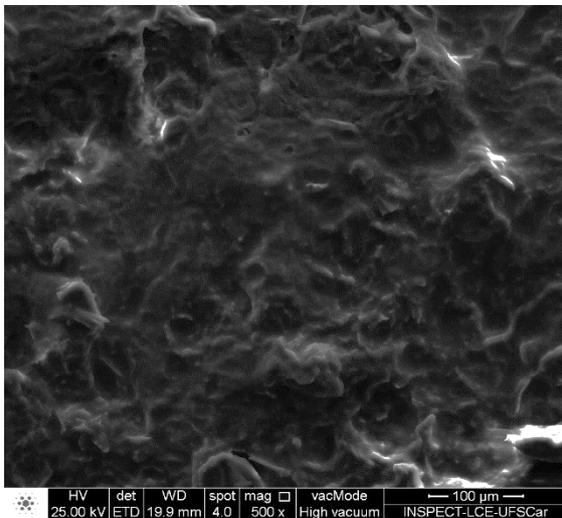
Figura 6.10 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500 vezes para a polpa do abacate liofilizada, nas condições: a) FL2; b) PL2; c) FL3; d) PL3; e) FL4.



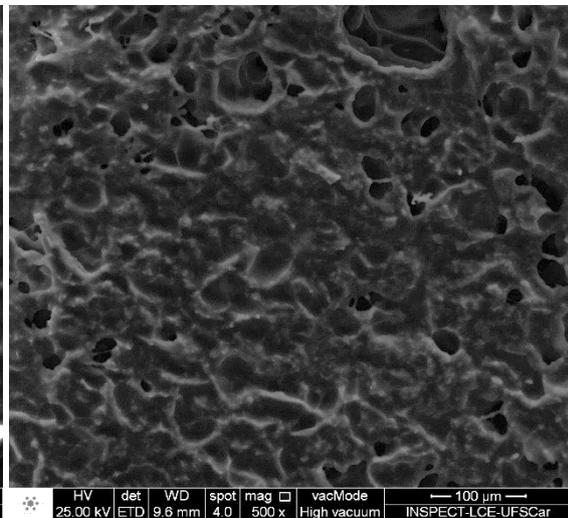
(a)



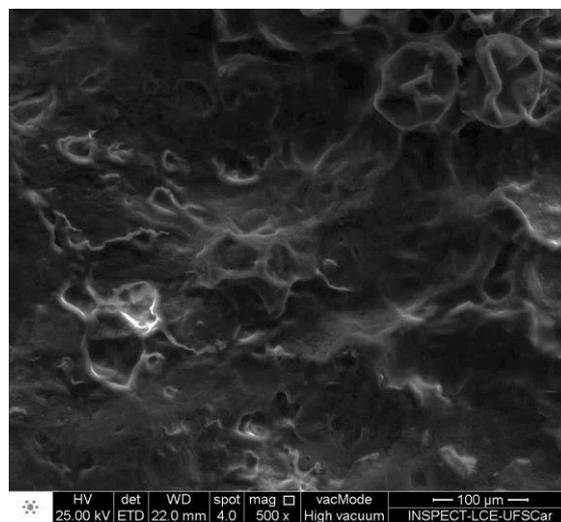
(b)



(c)



(d)



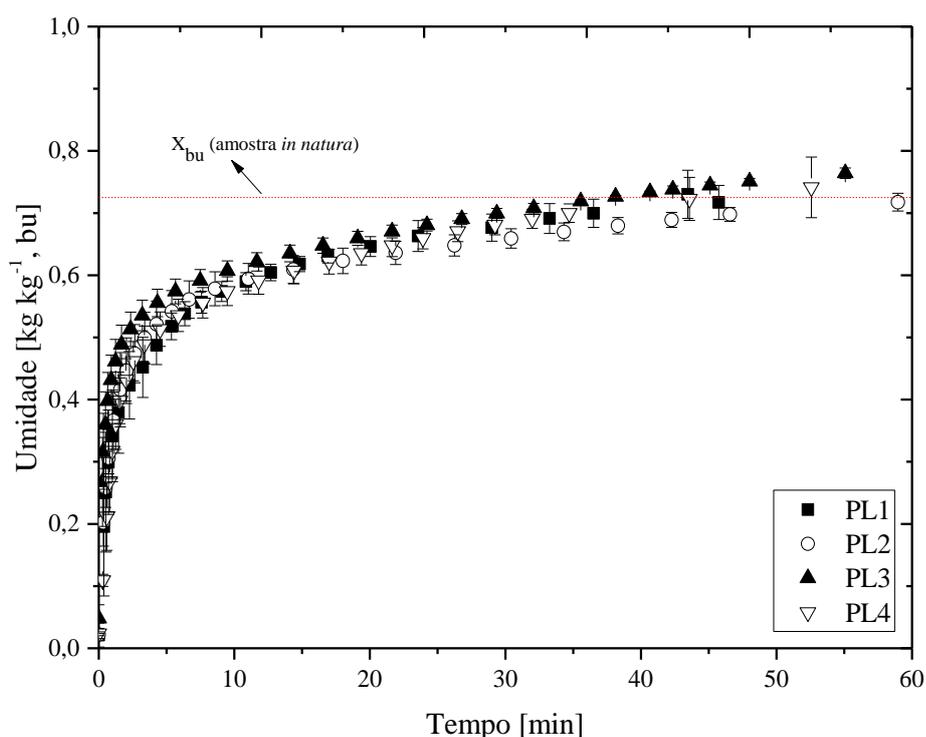
(e)

Fonte: o autor.

### 6.2.6 Reidratação

A polpa do abacate liofilizada em pasta, nas diferentes condições de aquecimento, foi reidratada pelo método de capilaridade em água destilada na temperatura de  $23,63 \pm 2,02$  °C. As curvas representadas na Figura 6.11 descrevem a umidade da polpa do abacate reidratada em função do tempo.

Figura 6.11 – Umidade da polpa do abacate em função do tempo de reidratação.



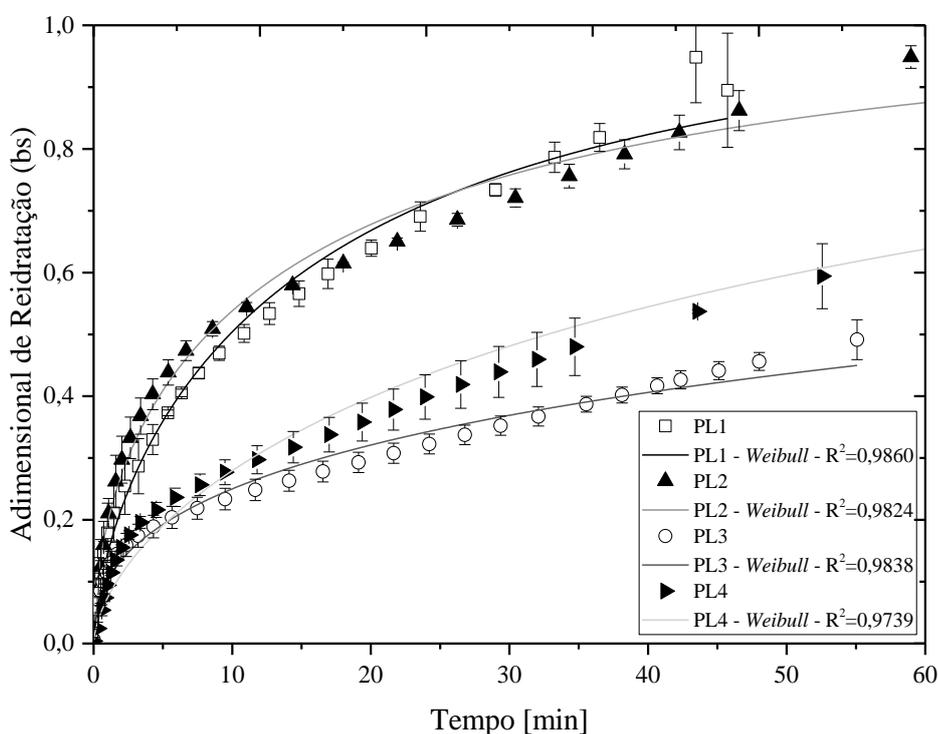
Fonte: o autor.

O período de transição foi em torno de 52 % de umidade (bu). A etapa inicial, com duração de aproximadamente 3 min, indica um fenômeno de reidratação “quase” instantânea. Na última etapa do processo, ocorre a adsorção da água, sendo um processo mais lento devido a difusão. Resultados como esse foram reportados por Souza *et al.* (2011), para a reidratação do pó da polpa do abacate liofilizado, e Martins; Pinto (2003) para a reidratação da cebola desidratada em secador de escoamento perpendicular de ar. A umidade original (72 % bu) da polpa do abacate foi obtida com a reidratação das amostras a partir de 35 min. A capacidade em atingir a umidade inicial, sugere um processo de reversibilidade, isto indica que a estrutura

celular da polpa do abacate liofilizada em pasta, nas diferentes condições de liofilização, não foi afetada.

A partir da cinética de reidratação, foi possível realizar o ajuste dos dados experimentais as equações semi-empíricas de *Peleg*, *Weibull*, *exponencial* e *primeira ordem*, descritas na revisão bibliográfica (Tabela 3.4, página 68). Os resultados dos parâmetros estimados e testes estatísticos são apresentados no APÊNDICE E. Com base nos critérios estatísticos analisados ( $R^2$ ,  $RMSE$  e  $\chi^2$ ), as equações de *Weibull* e *exponencial* indicaram melhores ajustes aos dados experimentais ( $R^2 > 0,97$ ;  $RMSE < 0,0371$  e  $\chi^2 < 0,0014$ ), portanto podem ser utilizadas para descrever a cinética de reidratação da polpa do abacate liofilizada. Contudo, o coeficiente de variação apresentou valores maiores que 10 % para alguns parâmetros da equação *exponencial*. Assim, sugere-se que, para as condições estudadas, a equação de *Weibull* pode ser considerada a mais precisa para prever as cinéticas de reidratação. De forma geral, os resultados obtidos corroboram com a literatura para outros materiais alimentícios, em que a distribuição de *Weibull* apresentou os melhores ajustes (BENSEDDIK *et al.*, 2019; DEMIRAY; TULEK, 2017; GOULA; ADAMOPOULOS, 2009; SOUZA *et al.*, 2011; VERAS *et al.*, 2012). Na Figura 6.12, é possível observar a boa concordância dos dados experimentais aos preditos.

Figura 6.12 - Adimensional de reidratação, da polpa do abacate liofilizada em pasta, em função do tempo e valores preditos para a equação de *Weibull*.



Fonte: o autor.

Os parâmetros da distribuição de *Weibull* permitem realizar uma análise física do ganho de água durante o processo de reidratação. Menores valores do parâmetro de forma,  $\psi$ , indicam uma razão de reidratação mais rápida durante a fase inicial. A amostra liofilizada com a temperatura da bandeja de aquecimento controlada em 40 °C apresentou menores valores de  $\psi$ , seguida da temperatura controlada em 30 °C. O parâmetro de escala,  $\beta$ , representa a constante cinética da equação de *Weibull*, o qual fornece a dificuldade ou facilidade do material se reidratar ao longo de todo o processo. As amostras liofilizadas com menores temperaturas de aquecimento apresentaram menores valores de  $\beta$ , o que sugere maior facilidade de absorção de água pela amostra. Apesar da amostra PL3 apresentar rápida reidratação no início do processo, observa-se maior dificuldade de absorver água no decorrer da reidratação, conforme pode ser visto na Figura 6.11. Isso pode estar relacionado a maior resistência ao transporte de água no interior da amostra.

A reidratação é um processo complexo, que visa a restauração das propriedades do produto *in natura*. Assim, estimar os índices de qualidade, como capacidade de absorção de água, de retenção de matéria seca e de reidratação são de grande importância para entender algumas mudanças físicas e químicas que ocorrem durante o processo de desidratação. A Tabela 6.3 mostra os índices de reidratação com seus respectivos desvios padrão para as diferentes condições de liofilização da polpa do abacate em pasta.

Tabela 6.3 - Índices de reidratação para a polpa do abacate liofilizada em pasta.

Condição experimental	WAC	DHC	RA
PL1	0,484±0,021	1,001±0,000	0,485±0,022
PL2	0,634±0,006	1,003±0,000	0,635±0,006
PL3	0,689±0,031	1,004±0,000	0,691±0,031
PL4	0,503±0,040	1,002±0,001	0,504±0,039

Fonte: o autor.

Os resultados expostos na Tabela 6.3 indicam que o processo de liofilização não afetou a capacidade da polpa do abacate desidratada reter sólidos solúveis (DHC≈1). O controle da temperatura da bandeja de aquecimento, durante a secagem, mostrou-se eficiente para a reidratação, visto que a amostra liofilizada sem o controle de temperatura (PL1) apresentou os menores índices. O parâmetro WAC exibiu os maiores valores para a polpa do abacate liofilizada com o controle da temperatura em 40 °C (PL3). Isso sugere que o material liofilizado

nesta condição possui capacidade de recuperar uma proporção maior de água perdida durante a desidratação.

O índice RA fornece a capacidade do material se reidratar com base nos efeitos do processo de desidratação e reidratação. Os dados obtidos indicam uma boa capacidade de reidratação para o material liofilizado, com valores superiores aos encontrados na literatura para outras frutas liofilizadas.

### 6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

O método DDI mostrou-se satisfatório para a obtenção das isotermas de sorção da polpa do abacate *in natura*, porém não representou de forma suficiente os dados da monocamada. A equação de *Peleg* foi o que melhor representou os dados experimentais. Com as análises de calor isostérico líquido e entropia de dessorção foi possível distinguir a região de monocamada da polpa do fruto.

A análise termogravimétrica indicou maior preservação dos ácidos graxos para as amostras liofilizadas, com temperatura da bandeja de aquecimento em 40 °C. Entretanto, investigações adicionais devem ser realizadas a fim de verificar a influência da temperatura na preservação dos compostos presentes na polpa do abacate.

Por fim, pode-se concluir que a metodologia adotada para a desidratação da pasta do abacate foi eficiente em relação ao processo de reidratação, visto que foi possível atingir umidade de saturação próxima ao valor *in natura*.

## CAPÍTULO 7 ÍNDICES COLORIMÉTRICOS, CONTEÚDO FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Este capítulo avalia o efeito da estrutura (fatia e pasta) e do controle da temperatura da bandeja de aquecimento, durante o processo de liofilização, no tempo de secagem, umidade de equilíbrio dinâmica, índices colorimétricos, compostos fenólicos e atividade antioxidante da polpa do abacate.

### 7.1. INTRODUÇÃO

O abacate é uma matriz complexa, formada por uma grande variedade de compostos (HURTADO-FERNÁNDEZ; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ; CARRASCO-PANCORBO, 2018). Atualmente, passou a ser conhecido por seu alto conteúdo nutricional e benefícios à saúde, uma vez que o fruto é uma fonte de nutrientes e/ou fitoquímicos lipossolúveis (ARAÚJO *et al.*, 2018; BARBOSA-MARTÍN *et al.*, 2016; SAAVEDRA *et al.*, 2017; SIDDIQ, 2012, cap. 23; SOUZA *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas com o intuito de utilizar a polpa do abacate como fonte natural de compostos bioativos e atividade antioxidante (ABAIDE *et al.*, 2017; AMADO *et al.*, 2019; CAMPOS *et al.*, 2020; CORRALES-GARCÍA *et al.*, 2019; KRUMREICH *et al.*, 2018; LÓPEZ-COBO *et al.*, 2016; MATSUSAKA; KAWABATA, 2010; MORAIS *et al.*, 2015; NABAVI *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ-CARPENA *et al.*, 2011; VILLA-RODRIGUEZ *et al.*, 2020; VILLA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2011; VINHA; MOREIRA; BARREIRA, 2013; WANG *et al.*, 2012; WANG; BOSTIC; GU, 2010; YASIR, 2019; ZHANG; HUBER; RAO, 2013). Na maioria destes trabalhos, a finalidade dos autores foi quantificar os polifenóis, avaliar a atividade antioxidante, contribuir para a substituição de antioxidantes sintéticos por naturais e agregar valor ao fruto. No entanto, apesar dessas pesquisas buscarem aplicações plausíveis para a polpa do abacate, verifica-se um déficit de trabalhos relacionados aos efeitos dos métodos de secagem na conservação destes constituintes (CASTAÑEDA-SAUCEDO *et al.*, 2014; DANTAS *et al.*, 2018; GOMEZ; BATES, 1970; GRAJALES-LAGUNES *et al.*, 1999; SANTOS *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2015).

Diante desta motivação, o objetivo deste capítulo foi investigar o efeito da temperatura da bandeja de aquecimento (sem temperatura controlada e com controle em 30, 40 e 50 °C), durante a liofilização da polpa do abacate (*cv* Breda), no tempo de secagem do processo e nos atributos de qualidade como, umidade de equilíbrio dinâmica, índices colorimétricos, compostos fenólicos e atividade antioxidante. Avaliou-se também, o efeito da estrutura (fatia e pasta) da polpa do fruto.

## 7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.2.1 Reagentes químicos

Folin-Ciocalteu, carbonato de sódio, álcool metílico e ácido gálico foram adquiridos da Êxodo (São Paulo, Brasil); e, o reagente DPPH (2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl-hydrate) foi obtido da Merck (São Paulo, Brasil). Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica.

### 7.2.2 Matéria-prima e preparação das amostras

Os frutos de abacate (variedade Breda) foram adquiridos conforme a realização de cada experimento, devido à alta perecibilidade, em um mercado local na cidade de São Carlos, São Paulo, Brasil, nos meses de setembro e outubro de 2020. Os frutos foram padronizados de acordo com a metodologia exposta no Capítulo 5 (página 85).

As frutas frescas foram lavadas, descascadas e cortadas na seção longitudinal, com o auxílio de uma lâmina de aço inox, e a semente foi removida. A fim de padronização das amostras, descartou-se a película de polpa próxima a casca e a semente. As amostras foram processadas em dois lotes: fatiadas e amassadas. As amostras fatiadas foram cortadas manualmente com um cortador de aço inoxidável, em forma de placas de 30 x 30 x 10 mm (largura x comprimento x altura). O restante da polpa foi amassado com o auxílio de um garfo, homogeneizada e colocada em moldes de aço inox, com as mesmas dimensões do cortador. As

amostras foram congeladas à  $- 33,5 \pm 0,7$  ° C por 120 min, sobre um filme de PVC, em uma bandeja suspensa no condensador.

### *7.2.3 Processo de secagem*

Uma amostra (placa de  $9 \text{ cm}^3$ ) de polpa do abacate congelada, foi liofilizada em liofilizador de escala laboratorial (FreeZone, console 6L, Labconco<sup>®</sup>, com adaptações na câmara de secagem, a fim de controlar a temperatura da bandeja de aquecimento). O aparato experimental utilizado foi descrito no Capítulo 4 (página 71). A temperatura média do condensador foi de  $- 47,8 \pm 0,3$  °C e a pressão de vácuo, na câmara de secagem, foi de  $0,22 \pm 0,01$  kPa. O fornecimento de calor foi realizado por condução, por meio de uma bandeja em alumínio com opção de controle de temperatura. A secagem ocorreu sem controle de temperatura da bandeja de aquecimento (temperatura ambiente) e com o controle de três temperaturas diferentes (30, 40 e 50 °C). O processo de liofilização foi realizado por um período de 24 h, em triplicata. O material seco foi armazenado em dessecador revestido com papel alumínio para análises posteriores.

### *7.2.4 A umidade*

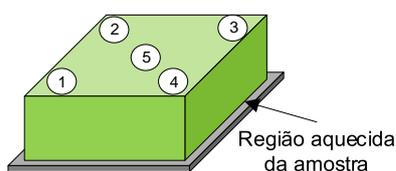
A umidade em base úmida e base seca, foi determinada em estufa à vácuo Tecnal<sup>®</sup> (modelo TE-395), na temperatura de 70 °C por 24 h, sob pressão reduzida de aproximadamente 8 kPa, antes e após o processo de liofilização. O procedimento foi realizado em triplicata, conforme descrito no Capítulo 6 (página 110).

### *7.2.5 Cor*

As propriedades colorimétricas foram obtidas por meio de um espectrofotômetro Konica Minolta<sup>®</sup> (modelo CM-5), antes e após o processo de liofilização. Os valores foram mensurados com base na escala de leitura CIELab, com luminosidade D65, ângulo de observação de 10° e

diâmetro de abertura de medição de 8 mm. O equipamento forneceu os parâmetros colorimétricos de luminosidade ( $L^*$ ), conteúdo de vermelho/verde ( $a^*$ ) e conteúdo de amarelo/azul ( $b^*$ ). Foram realizadas cinco medições para cada amostra (sobrepostas em uma lâmina de vidro), conforme esquema representado pela Figura 7.1. O equipamento foi calibrado antes de cada procedimento, com uma placa padrão de cerâmica branca.

Figura 7.1 - Esquema para a determinação da cor das amostras de polpa de abacate, *in natura* e liofilizadas.



Fonte: o autor.

A partir dos valores medidos, calculou-se a intensidade cromática ( $C^*$ ), tonalidade cromática ( $h^*$ ), diferenças de cor total ( $\Delta E$ ) e índice de escurecimento ( $BI$ ), conforme Equações 7.3 a 7.6:

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}, \quad (7.3)$$

$$h^* = \tan^{-1}[b/a], \quad (7.4)$$

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}, \quad (7.5)$$

$$BI = [100(x - 0,31)]/0,172, \quad (7.6)$$

em que:

$$x = [(a + 1,75L^*)/(5,645L^* + a^* - 3,012b^*)]. \quad (7.7)$$

### 7.2.6 Preparação dos extratos

O método de extração da fração hidrofílica da polpa do abacate foi adaptado de Rahman *et al.* (2018) e Souza *et al.* (2015). Aproximadamente 0,5 g de polpa de abacate liofilizadas e trituradas foram extraídas com solução de metanol 80 %, na proporção sólido/solvente de 1:10, em incubadora com agitação orbital Tecnal<sup>®</sup> (modelo TE-420), sob temperatura constante de 30 °C por 2 h. A mistura foi centrifugada em uma centrífuga Labnet<sup>®</sup> (modelo Hermle Z300) a

4250 rpm por 15 min, e o sobrenadante foi coletado. A extração foi repetida por mais uma vez, e os sobrenadantes foram combinados. Os extratos obtidos foram armazenados em frascos âmbar a 2 °C, por não mais do que uma semana, e posteriormente, foram usados para determinar o conteúdo fenólico total e avaliar a atividade antioxidante. O processo de extração da polpa do abacate *in natura*, seguiu os mesmos procedimentos das amostras liofilizadas. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

#### 7.2.7 Determinação do conteúdo total de compostos fenólicos

O conteúdo total de compostos fenólicos foi determinado por meio da adaptação do método espectrofotométrico Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI; JR, 1965). Uma alíquota de 0,2 mL de solução metanólica de extrato (50 mg/mL) foi transferida para o Erlenmeyer, seguido da adição de 0,5 ml de reagente Folin-Ciocalteu 2 M e 6,0 mL de água destilada. A mistura foi agitada manualmente e mantida em repouso por 2 min. Em seguida, verteu-se 1,5 mL de carbonato de sódio 15 % e o volume foi ajustado com água destilada para 10,0 mL.

A solução final foi mantida no escuro, em incubadora com agitação orbital Tecnal<sup>®</sup> (modelo TE-420), por 2 h. A absorbância das amostras foi medida em um comprimento de onda de 760 nm e registradas por meio de um espectrofotômetro Femto<sup>®</sup> (modelo 700 plus). Uma amostra em branco (Folin-Ciocalteu, carbonato de sódio e água) foi submetida aos mesmos procedimentos e condições. A fim de padronização, a absorbância do metanol 80 % foi descontada de todas as medidas. A curva padrão foi construída com ácido gálico nas concentrações de 0,0 a 600,0 µg/mL ( $y=0,0013x$ ,  $R^2=0,9988$ ). Os resultados foram expressos em miligramas equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de polpa do abacate em massa seca (mg GAE / g bs). A leitura da absorbância foi realizada em duplicata para cada extrato.

#### 7.2.8 Determinação da capacidade antioxidante

A atividade antioxidante da polpa do abacate foi determinada com base na eliminação do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH), adaptado de Souza *et al.* (2015). Os extratos metanólicos foram diluídos em seis concentrações diferentes. Uma alíquota de 0,1 mL de solução de extrato diluído foi vertida para um tubo *falcon*, seguido da adição de 3,9 mL de uma

solução metanólica de radicais DPPH (concentração 60  $\mu\text{M}$ ). As misturas foram mantidas em temperatura ambiente, no escuro e agitadas por 30 min em centrífuga Labnet<sup>®</sup> (modelo Hermle Z300), a 250 rpm. Em seguida, realizou-se a leitura da absorvância das amostras em espectrofotômetro Femto<sup>®</sup> (modelo 700 plus), com comprimento de onda de 515 nm. Metanol foi utilizado como branco. A leitura foi realizada em intervalos de 1 min, até obter a estabilização. Para a construção da curva padrão, foi utilizado DPPH nas concentrações de 0,0 a 60,7  $\mu\text{M}$  ( $y=0,0101x$ ,  $R^2=0,9996$ ). As análises foram realizadas em duplicata para cada extrato.

Os resultados foram expressos em gramas de DPPH por grama de polpa do abacate em massa seca (g DPPH / g bs), os quais foram determinados por meio de uma regressão linear entre a concentração das soluções dos extratos diluídos (mg/mL) e o percentual de inibição do radical DPPH (% AA, Eq. 7.8).

$$AA (\%) = (1 - A_1/A_0) \times 100, \quad (7.8)$$

em que:  $A_0$  é a absorvância da amostra controle (sem extrato); e  $A_1$  é a absorvância da solução de extrato metanólico.

### 7.2.9 Análise estatística

O processo de secagem e extração foram realizados em triplicata. A medida dos parâmetros colorimétricos foi realizada em triplicata com cinco aferições para cada réplica. Os resultados dos compostos fenólicos e atividade antioxidante foram determinados em duplicata para cada extrato (seis leituras para cada condição estudada). Os dados foram expressos como a média  $\pm$  desvio padrão. Todos os testes foram analisados com base na análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de comparação múltipla de Tukey. As diferenças foram analisadas com intervalo de confiança de 95 %. As análises estatísticas foram realizadas por meio do *software* Origin<sup>®</sup>.

### 7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 7.3.1. Efeito das condições de secagem sobre a umidade e tempo de secagem

A Tabela 7.1 apresenta a umidade de equilíbrio da polpa do abacate liofilizada, o tempo de secagem em que a amostra atingiu o equilíbrio dinâmico e o tempo para atingir a umidade entre 4-5 g<sub>água</sub> / 100 g<sub>material úmido</sub> (bu). A umidade final foi menor do que 0,006 g<sub>água</sub> / g<sub>ss</sub> (bs), para todas as condições estudadas. O tempo de secagem diminuiu com o controle da temperatura da bandeja de aquecimento, com diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) em relação ao processo sem temperatura controlada. Como esperado, as amostras liofilizadas em pasta apresentaram os menores tempo de secagem.

Tabela 7.1 - Tempo de secagem e umidade da polpa de abacate em diferentes condições estudadas.

Condições de secagem	Temperatura de aquecimento	X <sub>bs</sub> * [g / g (bs)]	Tempo de secagem, DT <sub>eq</sub> (h)	Tempo de secagem, DT <sub>4-5</sub> (h)
Fatia	WTC	0,0024±0,0002a	19,99±0,78a	15,50±1,04a
	30 °C	0,0019±0,0005a	10,46±0,49b	7,61±0,30b
	40 °C	0,0055±0,0006b	7,97±0,23c	6,08±0,02c
	50 °C	0,0016±0,0003a	7,48±0,33c	5,65±0,28cf
Pasta	WTC	0,0024±0,0010a	11,68±0,42d	9,56±0,26d
	30 °C	0,0020±0,0009a	5,96±0,16e	3,92±0,59e
	40 °C	0,0030±0,0010a	5,72±0,26e	4,34±0,19e
	50 °C	0,0015±0,0006a	5,39±0,16e	4,48±0,22ef

Nota: WTC – sem controle de temperatura; \* umidade de equilíbrio dinâmica; DT<sub>eq</sub> – tempo de secagem para a umidade atingir o equilíbrio dinâmico; DT<sub>4-5</sub> – tempo de secagem para reduzir a umidade para 4-5 g / 100 g (bu). Colunas com letras diferentes diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

A umidade final não apresentou um comportamento linear com a temperatura, isso ocorre, pois os valores de umidade se referem ao pseudo-equilíbrio. Ao comparar a fatia do abacate liofilizada, sem o controle de temperatura da bandeja de aquecimento, com o controle em 30 e 40 °C, observa-se uma redução de aproximadamente 48 e 60 % respectivamente, no tempo de secagem para a amostra atingir o equilíbrio dinâmico. O controle da temperatura em 50 °C não apresentou diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) em relação ao controle em 40 °C. O tempo de secagem para a amostra em pasta foi reduzido em aproximadamente 0,51 vezes ao realizar o controle da temperatura da bandeja.

A redução observada no tempo de secagem está relacionada ao princípio básico do processo de liofilização, em que o calor fornecido ao material congelado compensa a perda de calor latente, pelo vapor de água gerado durante a etapa de sublimação. Por outro lado, a temperatura da placa de aquecimento não pode exceder certos limites, visto que a amostra poderia superaquecer e comprometer os índices de qualidade do produto final, como os compostos bioativos e os parâmetros colorimétricos. A redução do tempo de secagem favorece a minimização do gasto energético, provocado pela aplicação de baixas pressão e temperatura.

Para o armazenamento de frutas secas, de acordo com o mapa de estabilidade de alimentos em função da atividade de água citado por Labuza; Altunakar (2020), as reações de deterioração, como oxidação, escurecimento não-enzimático e atividade enzimática são inibidas em baixa umidade, com atividade da água menor do que 0,3. Para esta atividade de água, o abacate possui umidades menores do que  $0,042 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ k}_{\text{ss}}^{-1}$  (bs) (STEPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020; TSAMI; KATSIOTI, 2000). Desta forma, o tempo de liofilização da polpa do abacate pode ser reduzido em até 25 %, comparado ao tempo de equilíbrio dinâmico, por meio da interrupção da secagem para umidades menores do que 5 % (bu), conforme mostrado na Tabela 7.1. Por conseguinte, o produto continua sendo classificado como microbiologicamente seguro e estável.

### 7.3.2. Efeito das condições de secagem sobre a cor

A Tabela 7.2 mostra os índices colorimétricos da polpa do abacate, fresca e seca, para as condições experimentais estudadas. A polpa *in natura*, em fatia e em pasta, apresentou diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre si. Essa diferença está relacionada às características físicas do fruto e, conseqüentemente da homogeneização da polpa para a obtenção da pasta. Segundo Quevedo *et al.* (2011), para a preparação da pasta, os substratos e enzimas são homogeneizados; isso pode causar alterações na distribuição da intensidade da cor na superfície da amostra.

Para a polpa do abacate em fatia, ao comparar as coordenadas cromáticas,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , das amostras liofilizadas com a *in natura*, observa-se que o índice  $b^*$ , o qual mostra a variação na cor amarela (valores positivos), não foi alterado ( $p < 0,05$ ). As amostras liofilizadas sem o controle da temperatura da bandeja de aquecimento e com controle em  $30^{\circ}\text{C}$  sofreram uma diminuição ( $p < 0,05$ ) no índice  $a^*$ , o que indica um aumento na coloração verde, e mantiveram

( $p < 0,05$ ) os valores do índice  $L^*$ . Enquanto que, para as demais condições (40 e 50°C), as amostras mantiveram ( $p < 0,05$ ) os valores de  $a^*$  e apresentaram uma diminuição ( $p < 0,05$ ) nos valores de  $L^*$ , o que significa que produziu uma amostra mais escura. A diminuição no parâmetro  $L^*$  aponta a formação de pigmentos marrons e a oxidação de nutrientes termossensíveis. Desta forma, valores mais altos do parâmetro  $L^*$  são mais desejáveis (MAFTOONAZAD; DEGHANI; RAMASWAMY, 2020).

Tabela 7.2 - Parâmetros colorimétricos da polpa do abacate.

Condições de secagem	Temperatura de aquecimento	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$ [rad]
Fatia	<i>In natura</i>	75,83±2,11a	1,31±0,39b	44,18±1,82ef	44,20±1,83ef	1,54±0,01c
	WTC	75,74±7,04a	-1,37±0,76a	44,00±3,32ef	44,03±3,30ef	-1,54±0,02a
	30 °C	77,03±3,94a	-1,44±0,58a	47,08±2,91ae	47,11±2,92ae	-1,54±0,01a
	40 °C	59,35±3,05bc	0,85±0,50b	43,59±1,09ef	43,60±1,09ef	1,13±0,72b
	50 °C	51,91±0,31b	1,48±0,38b	40,71±1,12cf	40,75±1,13cf	1,54±0,01bc
Pasta	<i>In natura</i>	64,35±0,55c	-2,73±0,62c	32,94±0,32d	33,05±0,34d	-1,49±0,02a
	WTC	77,03±0,44a	-1,37±0,36a	46,70±2,20ae	46,72±2,20ae	-1,54±0,01a
	30 °C	70,91±1,82a	-1,91±0,10ac	59,41±2,49b	59,45±2,48b	-1,54±0,00a
	40 °C	71,74±0,87a	-0,96±0,18a	51,12±1,25a	51,13±1,25a	-1,55±0,00a
	50 °C	76,07±0,41a	-1,86±0,28ac	45,46±2,36ef	45,50±2,36ef	-1,53±0,01a

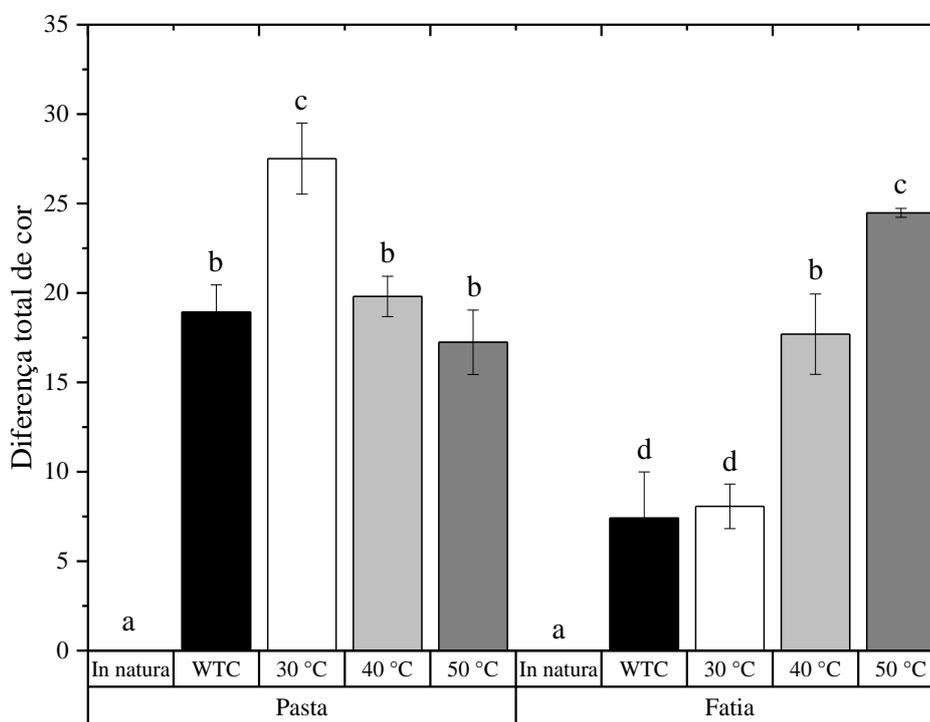
Nota: WTC - sem controle da temperatura. Colunas com letras diferentes diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

As amostras liofilizadas em pasta, resultaram em um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) nos índices  $L^*$  e  $b^*$ , em relação a fruta fresca, isso indica que o produto apresentou uma coloração mais clara e mais amarela para todas as condições estudadas. O índice  $a^*$  aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) para a amostra liofilizada sem o controle da temperatura e com o controle em 40 °C. Essa alteração sugere uma diminuição na coloração verde do produto seco.

A cromaticidade ( $C^*$ ) está relacionada a intensidade da cor da amostra. Observa-se que tanto para amostra em fatia quanto para a amostra em pasta, o controle de temperatura em 30 e 50 ° C apresentou maior e menor intensidade colorimétrica, respectivamente. Para a pasta, a alteração na intensidade está diretamente associada a coloração amarela ( $b^*$ ). Já na fatia, essa alteração está ligada a variabilidade na coloração verde ( $a^*$ ) e amarela ( $b^*$ ). O ângulo colorimétrico ( $h^*$ ) indica a cor final da amostra, sendo vermelho (0°), amarelo (90°), verde (180°) e azul (270°). Os dados obtidos para a polpa do abacate fresca e liofilizada apresentaram ângulos entre, aproximadamente 65 e 95°, o que favorece a coloração amarelo.

A liofilização da fatia apresentou um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) na variação total de cor (Figura 7.2), com a elevação da temperatura da bandeja de aquecimento para 40 e 50 °C. Essa variação para as temperaturas mais elevadas, sugere uma degradação dos compostos sensíveis ao calor, como proteínas, aminoácidos e carboidratos. Durante o aquecimento, a reação química, denominada reação de *Maillard*, que ocorre entre a proteína (ou um aminoácido) e um carboidrato provoca uma reação, comum em produtos alimentícios, de escurecimento não enzimático (IZLI; IZLI; TASKIN, 2017). Conseqüentemente, nota-se o surgimento de um pigmento escuro, e a cor natural da polpa do fruto é alterada. Já a amostra liofilizada em pasta, a variação significativa ( $p < 0,05$ ) ocorreu apenas para o controle da temperatura da bandeja de aquecimento em 30 °C, a qual está relacionada ao aumento significativo ( $p < 0,05$ ) da coloração amarelo (parâmetro  $b^*$ ).

Figura 7.2 - Diferença total de cor da polpa do abacate.



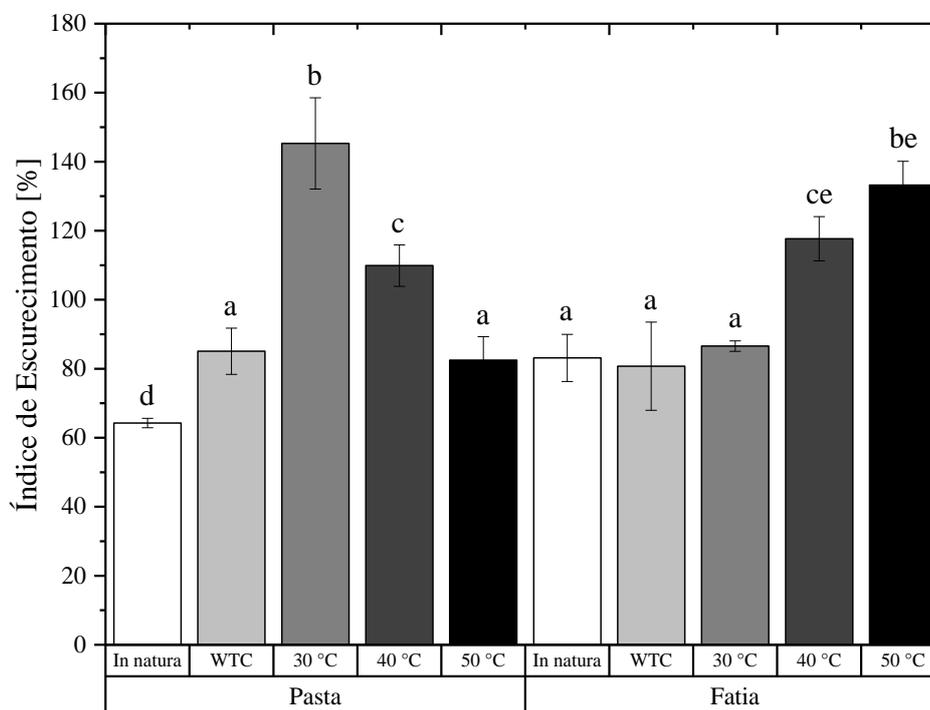
Nota: letras distintas nas barras diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Fonte: o autor.

O índice de escurecimento (BI) é um fator importante para a análise de produtos alimentícios secos, visto que está relacionado a cor marrom. A partir da Figura 7.3, é possível avaliar as variações dos valores obtidos em relação a polpa fresca. Nota-se um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) no índice de escurecimento das amostras liofilizadas em pasta em relação

à polpa fresca. Para a amostra em fatia, ocorreu um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) apenas para o controle da temperatura em 40 e 50°C.

Figura 7.3 - Índice de escurecimento da polpa do abacate.



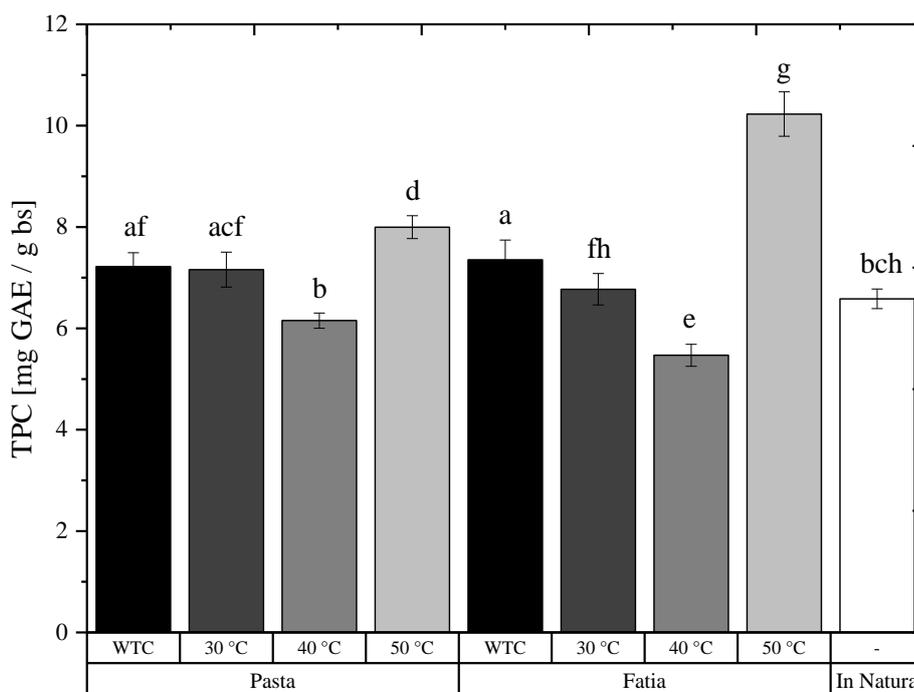
Nota: letras distintas nas barras diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Fonte: o autor.

### 7.3.3. Efeito das condições de secagem sobre o conteúdo total de compostos fenólicos

A Figura 7.4 mostra o conteúdo total de fenólicos (TPC) para as amostras de polpa do abacate liofilizada. A polpa fresca apresentou  $6,58 \pm 0,19$  mg GAE/g (bs). O valor encontrado neste estudo é superior ao citado por outros trabalhos (AMADO *et al.*, 2019; KRUMREICH *et al.*, 2018; MATSUSAKA; KAWABATA, 2010; MORAIS *et al.*, 2015; RODRÍGUEZ-CARPENA *et al.*, 2011; WANG; BOSTIC; GU, 2010). Essa diferença é dada pelas atividades metabólicas complexas que podem ser afetadas por condições edafoclimáticas e práticas agrícolas durante o crescimento, além das diferentes variedades existentes.

Figura 7.4 - Conteúdo total de compostos fenólicos da polpa do abacate.



Nota: letras distintas nas barras diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Fonte: o autor.

A fatia liofilizada sob controle da temperatura de aquecimento em 40 °C apresentou redução significativa ( $p < 0,05$ ) no conteúdo de fenólicos. Essa redução pode estar relacionada a oxidação dos nutrientes observada pelo índice colorimétrico  $L^*$  (Tabela 7.2). Além disso, os fenólicos podem se ligar a outros compostos, como as proteínas, e não serem extraídos ou quantificados de forma satisfatória pelo método aplicado (IZLI; IZLI; TASKIN, 2017; MARTÍN-CABREJAS *et al.*, 2009). A diminuição do TPC após processo de liofilização de polpa de frutas, também foi reportada por outros autores (IZLI; IZLI; TASKIN, 2017, 2018; MICHALCZYK; MACURA; MATUSZAK, 2009; SHOFIAN *et al.*, 2011).

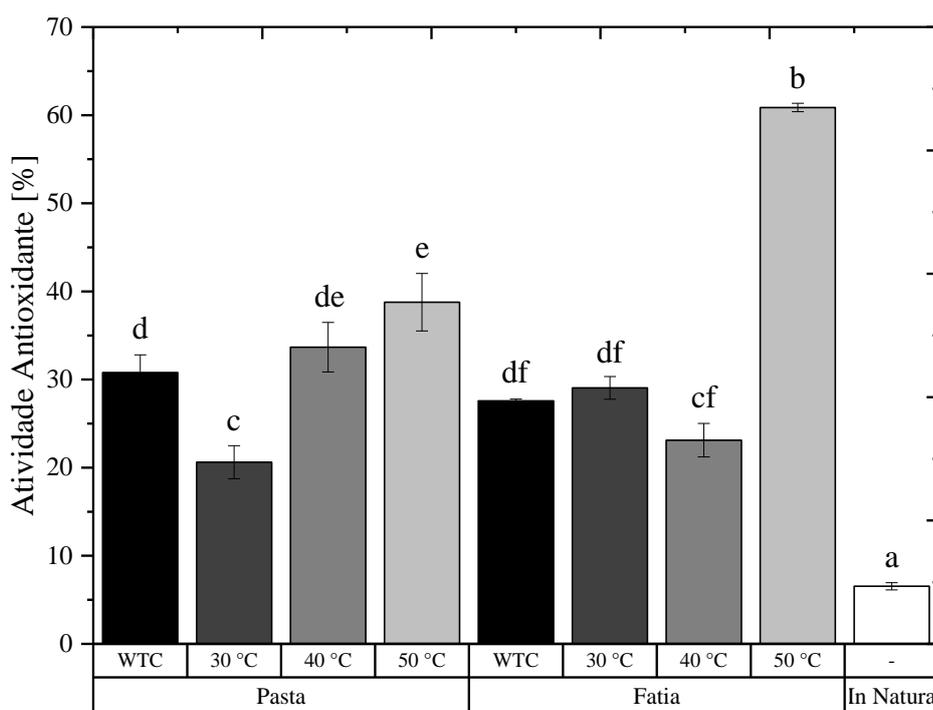
Os resultados obtidos para o processo de liofilização, da pasta e fatia, sem controle da temperatura da bandeja de aquecimento e com controle em 50 °C, mostraram um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) nos fenólicos. Esse aumento no TPC pode estar relacionado a quebra de constituintes celulares provocadas pelo processo de desidratação, a qual pode acelerar a liberação de outros fenólicos ligados (CHANG *et al.*, 2006; PAPOUTSIS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2013). Para o processo com controle da temperatura em 50 °C, os produtos formados pela reação de *Maillard*, também podem ter contribuído para o aumento dos fenólicos totais (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005). A temperatura da bandeja de aquecimento controlada pode

induzir a formação de novos compostos com novas propriedades antioxidantes (AHMAD; LANGRISH, 2012).

#### 7.3.4. Efeito das condições de secagem sobre a capacidade antioxidante

A determinação da atividade antioxidante, por meio do método DPPH, é baseada na medição espectrofotométrica da reação entre o DPPH e o antioxidante presente no extrato. O percentual de inibição do DPPH da polpa do abacate fresca foi de  $6,54 \pm 0,41$  % e aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) para a polpa desidratada, com variação entre 23 e 61 %, aproximadamente (Figura 7.5). Para o material fresco, a alta polaridade da água pode ter influenciado o processo de extração e quantificação de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Isso ocorre devido a impurezas, como ácidos orgânicos e redução de açúcares presentes nos extratos, o que pode levar a uma diminuição de seu valor (LIU; ANG; SPRINGER, 2000).

Figura 7.5 - Atividade antioxidante (% eliminação de radicais livres) da polpa de abacate fresca e seca.



Nota: letras distintas nas barras diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

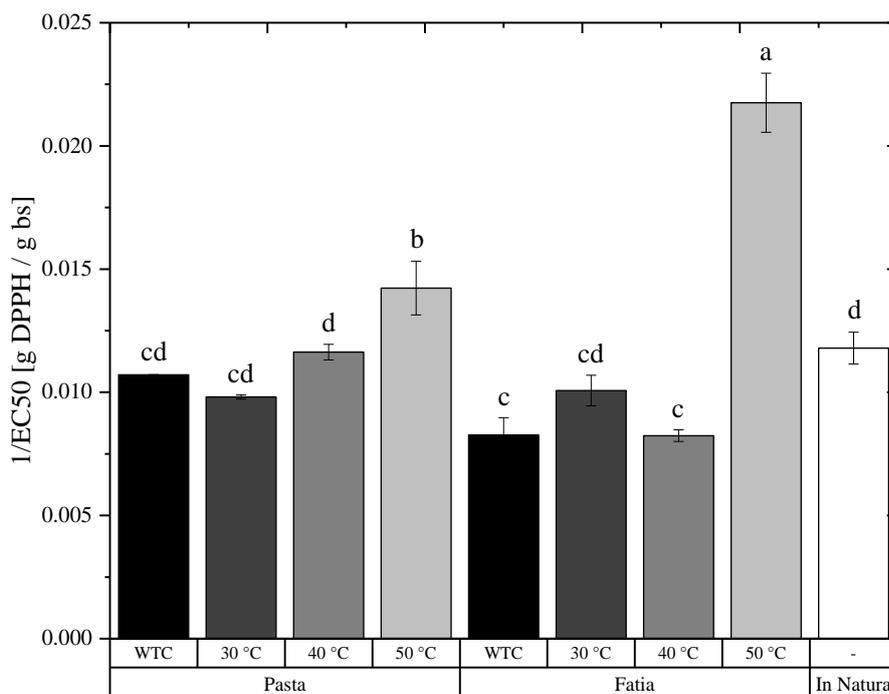
Fonte: o autor.

A maior atividade antioxidante foi observada para a amostra liofilizada em fatia, sob controle da temperatura em 50 °C, a qual pode ser explicada pela formação de novos compostos, por meio da reação de *Maillard* (IGUAL *et al.*, 2012). Para as demais condições de secagem da amostra em fatia, não foram observadas variação significativa ( $p < 0,05$ ).

A atividade antioxidante, para a amostra *in natura*, foi inferior ao quantificado por Wang *et al.* (2012), para o cultivar *Hass*. A diferença encontrada é dada pelas condições edafoclimáticas, período de colheita, variedade do cultivar, fatores genéticos, grau de maturação e condições de extração (GUINÉ *et al.*, 2020). Entretanto, o processo de desidratação aplicado neste estudo, mostrou-se eficiente para o aumento da atividade antioxidante da polpa do fruto.

A Figura 7.6 mostra os resultados do poder antirradical da polpa do abacate, fresca e desidratada. As amostras liofilizadas em fatia, sem controle da temperatura da bandeja de aquecimento e com controle em 40 °C, apresentaram redução significativa ( $p < 0,05$ ), em relação a amostra fresca. Diminuições no poder antirradical para a fração hidrofílica também foi relatado por Souza *et al.* (2015), para a secagem do abacate da variedade *Collinson*.

Figura 7.6 - Poder antirradical (1/EC50) da polpa do abacate.



Nota: letras distintas nas barras diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Fonte: o autor.

Os resultados obtidos indicam que a liofilização da polpa do fruto, em pasta, influenciou positivamente na preservação da capacidade antioxidante. Isso ocorre, devido a ruptura celular provocada pela homogeneização da polpa, a qual facilita a transferência de compostos bioativos. Já para as amostras em fatia, a exposição dos compostos bioativos tende a ser inibida durante a desidratação. No entanto, o aumento da temperatura da bandeja de aquecimento facilita a quebra de constituintes celulares, por conseguinte ocorre o aumento significativo do poder antirradical. Resultados semelhantes foram reportados por Souza *et al.* (2015) para a fração lipofílica, da polpa do abacate liofilizada, sob diferentes condições de congelamento e pressão.

### 7.3.5 Correlação entre compostos fenólicos e atividade antioxidante da polpa do abacate

Diversas pesquisas tem relatado sobre a contribuição dos compostos fenólicos na atividade antioxidante (ALMEIDA *et al.*, 2011; MAISUTHISAKUL; SUTTAJIT; PONGSAWATMANIT, 2007; SHOFIAN *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2021; YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005). Neste estudo, a correlação entre os fenólicos e a atividade antioxidante dos extratos da polpa do abacate foi significativa ( $p < 0,05$ ) e apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,73. Os dados indicam que a temperatura de 40 °C foi a que mais contribuiu para o efeito negativo dessa correlação. Isso pode estar relacionado aos menores valores de TPC obtidos. De forma geral, é plausível que os fenólicos sejam responsáveis pela maioria dos radicais livres da polpa do abacate. Entretanto, alguns autores citam correlações fracas ( $R^2 < 0,50$ ) entre esses dois parâmetros (KÄHKÖNEN; HOPIA; HEINONEN, 2001; MOO-HUCHIN *et al.*, 2014; PAPOUTSIS *et al.*, 2017; VELIOGLU *et al.*, 1998). De acordo com Kähkönen; Hopia; Heinonen (2001), as correlações fracas podem estar relacionadas a divergência dentro dos subgrupos fenólicos e a metodologia antioxidante utilizada.

## 7.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O controle da temperatura da bandeja de aquecimento foi eficiente para reduzir o tempo de secagem e conseqüentemente, preservar os compostos fenólicos e atividade antioxidante da

polpa do abacate. A polpa liofilizada em fatia, com controle da temperatura de aquecimento em 50 °C, apresentou maior índice de preservação dos compostos fenólicos e atividade antioxidante, porém o índice de escurecimento, em relação a amostra fresca, foi elevado ( $133,22 \pm 6,91$  %). Os menores índices de compostos fenólicos foram apresentados para a amostra liofilizada na temperatura de 40 °C (fatia:  $5,47 \pm 0,22$  mg GAE/g bs; pasta:  $6,15 \pm 0,15$  mg GAE/g bs).

## CAPÍTULO 8 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos propostos, pode-se concluir que:

- a adaptação do liofilizador apresentou fácil operação e baixo custo, e foi eficiente para identificar a transição das principais etapas que ocorrem durante o processo de liofilização, como congelamento (resfriamento, cristalização e pós-congelamento), sublimação e dessecamento;
- o fornecimento de calor controlado, durante a liofilização da polpa do abacate, foi eficaz para reduzir o tempo de secagem em até 0,51 vezes, sem comprometer a qualidade do produto final;
- as temperaturas de aquecimento de 40 e 50 °C mostraram-se mais apropriadas para a desidratação da polpa do abacate. O processo realizado na temperatura de aquecimento em 40 °C favoreceu a preservação dos ácidos graxos, enquanto que na temperatura de 50 °C, obteve-se maior índice de preservação dos compostos fenólicos e atividade antioxidante.

## CAPÍTULO 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e conclusões apresentados, com a finalidade de dar continuidade a este trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- aprimorar o estudo de síntese de processos (Capítulo 2) com a adição de outros secadores utilizados para a secagem de frutas, a fim de treinar o modelo *fuzzy* para a escolha de um equipamento de secagem, com base nas características de diversas frutas;
- validar o sistema de medida de massa automatizado, por meio de medidas destrutivas, e implementar a rotina de dados em *softwares* mais avançados, como por exemplo Labview;
- realizar o processo de liofilização para diferentes quantidades de massas e tipos de materiais, a fim de validar o sistema de controle e aquisição de dados implementado;
- aperfeiçoar a adaptação do liofilizador, proposta nesta tese, com a adição de um sensor capaz de fornecer a umidade relativa da câmara de secagem, e seu comportamento em função do tempo de secagem;
- investigar o processo de liofilização da polpa do abacate, com base na temperatura da amostra, e identificar o comportamento da frente de sublimação em função do tempo e posição;
- estudar os efeitos da temperatura de aquecimento na morfologia, termogravimetria e calor específico da polpa do abacate, para as condições não abordadas neste estudo;
- realizar a modelagem e simulação do processo de liofilização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAIDE, E. R. et al. Yield, composition, and antioxidant activity of avocado pulp oil extracted by pressurized fluids. **Food and Bioproducts Processing**, v. 102, p. 289–298, 2017.
- AGHBASHLO, M.; KIANMEHR, M. H.; SAMIMI-AKHJAHANI, H. Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during the thin-layer drying of berberis fruit (Berberidaceae). **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 10, p. 2865–2871, 2008.
- AGUILERA, J. M. et al. (EDS.). **Food Engineering Interfaces**. New York, NY: Springer New York, 2011.
- AHMAD, J.; LANGRISH, T. A. G. Optimisation of total phenolic acids extraction from mandarin peels using microwave energy: The importance of the Maillard reaction. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 1, p. 162–174, 2012.
- AHMED, J.; RAHMAN, M. S. **Handbook of Food Process Design**. [s.l.] Wiley-Blackwell, 2012.
- AKSIL, T. et al. Water adsorption on lyophilized *Arbutus unedo* L. fruit powder: Determination of thermodynamic parameters. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 35–41, 2019.
- AL-GHAMDI, S. et al. State diagram, water sorption isotherms and color stability of pumpkin (*Cucurbita pepo* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 273, n. April 2019, p. 109820, 2020.
- ALMEIDA, M. M. B. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2155–2159, 2011.
- ALTAY, K.; HAYALOGLU, A. A.; DIRIM, S. N. Determination of the drying kinetics and energy efficiency of purple basil (*Ocimum basilicum* L.) leaves using different drying methods. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 55, n. 8, p. 2173–2184, 2019.
- AMADO, D. A. V. et al. Antioxidant and antibacterial activity and preliminary toxicity analysis of four varieties of avocado (*Persea americana* Mill.). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, p. 1–11, 2019.
- ANTAL, T.; KEREKES, B. Investigation of Hot Air- and Infrared-Assisted Freeze-Drying of

- Apple. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 2, p. 257–269, 2016.
- AOAC. **Official Methods of Analysis**. 15. ed. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 1990. v. 1
- APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. G. Water Sorption of Coffee Solubles by Frontal Inverse Gas Chromatography: Thermodynamic Considerations. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 2, p. 475–487, 1990.
- ARAÚJO, R. G. et al. Avocado by-products: Nutritional and functional properties. **Trends in Food Science and Technology**, v. 80, n. July, p. 51–60, 2018.
- ARDUINO. **Arduino Mega 2560**. Disponível em: <<https://store.arduino.cc/usa/mega-2560-r3>>. Acesso em: 27 mar. 2021.
- ARSLAN-TONTUL, S. Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. **Lwt**, v. 119, p. 108859, 2020.
- ASSEGEHEGN, G. et al. The Importance of Understanding the Freezing Step and Its Impact on Freeze-Drying Process Performance. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 108, n. 4, p. 1378–1395, 2019.
- ASSEGEHEGN, G. et al. Understanding and optimization of the secondary drying step of a freeze-drying process: a case study. **Drying Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–15, 2020.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of Foods**. Boston, MA: Springer US, 1996.
- BARBOSA-MARTÍN, E. et al. Chemical and technological properties of avocado (*Persea americana* Mill.) seed fibrous residues. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 457–463, 2016.
- BARBOSA, J. et al. Comparison of spray drying, freeze drying and convective hot air drying for the production of a probiotic orange powder. **Journal of Functional Foods**, v. 17, p. 340–351, 2015.
- BARNICKI, S. D.; FAIR, J. R. Separation system synthesis: a knowledge-based approach. 1. Liquid mixture separations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 3, p. 421–432, mar. 1990.
- BARNICKI, S. D.; SIIROLA, J. J. Process synthesis prospective. **Computers and Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 441–446, 2004.

- BARNWAL, P. et al. Determination of thermal properties of cryo- ground cinnamon powder. **Journal of Spices and Aromatic Crops**, v. 23, n. 2, p. 262–267, 2014.
- BARRESI, A. A. et al. Monitoring of the primary drying of a lyophilization process in vials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 408–423, 2009.
- BAUMANN, H. Apparatur nach Baumann zur Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahme von pulvrigen Substanzen. **Fette, Seifen, Anstrichmittel**, v. 68, n. 9, p. 741–743, 1966.
- BAYSAL, T. et al. Investigation of effects of various drying methods on the quality characteristics of apple slices and energy efficiency. **Journal. of Thermal Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 135- 144, 2015.
- BECKMANN, J. et al. Redefining cooling rate in terms of ice front velocity and thermal gradient: First evidence of relevance to freezing injury of lymphocytes. **Cryobiology**, v. 27, n. 3, p. 279–287, 1990.
- BENADO, A. L.; RIZVI, S. S. H. Thermodynamic Properties of Water on Rice as Calculated from Reversible and Irreversible Isotherms. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 1, p. 101–105, 25 ago. 1985.
- BENSEDDIK, A. et al. Empirical and diffusion models of rehydration process of differently dried pumpkin slices. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, n. 4, p. 401–410, 2019.
- BERK, Z. Physical Properties of Food Materials. In: **Food Process Engineering and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 1–27.
- BERTALANFFY, L. VON. An outline of general system theory. **The British Journal for the Philosophy of Science**, v. 1, n. 2, p. 134–165, 1950.
- BRANDÃO, R. J.; PRADO, M. M.; MARQUES, L. G. Analysis of Freeze-Drying and Rehydration of Açai (*Euterpe oleracea* Martius). **Defect and Diffusion Forum**, v. 365, p. 11–16, 2015.
- BRONFENBRENER, L. A non-instantaneous kinetic model for freezing in porous media. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 9–10, p. 1631–1646, 2008.
- BRONFENBRENER, L.; RABEEA, M. A. Kinetic approach to modeling the freezing porous

- media: Application to the food freezing. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 87, p. 110–123, 2015.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
- CABALLERO-CERÓN, C. et al. Moisture Sorption Isotherms of Foods: Experimental Methodology, Mathematical Analysis, and Practical Applications. In: GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G. F. et al. (Eds.). . **Water Stress in Biological, Chemical, Pharmaceutical and Food Systems**. New York, NY: Springer New York, 2015. p. 187–214.
- CALDERÓN-OLIVER, M. et al. Comparative study of the microencapsulation by complex coacervation of nisin in combination with an avocado antioxidant extract. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 49–57, 2017.
- CALISKAN, G.; DIRIM, S. N. Drying characteristics of pumpkin (*Cucurbita moschata*) slices in convective and freeze dryer. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 53, n. 6, p. 2129–2141, 2017.
- ÇALISKAN, G.; ERGÜN, K.; DIRIM, S. N. Freeze drying of kiwi (*Actinidia deliciosa*) puree and the powder properties. **Italian Journal of Food Science**, v. 27, n. 3, p. 385–396, 2015.
- CAMPOS, D. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity from harvest to edible ripeness of avocado cv. Hass ( *Persea americana* ) throughout the harvest seasons. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 55, n. 5, p. 2208–2218, maio 2020.
- CAO, X. et al. Effects of ultrasonic pretreatments on quality, energy consumption and sterilization of barley grass in freeze drying. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, n. March 2017, p. 333–340, 2018.
- CAO, Y. et al. **The specific heat of wheat**. 10th International Working Conference on Stored Product Protection. **Anais...**Beijing: 2010
- CARULLO, A.; VALLAN, A. Measurement uncertainty issues in freeze-drying processes. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 45, n. 7, p. 1706–1712, ago. 2012.
- CASTAÑEDA-SAUCEDO, M. C. et al. Effect of freeze-drying and production process on the chemical composition and fatty acids profile of avocado pulp. **Revista chilena de**

- nutrición**, v. 41, n. 4, p. 404–411, 2014.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. (EDS.). **Thermodynamics: an engineering approach**. 8. ed. New York: Mc Graw Hill Education, 2014.
- CHANG, C. H. et al. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 3, p. 478–485, dez. 2006.
- CHEN, Y. -L.; PAN, B. S. Freezing tilapia by airblast and liquid nitrogen – freezing point and freezing rate. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 30, n. 2, p. 167–173, 1995.
- CHENG, X. F.; ZHANG, M.; ADHIKARI, B. Effect of Ultrasonically Induced Nucleation on the Drying Kinetics and Physical Properties of Freeze-Dried Strawberry. **Drying Technology**, v. 32, n. 15, p. 1857–1864, 2014.
- CHINNAN, M. S. Evaluation of Selected Mathematical Models for Describing Thin-Layer Drying of in-Shell Pecans. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 27, n. 2, p. 610–615, 1984.
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 13, n. 3, p. 159–174, 28 jun. 1978.
- CICHOWSKA, J.; KOWALSKA, H. Effect of osmotic pre-treatment and temperature storage conditions on water activity and colour of dried apple. **International Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 2, p. 1–11, 2018.
- COLLAZOS-ESCOBAR, G. A. et al. Water dynamics adsorption properties of dried and roasted cocoa beans (*theobroma cacao* L.). **International Journal of Food Properties**, v. 23, n. 1, p. 434–444, 2020.
- CORRALES-GARCÍA, J. E. et al. Anthocyanin and Oil Contents, Fatty Acids Profiles and Antioxidant Activity of Mexican Landrace Avocado Fruits. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 74, n. 2, p. 210–215, 2019.
- COWAN, A. K.; WOLSTENHOLME, B. N. Avocado. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 294–300, 2015.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2. ed. USA: Oxford University Press, 1975.
- CUNNINGHAM, S. E. et al. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of**

- Food Engineering**, v. 82, n. 4, p. 600–607, 2007.
- DABAS, D. et al. Avocado (*Persea americana*) Seed as a Source of Bioactive Phytochemicals. **Current Pharmaceutical Design**, v. 19, n. 34, p. 6133–6140, 2013.
- DAL-BÓ, V. **Potential for the use of biomass of robust coffee husks for the generation of energy (in portuguese)**. [s.l.] Federal University of Espirito Santo, 2016.
- DAL-BÓ, V. et al. Process synthesis for coffee husks to energy using hierarchical approaches. **Renewable Energy**, v. 142, p. 195–206, 2019.
- DAL-BÓ, V.; LIRA, T. S.; ARRIECHE, L. S. **Síntese da estrutura de processamento da casca do café para a geração de energia**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...**Fortaleza: 2016
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (EDS.). **Fennema's Food Chemistry**. [s.l.] CRC Press, 2008. v. 39
- DANTAS, D. et al. Influence of spray drying conditions on the properties of avocado powder drink. **Food Chemistry**, v. 266, n. June, p. 284–291, 2018.
- DAOUSSI, R. et al. Sublimation kinetics and sublimation end-point times during freeze-drying of pharmaceutical active principle with organic co-solvent formulations. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 7, p. 899–907, 2009.
- DEMIRAY, E.; TULEK, Y. Effect of temperature on water diffusion during rehydration of sun-dried red pepper (*Capsicum annuum* L.). **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 53, n. 5, p. 1829–1834, 2017.
- DIMITRELLOU, D.; KANDYLIS, P.; KOURKOUTAS, Y. Effect of cooling rate, freeze-drying, and storage on survival of free and immobilized *Lactobacillus casei* ATCC 393. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 468–473, 2016.
- DINCER, I.; ROSEN, M. A. **Energy, Environment and Sustainable Development**. Vienna: Springer Vienna, 2012.
- DJEKIC, I. et al. Comparison of three types of drying (supercritical CO<sub>2</sub>, air and freeze) on the quality of dried apple – Quality index approach. **Lwt**, v. 94, n. November 2017, p. 64–72, 2018.
- DOUGLAS, J. M. A hierarchical decision procedure for process synthesis. **AIChE Journal**, v. 31, n. 3, p. 353–362, mar. 1985.

- DOUGLAS, J. M. **Conceptual design of chemical processes**. 1. ed. [s.l.: s.n.].
- DREHER, M. L.; DAVENPORT, A. J. Hass Avocado Composition and Potential Health Effects. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 53, n. 7, p. 738–750, 2013.
- DUAN, X. et al. Technical aspects in freeze-drying of foods. **Drying Technology**, v. 34, n. 11, p. 1271–1285, 2016.
- DYER, D. F.; SUNDERLAND, J. E. Heat and mass transfer mechanisms in sublimation dehydration. **Journal of Heat Transfer**, v. 90, n. 4, p. 379–384, 1 nov. 1968.
- ELEZ-MARTÍNEZ, P. et al. Natural antioxidants preserve the lipid oxidative stability of minimally processed avocado purée. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 5, 2005.
- ERBAY, Z.; ICIER, F. A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 5, p. 441–464, 2010.
- ERGÜN, K.; ÇALIŞKAN, G.; DIRIM, S. N. Determination of the drying and rehydration kinetics of freeze dried kiwi (*Actinidia deliciosa*) slices. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 52, n. 12, p. 2697–2705, 2016.
- FANG, R. et al. Stability of Freeze-Dried Protein Formulations: Contributions of Ice Nucleation Temperature and Residence Time in the Freeze-Concentrate. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2020.
- FAO. **Global food losses and food waste: extent, causes and prevention**Rome, 2011. Disponível em: <[www.fao.org/save-food](http://www.fao.org/save-food)>
- FAO. **2018. Crop production data**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 20 maio. 2020.
- FELLOWS, P. J. **Food Processing Technology: Principles and Practice**. 4. ed. Chennai: Elsevier, 2009.
- FERNANDEZ-MOURE, J. et al. The Chemistry of Lyophilized Blood Products. **Bioconjugate Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 2150–2160, 2018.
- FIJALKOWSKA, A. et al. Ultrasound as a Pretreatment Method to Improve Drying Kinetics and Sensory Properties of Dried Apple. **Journal of Food Process Engineering**, v. 39, n. 3, p. 256–265, 2016.
- FISSORE, D.; PISANO, R.; BARRESI, A. A. Applying quality-by-design to develop a coffee

- freeze-drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 179–187, 2014.
- FISSORE, D.; PISANO, R.; BARRESI, A. A. Process analytical technology for monitoring pharmaceuticals freeze-drying—A comprehensive review. **Drying Technology**, v. 36, n. 15, p. 1839–1865, 18 nov. 2018.
- FLOSDORF, E. W.; TEASE, S. C. Vacuum drying. **Vacuum**, v. 6, p. 89–112, 1958.
- FONGIN, S. et al. Effects of maltodextrin and pulp on the water sorption, glass transition, and caking properties of freeze-dried mango powder. **Journal of Food Engineering**, v. 247, n. June 2018, p. 95–103, 2019.
- FORTES, M.; OKOS, M. R. Non-Equilibrium Thermodynamics Approach to Heat and Mass Transfer in Corn Kernels. **Transactions of the ASAE**, v. 24, n. 3, p. 0761–0769, 1981.
- FREIRE, F. B.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T. **Tópicos em tratamento de resíduos e meio ambiente**. São Carlos: Animeris, 2014.
- FURMANIAK, S.; TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A. Some remarks on the classification of water vapor sorption isotherms and Blahovec and Yanniotis isotherm equation. **Drying Technology**, v. 29, n. 8, p. 984–991, 2011.
- GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water Sorption Enthalpy-Entropy Compensation Based on Isotherms of Plum Skin and Pulp. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 4, p. 680–680, 2000.
- GARCÍA-MARTÍNEZ, E. et al. Antioxidant and anti-inflammatory activities of freeze-dried grapefruit phenolics as affected by gum arabic and bamboo fibre addition and microwave pretreatment. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 8, p. 3076–3083, 2018.
- GARCÍA-TEJEDA, Y. V.; BARRERA-FIGUEROA, V. Least squares fitting-polynomials for determining inflection points in adsorption isotherms of spray-dried açai juice (*Euterpe oleracea* Mart.) and soy sauce powders. **Powder Technology**, v. 342, p. 829–839, 2019.
- GIRI, S. K.; PRASAD, S. Drying kinetics and rehydration characteristics of microwave-vacuum and convective hot-air dried mushrooms. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 512–521, 2007.
- GOMES, W. F. et al. Effect of freeze- and spray-drying on physico-chemical characteristics, phenolic compounds and antioxidant activity of papaya pulp. **Journal of Food Science**

- and Technology**, v. 55, n. 6, p. 2095–2102, 2018.
- GOMEZ, R. F.; BATES, R. P. Storage Deterioration of Freeze-Dried Avocado Puree and Guacamole. **Journal of Food Science**, v. 35, n. 4, p. 472–475, 1970.
- GOSHIMA, H.; DO, G.; NAKAGAWA, K. Impact of Ice Morphology on Design Space of Pharmaceutical Freeze-Drying. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 105, n. 6, p. 1920–1933, 2016.
- GOULA, A. M. et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73–83, 2008.
- GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Modeling the rehydration process of dried tomato. **Drying Technology**, v. 27, n. 10, p. 1078–1088, 2009.
- GRAJALES-LAGUNES, A. et al. Stability and Sensory Quality of Spray Dried Avocado Paste. **Drying Technology**, v. 17, n. 1–2, p. 318–326, 1999.
- GRASSINI, S. et al. A simple Arduino-based EIS system for in situ corrosion monitoring of metallic works of art. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 114, p. 508–514, 2018.
- GUINÉ, R. DE P. F. Influence of drying method on density and porosity of pears. **Food and Bioproducts Processing**, v. 84, n. 3 C, p. 179–185, 2006.
- GUINÉ, R. P. F. et al. Evaluation of Phenolic Compounds, Antioxidant Activity and Bioaccessibility in *Physalis Peruviana* L. **International Journal of Fruit Science**, v. 20, n. S2, p. S470–S490, 2020.
- HARNKARNSUJARIT, N. et al. Effects of freezing on microstructure and rehydration properties of freeze-dried soybean curd. **Journal of Food Engineering**, v. 184, p. 10–20, 2016.
- HARTMANN, U. et al. Where should the cooling rate be determined in an extended freezing sample? **Cryobiology**, v. 28, n. 2, p. 115–130, 1991.
- HENDERSON, S. M. Progress in Developing the Thin Layer Drying Equation. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 17, n. 6, p. 1–3, 1974.
- HERNANDEZ, W. Improving the response of a load cell by using optimal filtering. **Sensors**, v. 6, n. 7, p. 697–711, 2006.
- HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. A direct characterization method of the ice

- morphology. Relationship between mean crystals size and primary drying times of freeze-drying processes. **Drying Technology**, v. 22, n. 8, p. 2009–2021, 2004.
- HUANG, D. et al. Colour, Texture, Microstructure and Nutrient Retention of Kiwifruit Slices Subjected to Combined Air-Impingement Jet Drying and Freeze Drying. **International Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 7, 2017.
- HUANG, L. L. et al. Studies on decreasing energy consumption for a freeze-drying process of apple slices. **Drying Technology**, v. 27, n. 9, p. 938–946, 2009.
- HUI, Y. H. (ED.). **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set**. Boca Raton: CRC Press, 2006. v. 1
- HURTADO-FERNÁNDEZ, E.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; CARRASCO-PANCORBO, A. Avocado fruit— *Persea americana*. In: RODRIGUES, S.; SILVA, E. DE O.; BRITO, E. S. DE (Eds.). . **Exotic Fruits Reference Guide**. [s.l.] Academic Press, 2018. p. 37–48.
- IGUAL, M. et al. Effect of processing on the drying kinetics and functional value of dried apricot. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 284–290, 2012.
- IRZYNIEC, Z.; KLIMCZAK, J.; MICHALOWSKI, S. Freeze-drying of the black currant juice. **Drying Technology**, v. 13, n. 1–2, p. 417–424, 1995.
- IZLI, N.; IZLI, G.; TASKIN, O. Drying kinetics, colour, total phenolic content and antioxidant capacity properties of kiwi dried by different methods. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, n. 1, p. 64–74, 11 mar. 2017.
- IZLI, N.; IZLI, G.; TASKIN, O. Impact of different drying methods on the drying kinetics, color, total phenolic content and antioxidant capacity of pineapple. **CYTA - Journal of Food**, v. 16, n. 1, p. 213–221, 2018.
- JACOBO-VELÁZQUEZ, D. A. et al. Partial purification and enzymatic characterization of avocado (*Persea americana* Mill, cv. Hass) lipoxygenase. **Food Research International**, v. 43, n. 4, p. 1079–1085, 2010.
- JENNINGS, T. A. **Lyophilization: Introduction and Basic Principles**. New York: CRC Press, 1999.
- JOHNSON, C. D. **Process Control Instrumentation Technology: Pearson New International Edition**. 8. ed. [s.l.] Pearson, 2013.

- KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A. I.; HEINONEN, M. Berry Phenolics and Their Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 8, p. 4076–4082, ago. 2001.
- KASPER, J. C.; FRIESS, W. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 78, n. 2, p. 248–263, 2011.
- KEEY, R. B. **Drying Principles and Practice**. 1. ed. New York: [s.n.].
- KHANDAGALE, P. M.; BHAIKAV, B.; SAUDAGAR, R. B. Lyophilization Technique: A Review. **Asian Journal of Research in Pharmaceutical Science**, v. 6, n. 4, p. 269, 2016.
- KIANI, H.; SUN, D. W. Numerical modeling of particle to fluid heat transfer during ultrasound assisted immersion cooling. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 99, p. 25–32, 2016.
- KIRRMACI, V.; USTA, H.; MENLIK, T. An experimental study on freeze-drying behavior of strawberries. **Drying Technology**, v. 26, n. 12, p. 1570–1576, 2008.
- KOCHS, M. et al. The influence of the freezing process on vapour transport during sublimation in vacuum-freeze-drying. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 34, n. 9, p. 2395–2408, 1991.
- KOCHS, M. et al. The influence of the freezing process on vapour transport during sublimation in vacuum-freeze-drying of macroscopic samples. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 36, n. 7, p. 1727–1738, 1993.
- KOVACI, T.; DIKMEN, E.; ŞAHIN, A. Ş. Energy and exergy analysis of freeze-drying of mint leaves. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 11, 2020.
- KRISHNA MURTHY, T. P.; MANOHAR, B. Microwave drying of mango ginger (*Curcuma amada Roxb*): Prediction of drying kinetics by mathematical modelling and artificial neural network. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 1229–1236, 2012.
- KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 1, p. 1–7, 2003.
- KRUMREICH, F. D. et al. Bioactive compounds and quality parameters of avocado oil

- obtained by different processes. **Food Chemistry**, v. 257, n. March, p. 376–381, 2018.
- KUMAGAI, H. et al. Application of Solution Thermodynamics to the Water Sorption Isotherms of Food Materials. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 58, n. 3, p. 475–481, 1994.
- LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (Eds.). **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Chicago: Wiley-Blackwell, 2020. p. 161–205.
- LAND, C. M. VAN'T. **Drying in the Process Industry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- LEE, K. T.; FARID, M.; NGUANG, S. K. The mathematical modelling of the rehydration characteristics of fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 1, p. 16–23, 2006.
- LEVI, G.; KAREL, M. Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. **Food Research International**, v. 28, n. 2, p. 145–151, 1995.
- LEWICKI, P. P. Some Remarks on Rehydration of Dried Foods. **Journal of Food Engineering**, v. 36, n. 1–4, p. 81–87, 1998a.
- LEWICKI, P. P. Effect of pre-drying treatment, drying and rehydration on plant tissue properties: A review. **International Journal of Food Properties**, v. 1, n. 1, p. 1–22, 2 jan. 1998b.
- LEWICKI, P. P. Raoult's law based food water sorption isotherm. **Journal of Food Engineering**, v. 43, n. 1, p. 31–40, 2000.
- LEWIS, W. K. The Rate of Drying of Solid Materials. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 427–432, 1921.
- LI, D.; ZHU, Z.; SUN, D. W. Effects of freezing on cell structure of fresh cellular food materials: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 75, n. October 2020, p. 46–55, 2018.
- LIAPIS, A. I.; BRUTTINI, R. Freeze-Drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes in vials: Dynamic multi-dimensional models of the primary and secondary drying stages and qualitative features of the moving interface. **Drying Technology**, v. 13, n. 1–2, p. 43–72, 1995.

- LIAPIS, A. I.; PIKAL, M. J.; BRUTTINI, R. Research and development needs and opportunities in freeze drying. **Drying Technology**, v. 14, n. 6, p. 1265–1300, 1996.
- LIU, F. F.; ANG, C. Y. W.; SPRINGER, D. Optimization of extraction conditions for active components in *Hypericum perforatum* using response surface methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3364–3371, 2000.
- LIU, J. Physical characterization of pharmaceutical formulations in frozen and freeze-dried solid states: Techniques and applications in freeze-drying development. **Pharmaceutical Development and Technology**, v. 11, n. 1, p. 3–28, 2006.
- LIU, W. et al. A novel strategy for improving drying efficiency and quality of cream mushroom soup based on microwave pre-gelatinization and infrared freeze-drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 66, p. 102516, 2020.
- LÓPEZ-COBO, A. et al. HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS and HPLC-FLD-MS as valuable tools for the determination of phenolic and other polar compounds in the edible part and by-products of avocado. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 505–513, 2016.
- LOPEZ-QUIROGA, E.; ANTELO, L. T.; ALONSO, A. A. Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 4, p. 655–666, 2012.
- LOPEZ-QUIROGA, E. et al. Model discrimination for drying and rehydration kinetics of freeze-dried tomatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 5, p. 1–12, 27 maio 2020.
- LYU, J. et al. Impacts of Explosion Puffing Drying Combined with Hot-Air and Freeze Drying on the Quality of Papaya Chips. **International Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 2, 2017.
- MACHADO, M. F.; OLIVEIRA, F. A. R.; CUNHA, L. M. Effect of milk fat and total solids concentration on the kinetics of moisture uptake by ready-to-eat breakfast cereal. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 47–57, 1999.
- MACKENZIE, A. P. Non-Equilibrium Freezing Behaviour of Aqueous Systems. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 278, n. 959, p. 167–189, 1977.
- MAFTOONAZAD, N.; DEHGHANI, M. R.; RAMASWAMY, H. S. Hybrid microwave-hot air tunnel drying of onion slices: Drying kinetics, energy efficiency, product rehydration, color, and flavor characteristics. **Drying Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–21, 2020.

- MAIA, G. D.; ALBINI, G.; FREIRE, J. T. Thermodynamic analysis for the hygroscopic behavior of barley seeds (*Hordeum vulgare* L.). **Japan Journal of Food Engineering**, v. 17, n. 4, p. 131–138, 2016.
- MAIA, M. DE L. O. Síntese e Otimização de Sistemas de Destilação utilizando a Análise Exergética. p. 170, 2001.
- MAISUTHISAKUL, P.; SUTTAJIT, M.; PONGSAWATMANIT, R. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. **Food Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 1409–1418, 2007.
- MALDONADO, S.; ARNAU, E.; BERTUZZI, M. A. Effect of temperature and pretreatment on water diffusion during rehydration of dehydrated mangoes. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 3, p. 333–341, 2010.
- MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.
- MARABI, A.; SAGUY, I. S. Effect of porosity on rehydration of dry food particulates. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 84, n. 10, p. 1105–1110, 2004.
- MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 5, p. 451–457, 2007.
- MARQUES, L. G.; FREIRE, J. T. Analysis of freeze-drying of tropical fruits. **Drying Technology**, v. 23, n. 9–11, p. 2169–2184, 2005.
- MARTÍN-CABREJAS, M. A. et al. The impact of dehydration process on antinutrients and protein digestibility of some legume flours. **Food Chemistry**, v. 114, n. 3, p. 1063–1068, 2009.
- MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. et al. Sensory characterization of juice obtained via rehydration of freeze-dried and spray-dried grapefruit. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 1, p. 244–252, 2019.
- MARTINS, P. C.; PINTO, L. A. DE A. Caracterização da Secagem de Cebola (*Allium cepa* L.) em Camada Delgada e da Reidratação do Produto Desidratado Characterization of

- Onion ( *Allium cepa* L .) Drying in thin Layers and of the Rehydration of the Dehydrated Product. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, p. 143–151, 2003.
- MATSUSAKA, Y.; KAWABATA, J. Evaluation of antioxidant capacity of non-edible parts of some selected tropical fruits. **Food Science and Technology Research**, v. 16, n. 5, p. 467–472, 2010.
- MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, n. 5, p. 505–510, 2005.
- MEDA, L.; RATTI, C. Rehydration of freeze-dried strawberries at varying temperatures. **Journal of Food Process Engineering**, v. 28, n. 3, p. 233–246, 2005.
- MENLIK, T.; ÖZDEMİR, M. B.; KIRMACI, V. Determination of freeze-drying behaviors of apples by artificial neural network. **Expert Systems with Applications**, v. 37, n. 12, p. 7669–7677, 2010.
- MERYMAN, H. T. The interpretation of freezing rates in biological materials. **Cryobiology**, v. 2, n. 4, p. 165–170, 1966.
- MI, S. et al. A review on preparing new energy ultrafine powder materials by freeze-drying. **Drying Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–21, 2019.
- MICHALCZYK, M.; MACURA, R.; MATUSZAK, I. The effect of air-drying, freeze-drying and storage on the quality and antioxidant activity of some selected berries. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, n. 1, p. 11–21, fev. 2009.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MILLMAN, M. J.; LIAPIS, A. I.; MARCHELLO, J. M. Guidelines for the desirable operation of batch freeze driers during the removal of free water. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 19, n. 6, p. 725–738, 28 jun. 1984.
- MOO-HUCHIN, V. M. et al. Determination of some physicochemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Yucatan, Mexico. **Food Chemistry**, v. 152, p. 508–515, 2014.
- MORAIS, A. R. D. V. et al. Freeze-drying of emulsified systems: A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 503, n. 1–2, p. 102–114, 2016.

- MORAIS, D. R. et al. Antioxidant activity, phenolics and UPLC-ESI(-)-MS of extracts from different tropical fruits parts and processed peels. **Food Research International**, v. 77, p. 392–399, 2015.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 4. ed. [s.l: s.n.]. v. 32
- MULLER, I. et al. Load cells in force sensing analysis - Theory and a novel application. **IEEE Instrumentation and Measurement Magazine**, v. 13, n. 1, p. 15–19, 2010.
- MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology**, v. 291, p. 322–327, 2016.
- MWAKALINGA, H. A. **A Report on Avocado Value Chain Mapping in Siha and Njombe Districts**. Dar es Salaam: [s.n.]. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/20.500.12018/7323>>.
- MYERSON, A. S.; ERDEMIR, D.; LEE, A. Y. **Handbook of Industrial Crystallization**. 3rd. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 2019.
- NABAVI, S. F. et al. Antioxidant and antihemolytic activity of lipid-soluble bioactive substances in avocado fruits. **Fruits**, v. 68, n. 3, p. 185–193, 2013.
- NADGIR, V. M.; LIU, Y. A. Studies in chemical process design and synthesis: Part V: A simple heuristic method for systematic synthesis of initial sequences for multicomponent separations. **AIChE Journal**, v. 29, n. 6, p. 926–934, nov. 1983.
- NAIL, S. L. et al. Fundamentals of Freeze-Drying. In: **Development and Manufacture of Protein Pharmaceuticals**. [s.l: s.n.]. v. 14p. 281–360.
- NAKAGAWA, K. et al. Modeling of freezing step during freeze-drying of drugs in vials. **AIChE Journal**, v. 53, n. 5, p. 1362–1372, maio 2007.
- NAKNAEN, P.; CHAROENTHAIKIJ, P.; KERDSUP, P. Physicochemical properties and nutritional compositions of foamed banana powders (Pisang Awak, *Musa sapientum* L.) dehydrated by various drying methods. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 13, n. 3, p. 177–191, 2016.
- NEMA, A.; LUDWIG, J. D. **Pharmaceutical Dosage Forms: Parenteral Medications**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. v. 2
- NEMZER, B. et al. Phytochemical and physical properties of blueberries, tart cherries, strawberries, and cranberries as affected by different drying methods. **Food Chemistry**,

- v. 262, n. April, p. 242–250, 2018.
- NISHIDA, N.; STEPHANOPOULOS, G.; WESTERBERG, A. W. A review of process synthesis. **AIChE Journal**, v. 27, n. 3, p. 321–351, 1981.
- OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S. Effect of drying methods and maltodextrin concentration on pigment content of watermelon juice powder. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 172–178, 2015.
- ODDONE, I.; BARRESI, A. A.; PISANO, R. Influence of controlled ice nucleation on the freeze-drying of pharmaceutical products: the secondary drying step. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 524, n. 1–2, p. 134–140, 2017.
- OHACO, E. H. et al. Rehydration of Rosa rubiginosa Fruits Dried with Hot Air. **Drying Technology**, v. 33, n. 6, p. 696–703, 2015.
- OIKONOMOPOULOU, V. P.; KROKIDA, M. K.; KARATHANOS, V. T. Procedia Food Science The influence of freeze drying conditions on microstructural changes of food products. n. Icef 11, 2011.
- OLIVAS-AGUIRRE, F. J. et al. Radical scavenging and anti-proliferative capacity of three freeze-dried tropical fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 1699–1709, 2017.
- ONWUDE, D. I. et al. Modeling the Thin-Layer Drying of Fruits and Vegetables: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 599–618, 2016.
- OVERHULTS, D. G. et al. Drying Soybeans With Heated Air. **Transactions of the ASAE**, v. 16, n. 1, p. 0112–0113, 1973.
- PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. [s.l.] Purdue University, 1949.
- PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A.; ARGAIZ, A. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms of some cookies and corn snacks. **Journal of Food Engineering**, v. 31, n. 1, p. 85–93, 1997.
- PAN, Z. et al. Effects of freezing treatments on the quality of frozen cooked noodles. **Journal of Food Science and Technology**, 2019.
- PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modelling of black tea

- drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 349–357, 2002.
- PAPOUTSIS, K. et al. Effect of vacuum-drying, hot air-drying and freeze-drying on polyphenols and antioxidant capacity of lemon (*Citrus limon*) pomace aqueous extracts. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 880–887, 2017.
- PAPPAS, C.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. The effect of process conditions on the drying kinetics and rehydration characteristics of some MW-vacuum dehydrated fruits. **Drying Technology**, v. 17, n. 1–2, p. 158–174, 1999.
- PARTI, M. **Selection of mathematical models for drying grain in thin-layers** **Journal of Agricultural Engineering Research**, 1993.
- PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, jul. 1988.
- PELEG, M. ASSESSMENT of A SEMI-EMPIRICAL FOUR PARAMETER GENERAL MODEL FOR SIGMOID MOISTURE SORPTION ISOTHERMS. **Journal of Food Process Engineering**, v. 16, n. 1, p. 21–37, 1993.
- PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de Processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. 1. ed. São Paulo: Blücher, 2005.
- PETZOLD, G.; AGUILERA, J. M. Ice morphology: Fundamentals and technological applications in foods. **Food Biophysics**, v. 4, n. 4, p. 378–396, 2009.
- PIKAL, M. J. et al. Physical chemistry of freeze-drying: Measurement of sublimation rates for frozen aqueous solutions by a microbalance technique. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 72, n. 6, p. 635–650, 1983.
- PIKAL, M. J. et al. The secondary drying stage of freeze drying: drying kinetics as a function of temperature and chamber pressure. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 60, n. 3, p. 203–207, 1990.
- PIKAL, M. J.; SHAH, S. The collapse temperature in freeze drying: Dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy phase. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 62, n. 2–3, p. 165–186, 1990.
- PISANO, R. et al. Tuning, measurement and prediction of the impact of freezing on product morphology: A step toward improved design of freeze-drying cycles. **Drying Technology**, v. 37, n. 5, p. 579–599, 2019.

- PISANO, R. Automatic control of a freeze-drying process: Detection of the end point of primary drying. **Drying Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–18, 11 jun. 2020.
- PISANO, R.; CAPOZZI, L. C. Prediction of product morphology of lyophilized drugs in the case of Vacuum Induced Surface Freezing. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 125, p. 119–129, 2017.
- QUEVEDO, R. et al. Enzymatic browning in sliced and puréed avocado: A fractal kinetic study. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 210–215, 2011.
- RAHMAN, M. S.; PERERA, C. O.; THEBAUD, C. Desorption isotherm and heat pump drying kinetics of peas. **Food Research International**, v. 30, n. 7, p. 485–491, 1998.
- RAHMAN, N. F. A. et al. Effects of drying methods on total phenolic contents and antioxidant capacity of the pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 50, n. January, p. 217–225, 2018.
- RANADE, S. S.; THIAGARAJAN, P. A review on *Persea Americana* Mill. (Avocado)- Its fruit and oil. **International Journal of PharmTech Research**, v. 8, n. 6, p. 72–77, 2015.
- RATTI, C. **Advances in food dehydration**. [s.l.] CRC Press, 2009.
- RAVNIK, J. et al. Lyophilization model of mannitol water solution in a laboratory scale lyophilizer. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 45, n. November 2017, p. 28–38, 2018.
- REDDY, B. V. et al. Lyophilization (Freeze Drying)-A Review. **INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMA WORLD RESEARCH**, v. 4, n. 1, 2013.
- RODRÍGUEZ-BERNAL, J. M. et al. Moisture adsorption isotherms of the borojó fruit (*Borojoa patinoi*. Cuatrecasas) and gum arabic powders. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 187–198, 2015.
- RODRÍGUEZ-CARPENA, J. G. et al. Avocado (*Persea americana* Mill.) phenolics, in vitro antioxidant and antimicrobial activities, and inhibition of lipid and protein oxidation in porcine patties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 10, p. 5625–5635, 2011.
- ROTH, C.; WINTER, G.; LEE, G. Continuous measurement of drying rate of crystalline and amorphous systems during freeze-drying using an In situ microbalance technique. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 90, n. 9, p. 1345–1355, 2001.

- ROVERO, G.; GHIO, S.; BARRESI, A. A. Development of a prototype capacitive balance for freeze-drying studies. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3575–3584, 2001.
- SAAVEDRA, J. et al. Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 198, p. 81–90, 2017.
- SADIKOGLU, H.; LIAPIS, A. I. Mathematical modelling of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze-drying in trays: Parameter estimation and model discrimination by comparison of theoretical results with experimental data. **Drying Technology**, v. 15, n. 3–4, p. 791–810, 1997.
- SAGARA, Y.; ICHIBA, J. ICHI. Measurement of transport properties for the dried layer of coffee solution undergoing freeze drying. **Drying Technology**, v. 12, n. 5, p. 1081–1103, 1994.
- SAGUY, I. S.; MARABI, A.; WALLACH, R. New approach to model rehydration of dry food particulates utilizing principles of liquid transport in porous media. **Trends in Food Science and Technology**, v. 16, n. 11, p. 495–506, 2005.
- SALAZAR, N. A.; ALVAREZ, C.; ORREGO, C. E. Optimization of freezing parameters for freeze-drying mango (*Mangifera indica* L.) slices. **Drying Technology**, v. 36, n. 2, p. 192–204, 2018.
- SANJUÁN, N. et al. Modelling of broccoli stems rehydration process. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 1, p. 27–31, 1999.
- SANTOS, M. A. Z. DOS et al. Profile of bioactive compounds in avocado pulp oil: Influence of the drying processes and extraction methods. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 1, p. 19–27, 2014.
- SHARAF-ELDEEN, Y. I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. Model for Ear Corn Drying. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 23, n. 5, 1980.
- SHIVKUMAR, G. et al. LyoPRONTO: an Open-Source Lyophilization Process Optimization Tool. **AAPS PharmSciTech**, v. 20, n. 8, p. 1–17, 2019.
- SHOFIAN, N. M. et al. Effect of Freeze-Drying on the Antioxidant Compounds and Antioxidant Activity of Selected Tropical Fruits. p. 4678–4692, 2011.
- SIDDIQ, M. (ED.). **Tropical and Subtropical Fruits: Postharvest physiology, processing and packaging**. West Sussex, UK: Wiley-Blackwell, 2012.

- SIROLA, J. J.; POWERS, G. J.; RUDD, D. F. Synthesis of system designs: III. Toward a process concept generator. **AICHE Journal**, v. 17, n. 3, p. 677–682, maio 1971.
- SILVA, A. L. et al. A study of strain and deformation measurement using the Arduino microcontroller and strain gauges devices. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 3, 2019.
- SILVA, D. I. S. DA et al. Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during drying process. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 557–562, out. 2013.
- SILVA, L. M. R. DA et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 143, p. 398–404, 2014.
- SILVA, E. DE S. et al. Comparative analysis of fresh and processed mango (*Mangifera indica* L, cv. “Maria”) pulps: influence of processing on the volatiles, bioactive compounds and antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 2061, p. 1–10, 2021.
- SILVA, M. B. et al. Drying kinetic of tucum fruits (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): physicochemical and functional properties characterization. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 5, p. 1656–1666, 2018.
- SILVA, N. C. et al. Impact of freeze-drying on bioactive compounds of yellow passion fruit residues. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 4, p. e12514, ago. 2016.
- SILVA, N. C.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Effects of dehydration methods on quality characteristics of yellow passion fruit co-products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 14, p. 4750–4759, 2017.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A.; JR, J. Colorimetry of Total Phenolics With Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.
- SOUZA, D. S. et al. Estudo da cinética de reidratação do pó da polpa do abacate liofilizado. **Scientia Plena**, v. 7, p. 1–6, 2011.
- SOUZA, D. S. et al. Lyophilization of Avocado (*Persea americana* Mill.): Effect of Freezing and Lyophilization Pressure on Antioxidant Activity, Texture, and Browning of Pulp. **Drying Technology**, v. 33, n. 2, p. 194–204, 2015.
- SOUZA, D. S. et al. Evaluation of the mechanical properties of tablets obtained from the

- lyophilized avocado pulp. **Acta Horticulturae**, v. 1198, p. 193–196, 2018.
- SRIKIATDEN, J.; ROBERTS, J. S. Moisture transfer in solid food materials: A review of mechanisms, models, and measurements. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 4, p. 739–777, 2007.
- SRINIVASAN, G.; RAJA, B. An experimental study of drying behaviour in ice patterns formed during spin freezing and its influence on the freeze-drying process. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 55, n. 9, p. 2469–2481, 2019.
- STEPIEŃ, A.; WITCZAK, M.; WITCZAK, T. Moisture sorption characteristics of food powders containing freeze dried avocado, maltodextrin and inulin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 256–261, 2020.
- TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimento**. 4. ed. Campinas: NEPA, Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação, 2011.
- TAKAMATSU, T. The nature and role of process systems engineering. **Computers & Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 203–218, 1983.
- TANG, J. et al. Specific heat capacity of lentil seeds by differential scanning calorimetry. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 34, n. 2, p. 517–522, 1991.
- TANG, X. C.; PIKAL, M. J. Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice. **Pharmaceutical Research**, v. 21, n. 2, p. 191–200, fev. 2004.
- TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Physical and chemical characterization of avocado fruits aiming its potential for oil extraction. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 17–23, 2004.
- TAO, Y. et al. Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces. **Powder Technology**, v. 323, p. 208–218, 2018.
- TASKIN, O. Evaluation of Freeze Drying for Whole, Half Cut and Puree Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa* L.). **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, 2020.
- TERRY BAHILL, A. Re-evaluating systems engineering concepts using systems thinking. **IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics Part C: Applications and**

- Reviews**, v. 28, n. 4, p. 516–527, 1998.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical Simulation of Corn Drying —A New Model. **Transactions of the ASAE**, v. 11, n. 4, p. 0582–0586, 1968.
- TIMMERMANN, E. O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1–3, p. 235–260, 2003.
- TORGERSEN, H.; TOLEDO, R. T. Physical Properties of Protein Preparations Related To Their Functional Characteristics in Comminuted Meat Systems. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 6, p. 1615–1620, 1977.
- TRIBUZI, G.; LAURINDO, J. B. How to Adapt a Lab-Scale Freeze Dryer for Assessing Dehydrating Curves at Different Heating Conditions. **Drying Technology**, v. 32, n. 9, p. 1119–1124, 4 jul. 2014.
- TSAMI, E.; KATSIOTI, M. Drying kinetics for some fruits: predicting of porosity and color during dehydration. **Drying Technology**, v. 18, n. 7, p. 1559–1581, 10 ago. 2000.
- UDOMKUN, P. et al. Sorption behaviour of papayas as affected by compositional and structural alterations from osmotic pretreatment and drying. **Journal of Food Engineering**, v. 157, p. 14–23, 2015.
- UNLU, N. Z. et al. Carotenoid Absorption from Salad and Salsa by Humans Is Enhanced by the Addition of Avocado or Avocado Oil. **The Journal of Nutrition**, v. 135, n. 3, p. 431–436, 2005.
- USDA. **FoodData Central**. Disponível em: <<https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-search>>. Acesso em: 28 maio. 2020.
- VALLAN, A. Instrumentation and Measurement Technology Conference-IMTC 2007 A Measurement System for Lyophilization Process Monitoring. **Instrumentation and Measurement Technology Conference**, 2007.
- VAN DER SMAN, R. G. M. Impact of Processing Factors on Quality of Frozen Vegetables and Fruits. **Food Engineering Reviews**, v. 12, n. 4, p. 399–420, 2020.
- VEGA-GÁLVEZ, A. et al. Mathematical modelling of moisture sorption isotherms and determination of isosteric heat of blueberry variety O'Neil. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2033–2041, 2009.

- VELARDI, S. A.; BARRESI, A. A. Development of simplified models for the freeze-drying process and investigation of the optimal operating conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, n. 1 A, p. 9–22, 2008.
- VELARDI, S. A.; HAMMOURI, H.; BARRESI, A. A. In-line monitoring of the primary drying phase of the freeze-drying process in vial by means of a Kalman filter based observer. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 10, p. 1409–1419, 2009.
- VELIOGLU, Y. S. et al. Antioxidant Activity and Total Phenolics in Selected Fruits, Vegetables, and Grain Products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4113–4117, 1998.
- VERAS, A. O. M. et al. Drying kinetics, structural characteristics and vitamin c retention of dedo-de-moça pepper (*capsicum baccatum*) during convective and freeze drying. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 741–750, 2012.
- VERTUCCI, C. W.; LEOPOLD, A. C. Bound Water in Soybean Seed and Its Relation to Respiration and Imbibitional Damage. **Plant Physiology**, v. 75, n. 1, p. 114–117, 1984.
- VIGANÓ, J. et al. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. **Thermochimica Acta**, v. 528, p. 63–71, 2012.
- VILAS, C. et al. Model-based real time operation of the freeze-drying process. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 1–21, 2020.
- VILLA-RODRIGUEZ, J. A. et al. Ripening of ‘Hass’ avocado mesocarp alters its phytochemical profile and the in vitro cytotoxic activity of its methanolic extracts. **South African Journal of Botany**, v. 128, p. 1–8, 2020.
- VILLA-RODRÍGUEZ, J. A. et al. Effect of maturity stage on the content of fatty acids and antioxidant activity of “Hass” avocado. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1231–1237, 2011.
- VINHA, A. F.; MOREIRA, J.; BARREIRA, S. V. P. Physicochemical Parameters, Phytochemical Composition and Antioxidant Activity of the Algarvian Avocado (*Persea americana* Mill.). **Journal of Agricultural Science**, v. 5, n. 12, p. 100–109, 2013.
- WANG, D. et al. Effect of Pulsed-Spouted Bed Microwave Freeze Drying on Quality of Apple Cuboids. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 5, p. 941–952, 2018a.

- WANG, H. O. et al. Effect of Hot-Water Blanching Pretreatment on Drying Characteristics and Product Qualities for the Novel Integrated Freeze-Drying of Apple Slices. **Journal of Food Quality**, v. 2018, 2018b.
- WANG, M. et al. Effect of harvest date on the nutritional quality and antioxidant capacity in 'Hass' avocado during storage. **Food Chemistry**, v. 135, n. 2, p. 694–698, nov. 2012.
- WANG, W. et al. Multiphase transport modeling for freeze-drying of aqueous material frozen with prebuilt porosity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 122, p. 1353–1365, jul. 2018c.
- WANG, W.; BOSTIC, T. R.; GU, L. Antioxidant capacities, procyanidins and pigments in avocados of different strains and cultivars. **Food Chemistry**, v. 122, n. 4, p. 1193–1198, 2010.
- WANG, W.; CHEN, M.; CHEN, G. Issues in freeze drying of aqueous solutions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 551–559, 2012.
- WANG, Z. et al. Mathematical modelling on thin layer microwave drying of apple pomace with and without hot air pre-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 536–544, 2007.
- WHITE, G. M. et al. Thin-Layer Drying Model for Soybeans. **Transactions of the ASAE**, v. 24, n. 6, p. 1643–1646, 1981.
- YAGCIOGLU, A. K.; DEGIRMENCIOGLU, A.; CAGATAY, F. Drying Characteristics of Laurel Leaves Under Different Drying Conditions. **7th Int Congress Agricultural Mechanisation and Energy**, n. May 1999, p. 565–569, 1999.
- YAHIA, E. M.; WOOLF, A. B. Avocado (*Persea americana* Mill.). In: YAHIA, E. M. (Ed.). . **Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 125-186e.
- YANG, W. et al. Measurement of heat capacity for borage seeds by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 21, n. 5, p. 395–407, 1997.
- YASIR, M. Bioactive Compounds of Avocado (*Persea americana* Mill.). In: MURTHY, H.; BAPAT, V. (Eds.). . **Bioactive Compounds in Underutilized Fruits and Nuts**. [s.l.] Springer, Cham, 2019. p. 1–14.

- YI, J. Y. et al. Hot air drying and freeze drying pre-treatments coupled to explosion puffing drying in terms of quality attributes of mango, pitaya, and papaya fruit chips. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 6, p. 1–10, 2017.
- YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. **Food Chemistry**, v. 90, p. 199–206, 2005.
- ZHANG, L. et al. Effects of Drying Methods on the Aroma Components and Quality of *Capsella Bursa-Pastoris* L. **Journal of Food Process Engineering**, v. 39, n. 2, p. 107–120, 2016.
- ZHANG, Z.; HUBER, D. J.; RAO, J. Antioxidant systems of ripening avocado (*Persea americana* Mill.) fruit following treatment at the preclimacteric stage with aqueous 1-methylcyclopropene. **Postharvest Biology and Technology**, v. 76, p. 58–64, 2013.

## APÊNDICE A CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA, PRESSÃO E CÉLULA DE CARGA

Os sensores utilizados para a adaptação do sistema de liofilização foram previamente calibrados. A diferença média entre os valores lidos e ajustados, para todos os sensores utilizados, se encontram dentro das tolerâncias especificadas pelo fabricante. As equações de calibração foram inseridas na rotina de leitura e escrita de dados do *software* Arduino®.

### A.1 SENSORES DE TEMPERATURA

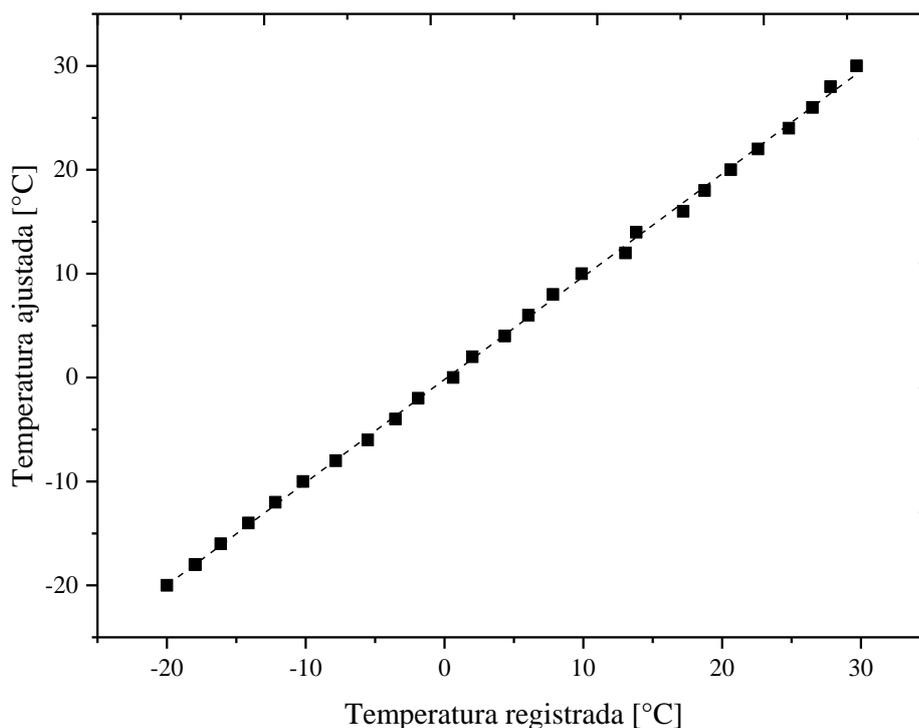
Para a calibração dos sensores de temperatura, realizou-se o ajuste da temperatura no bloco calibrador Tchne® (modelo DB-35L) seguida da inserção dos sensores no poço de calibração. A leitura dos dados de temperatura foi realizada por meio da plataforma Arduino®, por um período de 2 min, em intervalos de 1 s, para cada temperatura ajustada. A Figura A.1 mostra as temperaturas média aferida no sensor de temperatura do condensador em função das temperaturas ajustadas no bloco calibrador.

O ajuste linear apresentou coeficiente de determinação de 0,999, o que indica um bom ajuste. A Equação A.1, representa a equação para o ajuste do sensor de temperatura do condensador:

$$T_{real} [^{\circ}C] = 0,99012 \times T_{exp} [^{\circ}C] - 0,18522. \quad (A.1)$$

O erro percentual médio obtido entre as medidas ajustadas pelo bloco calibrador e fornecidas pelo sensor foi de 0,61 %. Os demais sensores de temperatura apresentaram comportamento similar para a curva de calibração, portanto não foram apresentadas.

Figura A.1 - Temperatura ajustada em função da temperatura média registrada.



Fonte: o autor.

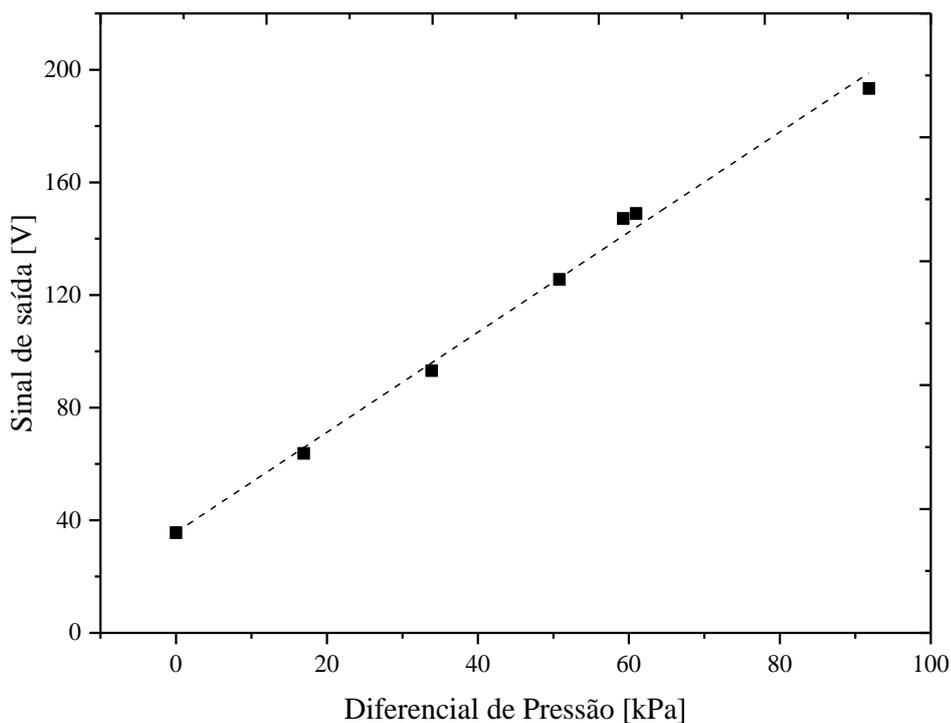
## A.2 SENSOR DE PRESSÃO

O sensor de pressão MPX5500DP foi conectado ao diafragma Cole-Parmer®, Air Cadet® (*Vacuum/Pressure Station*, modelo 470-5942) e calibrado conforme especificações de fábrica. A pressão era ajustada, e os dados obtidos a partir da plataforma em Arduino® em intervalos de 1 s, por um período de 10 min. A fim de verificar os valores de pressão fornecidos pelo diafragma, foi feita a aferição das pressões ajustadas com manômetro de coluna de mercúrio. A Figura A.2 mostra o sinal de saída para o sensor MPX5500DP em função da pressão de entrada. O erro percentual médio entre a pressão ajustada e calculada foi de 1,09 %.

O coeficiente de determinação foi de 0,993, o que indica um bom ajuste. A equação obtida com a regressão linear, está representada pela Equação A.2:

$$\text{Sinal de Saída [V]} = 1,77722 \times P [\text{kPa}] + 35,7164. \quad (\text{A.2})$$

Figura A.2 - Sinal de saída em função da pressão diferencial para o sensor MPX5500DP.



Fonte: o autor.

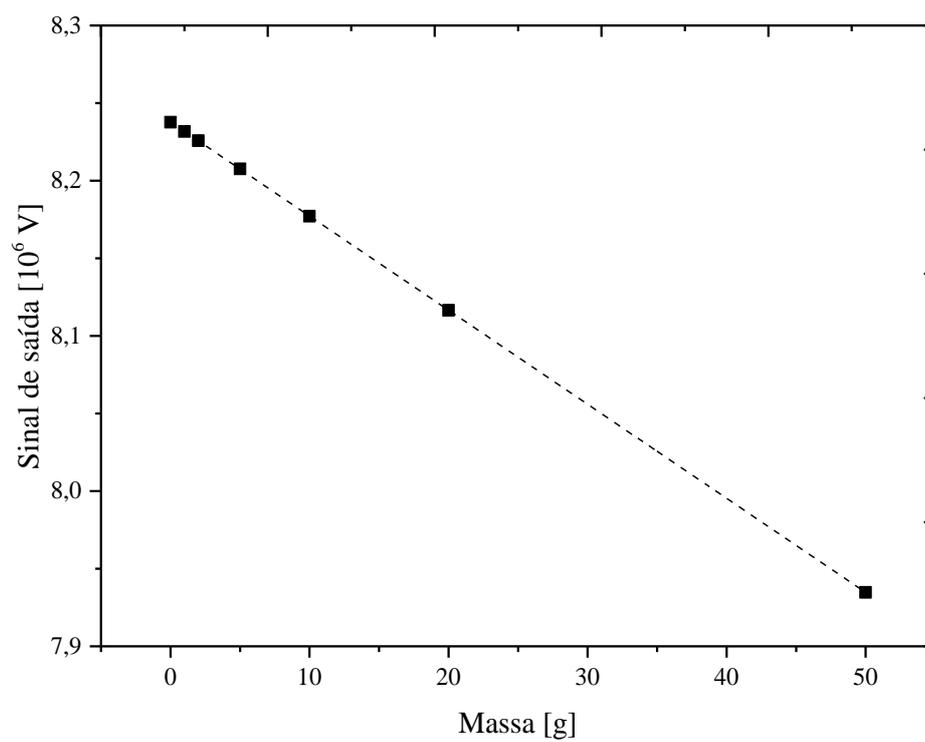
### A.3 CÉLULA DE CARGA

A célula de carga foi previamente verificada e calibrada com pesos de calibração fabricados em chumbo revestidos com latão. A leitura dos dados foi realizada por um período de 10 min, em intervalos de 1 s, para cada peso aferido. A Figura A.3 mostra o sinal de saída (tensão lida) para célula de carga em função dos pesos medidos. O erro percentual médio entre a massa observada e ajustada foi de 0,07 %.

O coeficiente de determinação foi equivalente ao valor unitário. A Equação A.3 representa o ajuste linear para a célula de carga:

$$\text{Sinal de Saída [V]} = -6,06 \times 10^3 \times m [g] + 8,24 \times 10^6. \quad (\text{A.3})$$

Figura A.3 - Sinal de saída em função da massa para a célula de carga.



Fonte: o autor.

**APÊNDICE B    PARÂMETROS ESTIMADOS E TESTES**  
**ESTATÍSTICOS PARA AS EQUAÇÕES DE CINÉTICA DE SECAGEM**  
**DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DA POLPA DO ABACATE**

Tabela B.1 – Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Lewis* (Equação 2.5) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k$ [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	<i>RMSE</i>	$\chi^2$ [ $10^{-4}$ ]	$R^2$
FL1	0,40	0,0260	6,78	0,9913
FL2	0,80	0,0520	27,00	0,9242
FL3	1,22	0,0214	4,58	0,9867
FL4	1,22	0,0218	4,74	0,9874
PL1	0,64	0,0344	11,80	0,9832
PL2	1,73	0,0099	0,98	0,9869
PL3	1,61	0,0156	2,44	0,9925
PL4	1,60	0,0168	2,80	0,9909

Fonte: o autor.

Tabela B.2 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Page* (Equação 2.6) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k$ [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	$n$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$ [ $10^{-4}$ ]	$R^2$
FL1	0,10	1,1360	0,0116	1,34	0,9983
FL2	18,40	0,6773	0,0156	2,43	0,9932
FL3	4,71	0,8548	0,0146	2,12	0,9938
FL4	0,72	1,0569	0,0212	4,49	0,9881
PL1	0,05	1,2556	0,0134	1,78	0,9975
PL2	1,06	1,0554	0,0089	0,78	0,9975
PL3	0,73	1,0884	0,0139	1,93	0,9940
PL4	0,74	1,0858	0,0152	2,31	0,9925

Fonte: o autor.

Tabela B.3 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Page modificada* (Equação 2.7) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k$ [ $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ]	$n$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$ [ $10^{-4}$ ]	$R^2$
FL1	0,39	1,1533	0,0113	1,27	0,9984
FL2	0,91	0,6792	0,0156	2,43	0,9932
FL3	1,28	0,8578	0,0146	2,12	0,9938
FL4	1,21	1,0568	0,0212	4,49	0,9881
PL1	0,61	1,2848	0,0130	1,70	0,9976
PL2	1,71	1,0548	0,0089	0,78	0,9975
PL3	1,58	1,0879	0,0139	1,93	0,9940
PL4	1,57	1,0913	0,0152	2,31	0,9925

Fonte: o autor.

Tabela B.4 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Henderson e Pabis* (Equação 2.8) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k$ [ $10^{-4} s^{-1}$ ]	$a$	$RMSE$	$\chi^2$ [ $10^{-4}$ ]	$R^2$
FL1	0,43	1,0585	0,0201	4,05	0,9948
FL2	0,60	0,7812	0,0291	8,47	0,9762
FL3	1,12	0,9205	0,0175	3,06	0,9911
FL4	1,26	1,0325	0,0212	4,49	0,9880
PL1	0,70	1,0964	0,0274	7,48	0,9894
PL2	1,79	1,0362	0,0087	0,75	0,9976
PL3	1,68	1,0498	0,0141	1,99	0,9939
PL4	1,63	1,0190	0,0165	2,74	0,9911

Fonte: o autor.

Tabela B.5 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Dois termos* (Equação 2.9) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k_0$ [ $10^{-4} s^{-1}$ ]	$k_I$ [ $10^{-4} s^{-1}$ ]	$a$	$b$	$RMSE$	$\chi^2$ [ $10^{-4}$ ]	$R^2$
FL1	0,47**	0,47**	0,6654**	0,3930**	0,0201	4,04	0,9948
FL2	5,69	0,50	0,4024	0,6477	0,0092	0,84	0,9976
FL3	5,91	0,99	0,2475	0,7923	0,0126	1,59	0,9954
FL4	1,31	-0,20	1,0375	0,0062	0,0102	1,05	0,9972
PL1	0,70**	0,70**	0,7126**	0,3835**	0,0274	7,48	0,9894
PL2	21,2	1,83	-0,0816	-1,7600	0,0081	6,55	0,9979
PL3	16,5*	1,72	-0,0808	-2,7800	0,0137	1,89	0,9942
PL4	2,70*	2,27	-2,6892	-68,90**	0,0143	2,05	0,9933

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %; \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela B.6 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *aproximação da difusão* (Equação 2.10) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k$ [ $10^{-4} s^{-1}$ ]	$a$	$b$	$RMSE$	$\chi^2$ [ $10^{-4}$ ]	$R^2$
FL1	6,46*	-19,40**	0,9736*	0,0103	1,05	0,9986
FL2	4,91	0,3579	0,1013	0,0084	0,71	0,9980
FL3	5,10	0,2071	0,1946	0,0124	1,53	0,9955
FL4	11,00**	-0,0528**	0,1171*	0,0210	4,43	0,9882
PL1	0,41**	38,9179**	0,9890**	0,0263	6,91	0,9902
PL2	1,73	0,9993	0,0950**	0,0099	0,98	0,9969
PL3	1,62	0,9984	-0,1877	0,0125	1,57	0,9951
PL4	1,62	0,9974	-0,1608	0,0124	1,54	0,9950

Nota: \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela B.7 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem *logarítmica* (Equação 2.11) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k [10^{-4} \text{ s}^{-1}]$	$a$	$c$	$RMSE$	$\chi^2 [10^{-4}]$	$R^2$
FL1	0,35	1,0976	-0,0747	0,0049	0,24	0,9997
FL2	0,69	0,7845	0,0251	0,0258	6,64	0,9814
FL3	1,15	0,9211	0,0059	0,0169	2,86	0,9917
FL4	1,37	1,0308	0,0211	0,0124	1,53	0,9959
PL1	0,66	1,1009	-0,0177	0,0252	6,37	0,9910
PL2	1,80	1,0362	0,0009*	0,0086	1,49	0,9942
PL3	1,74	1,0488	0,0097	0,0114	1,30	0,9960
PL4	1,70	1,0170	0,0114	0,0133	1,78	0,9942

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %.

Fonte: o autor.

Tabela B.8 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Midilli* (Equação 2.12) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k [10^{-4} \text{ s}^{-1}]$	$a$	$b [10^{-7}]$	$n$	$RMSE$	$\chi^2 [10^{-4}]$	$R^2$
FL1	0,23	1,0114	-6,26	1,0491	0,0049	0,24	0,9997
FL2	33,90	1,0522	-2,14	0,6166	0,0139	1,93	0,9946
FL3	4,88	1,0104	0,37*	0,8522	0,0139	1,93	0,9944
FL4	0,54	1,0018	4,04	1,0912	0,0079	0,61	0,9983
PL1	0,03	0,9810	0,46	1,2984	0,0119	1,42	0,9980
PL2	1,42	1,0239	-0,01	1,0252	0,0086	0,74	0,9977
PL3	0,92	1,0221	2,08	1,0656	0,0092	0,85	0,9974
PL4	0,27	0,9456	2,59	1,1921	0,0064	0,41	0,9987

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %.

Fonte: o autor.

Tabela B.9 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Thompson* (Equação 2.13) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$a [10^3]$	$b [10^3]$	$RMSE$	$\chi^2 [10^{-4}]$	$R^2$
FL1	-28,69	-2,70	0,0049	0,24	0,9997
FL2	-5,69	4,74	0,0196	3,84	0,9892
FL3	-6,69	0,97	0,0162	2,63	0,9924
FL4	-8,41	-0,17	0,0216	4,69	0,9875
PL1	-19,05	-0,02	0,0131	1,72	0,9976
PL2	-6,00	-0,14	0,0095	0,90	0,9971
PL3	-6,81	-0,39	0,0141	1,99	0,9938
PL4	-6,97	-0,48	0,0147	2,17	0,9929

Fonte: o autor.

Tabela B.10 - Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem de *Wang e Sing* (Equação 2.14) para a liofilização da polpa do abacate, nas diferentes condições estudadas.

<b>Condição experimental</b>	<b><math>a</math> [<math>10^{-5}</math>]</b>	<b><math>b</math> [<math>10^{-10}</math>]</b>	<b><math>RMSE</math></b>	<b><math>\chi^2</math> [<math>10^{-2}</math>]</b>	<b><math>R^2</math></b>
FL1	-2,96	2,27	0,0203	0,04	0,9947
FL2	-3,77	3,32	0,1344	1,81	0,4934
FL3	-4,24	3,93	0,1655	2,74	0,2052
FL4	-4,25	3,98	0,1704	2,90	0,2273
PL1	-4,63	5,49	0,0044	0,02	0,9998
PL2	-10,39	25,73	0,0728	0,52	0,9187
PL3	-10,05	24,22	0,0605	0,37	0,9484
PL4	-10,09	24,46	0,0551	0,30	0,9551

Fonte: o autor.

## APÊNDICE C    PARÂMETROS ESTIMADOS E TESTES

### ESTATÍSTICOS PARA AS EQUAÇÕES DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

Tabela C.1 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *BET* (Equação 3.19) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	$X_m$	$C_g$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
20	0,0234	$6,82 \times 10^{42}$ ns	0,6264	0,3923	0,8831
30	0,0379	$1,51 \times 10^{46}$	0,4535	0,2057	0,9196
40	0,0218	$4,28 \times 10^{45}$	0,5364	0,2877	0,8578

Nota: ns não significativo ao nível de 5 % de probabilidade.

Fonte: o autor.

Tabela C.2 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *GAB* (Equação 3.20) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	$X_m$	$C_g$	$K$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
20	0,0617	$2,7 \times 10^{46}$	0,9927	0,3883	0,1508	0,9551
30	0,0570	$1,21 \times 10^{46}$	0,9954	0,4040	0,1632	0,9362
40	0,0838	$1,34 \times 10^{46}$	0,9857	0,1877	0,0352	0,9826

Fonte: o autor.

Tabela C.3 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Halsey* (Equação 3.21) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	$A$	$B$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
20	0,0607	1,5738	0,4536	0,2058	0,9387
30	0,0512	1,2111	0,4274	0,1828	0,9286
40	0,0599	1,6808	0,3466	0,1202	0,9406

Fonte: o autor.

Tabela C.4 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Henderson* (Equação 3.22) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	$A$	$B$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
20	2,7936	0,3993	0,3940	0,1553	0,9537
30	3,0343	0,3055	0,3986	0,1589	0,9379
40	2,5684	0,4902	0,2122	0,0450	0,9777

Fonte: o autor.

Tabela C.5 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Iglesias-Chirife* (Equação 3.23) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	<i>R</i> <sup>2</sup>
20	0,1780	0,0226	0,6100	0,3721	0,8891
30	0,0465 <sup>ns</sup>	0,0378	0,4534	0,2056	0,9196
40	0,1597	0,0210	0,5203	0,2707	0,8662

Nota: <sup>ns</sup>não significativo ao nível de 5 % de probabilidade.

Fonte: o autor.

Tabela C.6 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Smith* (Equação 3.24) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	<i>R</i> <sup>2</sup>
20	-0,6387	-0,9645	0,6494	0,4217	0,8743
30	-0,6919	-0,9096	0,6754	0,4562	0,8217
40	-0,4912	-0,8306	0,4200	0,1764	0,9128

Fonte: o autor.

Tabela C.7 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Peleg* (Equação 3.25) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>n1</i>	<i>n2</i>	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	<i>R</i> <sup>2</sup>
20	5,9927	0,8420 <sup>ns</sup>	68,8468	5,4198 <sup>ns</sup>	0,3874	0,1501	0,9553
30	7,3998	0,3498 <sup>ns</sup>	68,7692	2,7920 <sup>ns</sup>	0,3656	0,1337	0,9477
40	4,7991	0,2411	31,6915	1,7605	0,0801	0,0064	0,9968

Nota: <sup>ns</sup>não significativo ao nível de 5 % de probabilidade.

Fonte: o autor.

Tabela C.8 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Oswin* (Equação 3.26) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	<i>R</i> <sup>2</sup>
20	0,1892	0,6143	0,4439	0,1971	0,9413
30	0,0952	0,8048	0,4237	0,1796	0,9298
40	0,2161	0,5682	0,3295	0,1086	0,9464

Fonte: o autor.

Tabela C.9 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Lewicki* (Equação 3.27) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	<i>R</i> <sup>2</sup>
20	0,3298	0,5166	49,1568 <sup>ns</sup>	0,4224	0,1784	0,9468
30	0,1208 <sup>ns</sup>	0,7565	68,5190 <sup>ns</sup>	0,4222	0,1782	0,9303
40	0,5669	0,3964	27,5415 <sup>ns</sup>	0,2668	0,0712	0,9648

Nota: <sup>ns</sup>não significativo ao nível de 5 % de probabilidade.

Fonte: o autor.

Tabela C.10 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de *Cheng-Pfost* (Equação 3.28) de isotermas de sorção.

Temperatura [°C]	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	<i>R</i> <sup>2</sup>
20	0,7812	1,1666	0,7249	0,5255	0,8434
30	0,6934	1,2571	0,7439	0,5535	0,7836
40	0,9090	1,4100	0,5328	0,2839	0,8597

Fonte: o autor.

## APÊNDICE D    COEFICIENTES REFERENTES A REGRESSÃO NÃO LINEAR PARA O CALOR ESPECIFICO DA POLPA DO ABACATE LIOFILIZADA.

Tabela D.1 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL2, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com  $R^2=0,9977$ .

Coeficientes	Valor estimado	Erro Padrão
a0	5,00	0,0061
a1	-0,1179*	0,0072
a2	-0,1076	0,0027
a3	-0,0238	$4,79 \times 10^{-4}$
a4	-0,0027	$4,54 \times 10^{-5}$
a5	$-1,64 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-6}$
a6	$-5,79 \times 10^{-6}$	$8,39 \times 10^{-8}$
a7	$-1,17 \times 10^{-7}$	$1,66 \times 10^{-9}$
a8	$-1,27 \times 10^{-9}$	$1,79 \times 10^{-11}$
a9	$-5,72 \times 10^{-12}$	$8,10 \times 10^{-14}$

Nota: \*coeficiente de variação superior a 5 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.2 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL3, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com  $R^2=0,9977$ .

Coeficientes	Valor estimado	Erro Padrão
a0	5,8036	0,0059
a1	0,1497	0,0069
a2	0,0480*	0,0026
a3	0,0091*	$4,59 \times 10^{-4}$
a4	$7,47 \times 10^{-4}$ *	$4,34 \times 10^{-5}$
a5	$3,25 \times 10^{-5}$ *	$2,41 \times 10^{-6}$
a6	$8,11 \times 10^{-7}$ *	$8,04 \times 10^{-8}$
a7	$1,15 \times 10^{-8}$ **	$1,59 \times 10^{-9}$
a8	$8,47 \times 10^{-11}$ **	$1,71 \times 10^{-11}$
a9	$2,40 \times 10^{-13}$ **	$7,76 \times 10^{-14}$

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 % . \*\*coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.3 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL4, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com  $R^2=0,9945$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	5,0171	0,012
a1	-0,5486	0,0141
a2	-0,3252	0,0054
a3	-0,0653	$9,36 \times 10^{-4}$
a4	-0,0065	$8,86 \times 10^{-5}$
a5	$-3,57 \times 10^{-4}$	$4,91 \times 10^{-6}$
a6	$-1,15 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-7}$
a7	$-2,17 \times 10^{-7}$	$3,24 \times 10^{-9}$
a8	$-2,20 \times 10^{-9}$	$3,50 \times 10^{-11}$
a9	$-9,35 \times 10^{-12}$	$1,58 \times 10^{-13}$

Fonte: o autor.

Tabela D.4 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL2, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com  $R^2=0,9992$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	4,9725	0,0044
a1	-0,2793	0,0052
a2	-0,1241	0,0020
a3	-0,0288	$3,45 \times 10^{-4}$
a4	-0,0033	$3,26 \times 10^{-5}$
a5	$-2,07 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-6}$
a6	$-7,30 \times 10^{-6}$	$6,03 \times 10^{-8}$
a7	$-1,47 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-9}$
a8	$-1,58 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-11}$
a9	$-7,03 \times 10^{-12}$	$5,83 \times 10^{-14}$

Fonte: o autor.

Tabela D.5 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL3, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com  $R^2=0,9959$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	4,5544	0,0111
a1	-1,1961	0,0131
a2	-0,4970	0,0050
a3	-0,0843	$8,69 \times 10^{-4}$
a4	-0,0075	$8,22 \times 10^{-5}$
a5	$-3,84 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-6}$
a6	$-1,17 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-7}$
a7	$-2,11 \times 10^{-7}$	$3,01 \times 10^{-9}$
a8	$-2,08 \times 10^{-9}$	$3,25 \times 10^{-11}$
a9	$-8,59 \times 10^{-12}$	$1,47 \times 10^{-13}$

Fonte: o autor.

Tabela D.6 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL4, no intervalo de temperatura de -50 a 0 °C, com  $R^2=0,9944$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	6,1356	0,0145
a1	-1,0183	0,0170
a2	-0,4694	0,0065
a3	-0,0843	0,0011
a4	-0,0077	$1,07 \times 10^{-4}$
a5	$-4,02 \times 10^{-4}$	$5,93 \times 10^{-6}$
a6	$-1,24 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-7}$
a7	$-2,23 \times 10^{-7}$	$3,92 \times 10^{-9}$
a8	$-2,19 \times 10^{-9}$	$4,22 \times 10^{-11}$
a9	$-9,02 \times 10^{-12}$	$1,91 \times 10^{-13}$

Fonte: o autor.

Tabela D.7 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL2, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com  $R^2=0,9826$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	5,5764	0,0300
a1	-0,2311**	0,0352
a2	0,0992**	0,0134
a3	-0,0244*	$2,36 \times 10^{-3}$
a4	0,0028*	$2,24 \times 10^{-4}$
a5	$-1,69 \times 10^{-4}$ *	$1,25 \times 10^{-5}$
a6	$5,76 \times 10^{-6}$ *	$4,21 \times 10^{-7}$
a7	$-1,11 \times 10^{-7}$ *	$8,38 \times 10^{-9}$
a8	$1,12 \times 10^{-9}$ *	$9,10 \times 10^{-11}$
a9	$-4,61 \times 10^{-12}$ *	$4,15 \times 10^{-13}$

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %. \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.8 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL3, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com  $R^2=0,9935$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	5,6265	0,0236
a1	0,3451*	0,02770
a2	-0,2150	0,0106
a3	0,0437	$1,86 \times 10^{-3}$
a4	$-4,52 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-4}$
a5	$2,71 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-6}$
a6	$-9,71 \times 10^{-6}$	$3,31 \times 10^{-7}$
a7	$2,05 \times 10^{-7}$	$6,59 \times 10^{-9}$
a8	$-2,33 \times 10^{-9}$	$7,16 \times 10^{-11}$
a9	$1,11 \times 10^{-11}$	$3,27 \times 10^{-13}$

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.9 - Coeficientes da regressão não linear para a condição FL4, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com  $R^2=0,9699$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	5,2830	0,0205
a1	-0,1738**	0,0241
a2	0,0676**	0,0092
a3	-0,0221*	$1,61 \times 10^{-3}$
a4	0,0029*	$1,53 \times 10^{-4}$
a5	$-1,92 \times 10^{-4}$	$8,56 \times 10^{-6}$
a6	$7,05 \times 10^{-6}$	$2,88 \times 10^{-7}$
a7	$-1,47 \times 10^{-7}$	$5,73 \times 10^{-9}$
a8	$1,64 \times 10^{-9}$	$6,22 \times 10^{-11}$
a9	$-7,59 \times 10^{-12}$	$2,84 \times 10^{-13}$

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %. \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.10 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL2, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com  $R^2=0,9635$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	4,8835	0,0087
a1	0,1008**	0,0102
a2	-0,0993	0,0039
a3	0,0214	$6,84 \times 10^{-4}$
a4	-0,0021	$6,51 \times 10^{-5}$
a5	$1,14 \times 10^{-4}$	$3,63 \times 10^{-6}$
a6	$-3,63 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-7}$
a7	$6,78 \times 10^{-8}$	$2,43 \times 10^{-9}$
a8	$-6,88 \times 10^{-10}$	$2,64 \times 10^{-11}$
a9	$2,93 \times 10^{-12}$	$1,20 \times 10^{-13}$

Nota: \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.11 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL3, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com  $R^2=0,9952$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	4,9964	0,0105
a1	-0,3929	0,0123
a2	0,0732*	0,0047
a3	-0,0043**	$8,27 \times 10^{-4}$
a4	$-2,16 \times 10^{-4}$ **	$7,87 \times 10^{-5}$
a5	$4,07 \times 10^{-5}$ **	$4,39 \times 10^{-6}$
a6	$-2,14 \times 10^{-6}$ *	$1,48 \times 10^{-7}$
a7	$5,47 \times 10^{-8}$ *	$2,94 \times 10^{-9}$
a8	$-6,92 \times 10^{-10}$	$3,19 \times 10^{-11}$
a9	$3,49 \times 10^{-12}$	$1,46 \times 10^{-13}$

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %. \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela D.12 - Coeficientes da regressão não linear para a condição PL4, no intervalo de temperatura de 0 a 50 °C, com  $R^2=0,9896$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Valor estimado</b>	<b>Erro Padrão</b>
a0	6,4714	0,0142
a1	-0,1355**	0,0166
a2	-0,0531**	0,0064
a3	0,0175*	0,0011
a4	-0,0022	$1,06 \times 10^{-4}$
a5	$1,50 \times 10^{-4}$	$5,92 \times 10^{-6}$
a6	$-5,70 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-7}$
a7	$1,23 \times 10^{-7}$	$3,96 \times 10^{-9}$
a8	$-1,42 \times 10^{-9}$	$4,30 \times 10^{-11}$
a9	$6,68 \times 10^{-12}$	$1,96 \times 10^{-13}$

Nota: \*coeficiente de variação superior a 5 %. \*\*coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

## APÊNDICE E    PARÂMETROS ESTIMADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA AS EQUAÇÕES DE CINÉTICA DE REIDRATAÇÃO DA POLPA DO ABACATE DESIDRATADA

Tabela E.1 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de *Peleg* (Equação 3.29), para a pasta do abacate liofilizada.

Condição experimental	$K_1$	$K_2$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
PL1	0,1150*	0,7006	0,0520	0,0027	0,9628
PL2	0,0692**	0,6960	0,0633	0,0040	0,9489
PL3	0,1173**	1,0084*	0,0424	0,0018	0,9005
PL4	0,2873**	0,6152*	0,0579	0,0034	0,9337

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %; \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela E.2 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de *Weibull* (Equação 3.30), para a pasta do abacate liofilizada.

Condição experimental	$\psi$	$\beta$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
PL1	0,6529	17,2210	0,0319	0,0010	0,9860
PL2	0,5527	15,9626	0,0371	0,0014	0,9824
PL3	0,4281	183,4151*	0,0171	0,0003	0,9838
PL4	0,6313	58,5082*	0,0364	0,0013	0,9739

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %.

Fonte: o autor.

Tabela E.3 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de *Exponencial* (Equação 3.31), para a pasta do abacate liofilizada.

Condição experimental	$kr$	$d$	<i>RMSE</i>	$\chi^2$	$R^2$
PL1	0,1562*	0,6523	0,0319	0,0010	0,9860
PL2	0,2164*	0,5524	0,0371	0,0014	0,9824
PL3	0,1074	0,4281	0,0171	0,0003	0,9838
PL4	0,0768**	0,6307	0,0364	0,0013	0,9739

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %; \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.

Tabela E.4 - Parâmetros estimados e critérios estatísticos para a equação de cinética de reidratação de *primeira ordem* (Equação 3.32), para a pasta do abacate liofilizada.

<b>Condição experimental</b>	<b>kr</b>	<b>RMSE</b>	<b><math>\chi^2</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PL1	0,0616*	0,0802	0,0064	0,9115
PL2	0,0654**	0,1195	0,0143	0,8179
PL3	0,0150*	0,0788	0,0062	0,6568
PL4	0,0207*	0,0747	0,0056	0,8897

Nota: \* coeficiente de variação superior a 5 %. \*\* coeficiente de variação superior a 10 %.

Fonte: o autor.