



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Natalia Guardia Corrêa

**Efeito da velocidade de Congelamento sobre a Liofilização,
Reidratação e Atributos de Qualidade de Fatias de Maçã.**

São José do Rio Preto
Março/2013

Natalia Guardia Corrêa

Efeito da velocidade de Congelamento sobre a Liofilização, Reidratação e
Atributos de Qualidade de Fatias de Maçã

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti
Telis

São José do Rio Preto
2013

Natalia Guardia Corrêa

Efeito da Velocidade de Congelamento sobre a Liofilização, Reidratação e
Atributos de Qualidade de Fatias de Maçã

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Joel Fernando Nicoletti
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto 01 de Março de
2013

“O que prevemos raramente ocorre, o que menos
esperamos geralmente acontece”
Benjamin Disraeli

Às pessoas que são a razão de minha vida: minha filha Ana Laura e meu marido João Paulo, que sempre estiveram ao meu lado para tornar meus sonhos possíveis.

Aos meus pais Maribel e Aramis que sempre me incentivaram aos estudos e não mediram esforços para contribuir com minha formação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida e pelos constantes momentos de iluminação e graças recebidas através da fé.

Em especial, à Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis, pela valiosa orientação, pelos constantes aprendizados acadêmicos e profissionais, pelo exemplo de competência, dedicação, discrição e sabedoria. Pela confiança depositada, pelos incontáveis momentos de compreensão e amizade.

À Prof. Dra. Ana Carolina Conti Silva, pelas sugestões durante o curso do mestrado e exame de qualificação, pelo aprendizado durante o acompanhamento das suas aulas na graduação pela disciplina de Estágio de Docência.

À Prof. Dra. Aparecida Mauro, pelo uso de seu laboratório e equipamentos.

Ao Prof. José Francisco Lopes Filho pelas sugestões durante o exame de qualificação e pela participação como membro titular da banca examinadora.

À Universidade Estadual Paulista (UNESP/IBILCE) por ter proporcionado a realização de um grande sonho.

À FAPESP (Processo nº 2010/04245-0) pela bolsa de estudos.

Aos professores da pós-graduação, por todos os ensinamentos e por contribuírem com a minha formação e crescimento profissional.

Aos técnicos de laboratório, em especial ao Newton, pela paciência e ajuda constante.

Aos amigos de pós-graduação, Larissa, Poliana, Cássia, Diana, Harvey e Gissandro pelo apoio e amizade.

À aluna de iniciação científica que muito contribuiu com a realização desta dissertação Thais.

Aos colegas de laboratório, pelo convívio, discussões acadêmicas, momentos de descontração e pela ajuda e apoio constante.

Às pessoas que mais amo, meus pais Maribel e Aramis, que sempre me incentivaram nos estudos e nunca mediram esforços para proporcionar o melhor aos filhos.

Ao meu marido João Paulo que sempre esteve ao meu lado me apoiando em tudo, mesmo nos momentos de ausência. Muito obrigado pelo amor, carinho, compreensão e companheirismo.

À minha filha Ana Laura que, mesmo tão pequena me incentivava a ter forças e enfrentar qualquer desafio através do seu sorriso.

Aos meus avós Rosa e Manolo que tanto contribuíram para minha formação pessoal, sendo exemplos de bom caráter e fidelidade à família.

Aos meus tios Silvana e José Luiz e primos Bruno e Eduarda pelos momentos de vibração com minhas conquistas e apoio sentimental.

Aos meus irmãos Nayara e Guilherme, pelos inúmeros momentos de ajuda, diversão e companheirismo.

À minha segunda família, Milton, Francisca e Marcela pelos momentos de torcida, apoio e ajuda para tornar esse sonho possível.

À minha funcionária e amiga que muito apoio me deu nos momentos mais tumultuados deste período de estudo Elizete, e à sua família pela compreensão.

E, finalmente, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

RESUMO

O uso de novas tecnologias de processamento que favorecem a manutenção dos atributos de qualidade de um produto em níveis mais próximos daqueles observados na matéria-prima *in natura* permite a obtenção de frutas desidratadas de aspecto sensorial apreciado pelos consumidores, contribuindo para que sua disponibilidade se estenda para além dos períodos de safra e facilitando o consumo em qualquer época do ano. Entre os processos de desidratação que resultam em produtos de bons atributos sensoriais e nutricionais destaca-se a liofilização. Devido à ausência de água líquida e às baixas temperaturas durante o processo, grande parte das reações de deterioração são prevenidas, levando a um produto final de excelente qualidade. Considerando que as condições de congelamento exercem grande influência sobre a cinética de secagem e sobre as propriedades físicas, sensoriais e nutricionais dos produtos liofilizados, o objetivo deste trabalho foi submeter fatias de maçã a diferentes taxas de congelamento no processo de liofilização, e avaliar o efeito destas sobre a cinética de liofilização e de reidratação do produto, bem como sobre os parâmetros de textura, cor e microestrutura do produto desidratado. Os dados obtidos demonstraram que as variáveis espessura e temperatura exercem grande influência sobre a velocidade de perda de água e sobre o tempo necessário para atingir a umidade final de equilíbrio. Sobre a cinética de reidratação conclui-se que o congelamento rápido dificulta a absorção de água devido à formação de pequenos poros e caminhos tortuosos. As taxas de congelamento também exerceram influência significativa nos parâmetros de textura - elasticidade, coesividade e adesividade -, além de serem decisivas para a cor do produto final. Os parâmetros de cor, textura e capacidade de reidratação das fatias liofilizadas foram comparados com os parâmetros de fatias de maçã desidratadas em secador a ar quente e os resultados apresentam uma maior retenção da qualidade para as fatias liofilizadas.

Palavras-chave: liofilização, taxa de congelamento, cinética de secagem, reidratação, atributos de qualidade

ABSTRACT

The use of new processing technologies that favor the maintenance of the quality attributes of a product at levels closer to those observed in the raw material in nature allows obtaining dehydrated fruits of sensory aspect appreciated by consumers, contributing to their willingness to extend beyond the harvest periods and facilitating consumption at any time of year. Among the dehydration processes which result in products of good nutritional and sensory attributes stands the freeze dry. Due to the absence of liquid water and the low temperatures during the process, most of the degradation reactions are prevented, leading to a final product of excellent quality. Whereas the freezing conditions have great influence on the drying kinetics and on the physical, sensory and nutritional properties of lyophilized products, the objective of this study was to undergo apple slices at different freezing rates on freeze-drying process, and evaluate the effect those on the kinetics of freeze drying and rehydration of the product, as well as on the parameters of texture, color and microstructure of the dehydrated product. These data showed that the thickness and temperature have great influence on the rate of water loss and the time required to reach the final moisture balance. On rehydration kinetics is concluded that the fast freezing hinders the absorption of water due to formation of small pores and tortuous paths. The rate of freezing also exerted a significant influence on texture parameters - elasticity, cohesiveness and adhesiveness - in addition to being decisive for the color of the final product. The parameters of color, texture and rehydration capacity of the slices were compared with freeze dried parameters apple slices dehydrated in hot air dryer and the results show a greater retention capacity for slices freeze dried.

Keywords: *freeze drying, freezing rate, kinetics drying, rehydration, quality attributes.*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alterações da qualidade de produtos alimentícios durante a secagem.....	8
Tabela 2. Planejamento experimental para o congelamento das fatias de maçãs.....	34
Tabela 3. Taxas de congelamento para fatias de maçã de diferentes espessuras, congeladas em diferentes temperaturas.....	44
Tabela 4. Parâmetro do modelo de Fick, e coeficiente de determinação (R^2).	49
Tabela 5. Parâmetros do modelo de Page e coeficiente de determinação (R^2).	52
Tabela 6. Dados de umidade inicial e final para cada condição de operação.	55
Tabela 7. Índice de reidratação, parâmetros do modelo de Peleg e coeficiente de determinação do ajuste para cada condição de congelamento.	58
Tabela 8. Valores das propriedades de textura para diferentes condições de congelamento.	68
Tabela 9. Parâmetros de textura para amostras congeladas com nitrogênio líquido.....	68
Tabela 10. Parâmetros de textura de fatias de 1 cm liofilizadas e secas a ar quente.	70
Tabela 11. Parâmetros de cor para as diferentes condições de congelamento.....	78
Tabela 12. Parâmetros de cor para as diferentes condições de operação.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Fases da água pura	10
--	----

Figura 2. Estrutura básica de um liofilizador.	12
Figura 3. Curva tempo-temperatura durante o congelamento	13
Figura 4. Etapas do processo de liofilização.	16
Figura 5. Curva de secagem.	19
Figura 6. Curva típica de TPA no texturômetro General Foods.	28
Figura 7. Liofilizador utilizado na realização dos ensaios de secagem.	36
Figura 8. Reidratação e drenagem de fatia liofilizada.	38
Figura 9. Microscópio Philips.	40
Figura 10. Perfis de temperatura no ponto central de fatias congeladas à -22 °C.	41
Figura 11. Perfis de temperatura no ponto central de fatias congeladas à - 27°C.	42
Figura 12. Perfis de temperatura do ponto central de fatias congeladas à -32 °C.	42
Figura 13. Perfis de temperatura do ponto central de fatias congeladas à -196 °C.	43
Figura 14. Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de -22°C e resultado da segunda Lei de Fick.	46
Figura 15. Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de -27°C e resultado do ajuste da segunda Lei de Fick.	46
Figura 16. Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de - 32 °C e resultado do ajuste da segunda Lei de Fick	47
Figura 17. Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de -196 °C e resultado do ajuste da segunda Lei de Fick.	47
Figura 18. Curvas de secagem de fatias de maçã congeladas à temperatura de -22 °C e ajuste do Modelo de Page.	49
Figura 19. Curvas de Secagem de fatias de maçã congeladas temperatura de -27 °C e ajuste do Modelo de Page.	50
Figura 20. Curvas de secagem de fatias de maçã congeladas à temperatura de - 32 °C e ajuste do Modelo de Page.	50
Figura 21. Curvas de secagem de fatias de maçã congeladas à temperatura de - 196 °C e ajuste do Modelo de Page.	51
Figura 22. Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre a constante k_p do modelo de Page.	53
Figura 23. Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre a constante n do modelo de Page.	54
Figura 24. Curvas de reidratação de fatias de maçã submetidas a diferentes condições de operação.	57
Figura 25. Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre o índice de reidratação.	59

Figura 26. Curvas de reidratação para fatias de 1,0 cm submetidas a diferentes condições de liofilização e secagem a ar quente.	62
Figura 27. Dureza de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.....	63
Figura 28. Adesividade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.....	64
Figura 29. Coesividade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.....	65
Figura 30. Elasticidade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.....	66
Figura 31. Mastigabilidade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.....	67
Figura 32. Valores de a^* , b^* e L^* para cada condição de operação	73
Figura 33. Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre coordenada L^*	74
Figura 34. Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre coordenada a^*	76
Figura 35. Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre coordenada b^*	77
Figura 36. Valores de a^* , b^* e L^* para as diferentes condições de liofilização e para secagem a ar quente.	79
Figura 37. MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-22\text{ }^\circ\text{C}$ e liofilizadas.	82
Figura 38. MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-27\text{ }^\circ\text{C}$ e liofilizadas.	83
Figura 39. MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-32\text{ }^\circ\text{C}$ e liofilizadas.	84
Figura 40. MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e liofilizadas.	85

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Maçã.....	5
3.2. Produtos desidratados	6
3.3. Liofilização	9
3.3.1 <i>Estágio de Congelamento.....</i>	12
3.3.2 <i>Estágio de Secagem Primária.....</i>	15
3.3.3 <i>Estágio de Secagem Secundária</i>	17
3.4. Cinética de Secagem	18
3.5. Atributos de qualidade	23
3.5.1 <i>Reidratação.....</i>	23
3.5.2 <i>Textura.....</i>	26
3.5.3 <i>Cor.....</i>	29
3.5.4 <i>Microestrutura do alimento.....</i>	31
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1. Matéria-prima	33
4.2. Determinação de umidade	33
4.3. Congelamento.....	33
4.4. Liofilização	35
4.5. Secagem à ar quente	37
4.6. Determinação da Cinética de liofilização	37
4.7. Cinética de Reidratação	37
4.8. Determinação do Perfil de Textura - TPA.....	39
4.9. Análise de cor.....	39
4.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1. Taxa de congelamento	41

5.2. Cinética de liofilização.....	45
5.3. Cinética de Reidratação	56
5.3.1. <i>Ajuste ao modelo empírico de Peleg.....</i>	60
5.3.2. <i>Capacidade de reidratação de fatias secas em secador a ar quente comparada às fatias liofilizadas</i>	61
5.4. Textura.....	63
5.4.1. <i>Textura de fatias secas comparadas com fatias liofilizadas</i>	70
5.5. Determinação de Cor	72
5.5.1. <i>Avaliação da diferença de cor entre amostras secas a ar quente e liofilizadas nas diferentes condições.....</i>	78
5.6. Microscopia das amostras liofilizadas	80
6. CONCLUSÕES.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As frutas e hortaliças desempenham um papel importante na dieta humana, sendo fontes indispensáveis de nutrientes essenciais como vitaminas, sais minerais e fibras, além de introduzirem cor, sabor, aroma e variedade ao rol de alimentos disponíveis. A preocupação dos consumidores em relação à qualidade nutricional dos alimentos tem aumentado de forma significativa, ao mesmo tempo em que se observa o aumento na demanda por alimentos de maior conveniência, que tragam facilidade no manuseio e preparo, e com pequena ou nenhuma perda de atributos sensoriais.

A secagem de frutas é uma alternativa para aumentar sua vida-de-prateleira e facilitar o armazenamento, a comercialização e o transporte, além de reduzir as perdas pós-colheita. A produção de frutas desidratadas com propriedades sensoriais em níveis mais próximos daqueles observados na matéria-prima *in natura* e com a conveniência de produtos prontos para consumo pode contribuir para o aumento de seu valor agregado. Em termos industriais, isso significa o desenvolvimento de operações que minimizem os efeitos adversos do processamento. Na desidratação de frutas, em particular, implica na minimização da perda de aromas, de alterações de cor e textura, do encolhimento e da perda de nutrientes. Além disso, as atividades enzimática e microbiana residuais são parâmetros críticos a serem considerados. Finalmente, as propriedades de reidratação, dependendo do produto, têm importância crucial para a sua boa aceitação.

Algumas das alterações sofridas pelos produtos alimentícios durante a desidratação envolvem a modificação de sua estrutura física, as quais afetam a textura, a capacidade de reidratação e aparência (cor, encolhimento). Outras modificações devem-se à ocorrência de reações químicas que também são influenciadas pela estrutura física, principalmente devido ao efeito sobre a taxa de difusão dos componentes que podem reagir entre si.

Entre os processos de desidratação que resultam em produtos de bons atributos sensoriais e nutricionais destaca-se a liofilização, onde a separação da água é baseada no fenômeno de sublimação. Devido à ausência de água líquida e às baixas temperaturas atingidas durante o processo, a maior parte das reações de deterioração são prevenidas, levando a um produto final de excelente qualidade. A liofilização consiste na secagem do material através da sublimação da água congelada a baixas temperaturas e sob vácuo. O desempenho do processo é fortemente dependente da escolha adequada das condições operacionais e, portanto, há necessidade de uma extensiva análise de seus efeitos no tempo de processamento e na qualidade do produto obtido.

Três estágios distintos caracterizam o processo de liofilização: estágio de congelamento, estágio de secagem primária e estágio de secagem secundária. No estágio de congelamento, o material torna-se completamente sólido a temperaturas inferiores ao seu ponto de início de congelamento. Na secagem primária a água congelada é removida por sublimação. Finalmente, aplica-se um leve aquecimento durante o estágio de secagem secundária, em que ocorre a dessorção da água ligada (SNOWMAN, 1997).

A diferença entre os métodos de congelamento utilizados reside principalmente na velocidade de congelamento. O congelamento lento é prejudicial para materiais formados por células, pois leva à formação de grandes cristais de gelo que podem causar prejuízos mecânicos à estrutura das células. No congelamento rápido, pequenos cristais de gelo são formados e distribuídos uniformemente sem afetar a estrutura da célula (BOSS, 2004). No congelamento lento cristais de gelo são formados nos espaços intercelulares, deformando e rompendo as células adjacentes. Os cristais de gelo têm uma pressão de vapor de água menor que a região interna das células, o que causa a migração da água do interior da célula para os cristais de gelo, desidratando as mesmas. No congelamento rápido os cristais são formados nos espaços intercelulares e intracelulares, causando pequenos danos físicos as células (FELLOWS, 2006).

O emprego da liofilização vem crescendo devido aos bons atributos de qualidade apresentados pelos produtos desidratados, os quais podem servir como ingredientes em alimentos formulados de alto valor nutricional. É um processo recomendado para materiais sensíveis a altas temperaturas e tem como principais vantagens o pequeno encolhimento e baixas taxas de reações de degradação do material, o que não ocorre nas operações de secagem convencionais. Por outro lado, são poucos os estudos sobre o efeito das condições de liofilização na cinética de secagem e nos atributos de qualidade de frutas liofilizadas.

A maçã é uma das frutas mais conhecidas e de consumo mais difundido ao redor do mundo. A produção brasileira de maçãs vem aumentando e o desenvolvimento de novos cultivares, mais adaptados às condições climáticas brasileiras, tem incentivado o seu plantio. Além disso, a maçã é um fruto muito utilizado em pesquisas sobre o efeito das condições de processo sobre os atributos de qualidade de frutos por apresentar uma estrutura homogênea, com poucos espaços vazios e que tem pouca interferência sobre as variáveis adotadas como resposta.

2. OBJETIVOS

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo avaliar a influência das diferentes taxas de congelamento sobre as cinéticas de liofilização e de reidratação e sobre os parâmetros de cor e textura das fatias de maçã liofilizadas.

2.1. Objetivos específicos

- determinar a influência da temperatura de congelamento e da espessura de fatias de maçã sobre as taxas de congelamento;
- determinar a cinética de liofilização e a cinética de reidratação de fatias de maçã submetidas a diferentes taxas de congelamento;
- verificar a influência da espessura e da temperatura de congelamento sobre os parâmetros de textura e cor de fatias de maçã liofilizadas.
- determinar a microestrutura das fatias liofilizadas a diferentes condições de operação.
- comparar os atributos de qualidade de fatias de maçã liofilizadas com aqueles correspondentes a fatias de maçã desidratadas em secador a ar quente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Maçã

A maçã (*Malus domestica*) é a fruta de clima temperado mais importante comercializada como fruta fresca, tanto no contexto internacional quanto no brasileiro. O cultivo da macieira no Brasil se estabeleceu por meio de grandes empresas atraídas por incentivos de políticas públicas. As empresas instalaram pomares e montaram toda a infraestrutura de câmaras frigoríficas, transporte a frio e estrutura de comercialização.

A produção brasileira de maçã está concentrada na Região Sul, que é responsável por 98% da produção nacional. Segundo levantamento sistemático da produção agrícola do IBGE em 2012 foi colhido 1.278.297 toneladas de maçã. A maior parte da produção provém de três cultivares: Gala, Fuji e Golden Delicious. A cultivar Gala é a primeira a ser colhida, em fevereiro, representando 46% da produção total; a Fuji, cuja colheita se dá em abril, é a mais resistente para frigoconservação, participando com 45% da produção e a Golden Delicious, colhida em março, representa 6% da produção total, sendo os 3% restantes compostos por outros cultivares.

Os preços nacionais e internacionais da maçã têm decrescido devido ao aumento de produtividade. Esses preços variam de acordo com o volume produzido, época de comercialização, qualidade e variedades. Até a década de 70, o Brasil importava praticamente toda a maçã consumida. O aumento da produção da fruta permitiu ao Brasil substituir gradativamente as importações na década de 80 e início da década de 90. Vale destacar que em 2003 o Brasil teve um saldo positivo no comércio internacional de maçã, passando de um país tradicional importador de maçã para exportador. A maçã brasileira, por ser uma fruta de sabor diferenciado daquela importada, mudou os hábitos do consumidor brasileiro, resultando no aumento do consumo, que se situa em 4,6 kg *per capita*. O consumo ainda é baixo comparado ao da Áustria (32,8 kg), Turquia (71,7 kg) e Bélgica (28,7 kg). Os países do

Mercosul também apresentam consumo mais elevado onde a Argentina consome 11,1 kg e o Chile 6,5 kg *per capita* (MELLO, 2004).

O mercado consumidor tem apresentado crescimento considerável: indústrias de produtos desidratados para fabricantes de misturas de cereais matinais e barras de cereais com pedaços de frutas, além de lojas de produtos naturais que comercializam frutas desidratadas para consumo direto ou para o preparo de chás (RODRIGUES, 2003).

A maçã tem baixo valor calórico, 100 g contêm apenas 64 calorias. Rica em vitaminas, sais minerais e fibras solúveis, a maçã ajuda a reduzir o risco de câncer digestivo, pois auxilia no funcionamento do intestino. A presença de pectinas também evita a deposição de gorduras na parede arterial, melhora a circulação sanguínea, reduzindo o trabalho cardíaco e prolongando a vida do coração (MATTIASO, 2009).

3.2. Produtos desidratados

A secagem é uma forma conveniente de conservação de frutas e hortaliças, tornando-as disponíveis em todas as estações do ano. Os custos de processamento, embalagem, transporte e armazenamento são menores para os produtos desidratados quando comparados aos produtos enlatados ou congelados, ou até mesmo em sua forma *in natura*. Pela redução do conteúdo de umidade de um alimento até níveis bem baixos, a chance de deterioração microbiológica é drasticamente diminuída e as taxas de outras reações de degradação são reduzidas significativamente.

O interesse pela desidratação tem aumentado em países desenvolvidos, onde as indústrias são motivadas pelo desenvolvimento de novos métodos de secagem de frutas e hortaliças que resultem em produtos com características especiais, de reconstituição instantânea, muito valorizados em alimentos de preparo rápido. Nesses países e, mesmo nas grandes cidades e regiões mais desenvolvidas do terceiro mundo, a mudança no estilo de vida

da população causou o aumento da demanda por uma grande variedade de frutas e hortaliças desidratadas que ofereçam conveniência, alta qualidade nutricionais e características semelhantes às do produto fresco, implicando na necessidade de pesquisa básica sobre a influência das condições de secagem na qualidade do alimento (JAYARAMAN; DAS GUPTA, 1995). Os frutos secos apresentam a conveniência de produtos prontos para consumo, porém mantêm o apelo de alimento saudável, o que contribui para o aumento de seu valor agregado.

A técnica mais utilizada na produção de frutas e hortaliças desidratadas é a secagem por ar quente - onde o material a ser seco, usualmente na forma de pequenos pedaços ou fatias, é submetido a uma corrente de ar quente paralela ou perpendicular ao leito de sólidos (NIJHUIS et al., 1996). No entanto, segundo Singh e Heldman (1998), a preservação de frutas e hortaliças por desidratação apresenta um desafio: devido à configuração estrutural destes produtos, a remoção de umidade deve ser realizada de maneira a preservar ao máximo sua qualidade. Isto requer um processo que forneça um produto seco que possa retornar aproximadamente às suas condições originais após a reidratação. Para se conseguir a remoção de água de um produto alimentício da maneira mais eficiente, o sistema de desidratação deve levar em conta os vários processos e mecanismos de transformação que ocorrem no produto, que são de particular importância para frutas e vegetais, onde a própria estrutura influencia o movimento da água no interior do produto.

Strumillo e Adamiec (1996) apresentaram uma tabela indicando as principais alterações na qualidade de alimentos durante a secagem (Tabela 1). As alterações bioquímicas estão estreitamente conectadas com a perda de água nas células e nos seus elementos estruturais individuais. Alterações enzimáticas incluem principalmente as mudanças da atividade causada pela decomposição estrutural dos biopolímeros. Normalmente, as alterações químicas resultam no decréscimo do valor nutritivo do produto ou na formação de substâncias nocivas para o meio. As alterações bioquímicas e químicas manifestam-se muitas vezes como mudanças físicas:

perda de solubilidade ou da capacidade de ligar-se à água e perda de componentes aromáticos devido à decomposição ou à alta volatilidade, além do escurecimento do produto.

Entre as técnicas de secagem disponíveis tem crescido o interesse na liofilização, a qual fornece produtos secos de estrutura porosa e com boas propriedades de qualidade, as quais podem compensar os custos elevados do processo. A liofilização é considerada como o processo referência para a produção de produtos desidratados de alta qualidade. Em comparação com as técnicas clássicas de desidratação, as suas principais vantagens são a preservação da maior parte das propriedades originais do produto e sua alta capacidade de reidratação. O congelamento inicial do produto protege e enrijece a estrutura da matriz sólida e minimiza as alterações na forma do produto, com retração mínima, prevenindo a subsequente migração da água líquida e dos solutos durante a etapa de sublimação. As baixas temperaturas empregadas no processo contribuem para preservar os componentes, como vitaminas e sais minerais, bem como para manter o sabor original e aroma. Além disso, a formação dos cristais de gelo, seguida pela sua sublimação, resulta em uma matriz homogênea e porosa (MARQUES; PRADO; FREIRE, 2009; HAMMAMI; RENÉ, 1997).

Tabela . Alterações da qualidade de produtos alimentícios durante a secagem.

FÍSICA	QUÍMICA	BIOQUÍMICA
- Encolhimento	- Diminuição e perda de atividade de reagentes	- Decomposição de microrganismos e biomoléculas
- Perda de elasticidade	- Quebra de componentes químicos	- Oxidação de lipídeos
- Alteração na forma e tamanho (fraturas, enrugamento, poros)		- Desnaturação de proteínas
- Cristalização ou mudança na estrutura cristalina		- Escurecimento enzimático
- Perda de solubilidade		- Reação de Maillard
- Reidratação limitada		- Oxidação ou inativação de vitaminas
- Perda de aromas		

Fonte: STRUMILLO; ADAMIEC, 1996.

3.3. Liofilização

A liofilização é um processo de desidratação baseado na sublimação da água presente no produto. Para isso, o material a ser seco é previamente congelado e, em seguida, submetido a um aquecimento controlado sob pressão reduzida. Por se tratar de um processo realizado a baixa temperatura e em ausência de ar, praticamente não se altera as propriedades químicas e organolépticas do produto. Comparando-se o processo de liofilização com outros processos de secagem, isto é, secagem em altas temperaturas, à pressão ambiente e sem congelamento prévio, verifica-se que ele apresenta as seguintes vantagens: menor contração do produto; maior solubilidade devido à estrutura esponjosa deixada pela saída de água; evita decomposição pelo calor; reduz a perda de voláteis sem afetar a qualidade do produto; reduz as ações enzimáticas dos microrganismos; evita também a desnaturação de proteínas, além de manter a morfologia inicial do material (ORREGO-ALZATE, 2008).

Um fator proeminente é a estrutura rígida da substância obtida pelo congelamento, que previne o colapso da matriz sólida, resultando em uma estrutura porosa que facilita a reidratação. No entanto, para que o processo de sublimação ocorra é necessário que a zona de operação esteja abaixo do ponto triplo (ponto onde há coexistência das fases sólida, líquida e vapor), conforme apresentado na Figura 1 (KOROISHI, 2005). O ponto triplo da água acontece a 4,58 Torr e 0 °C.

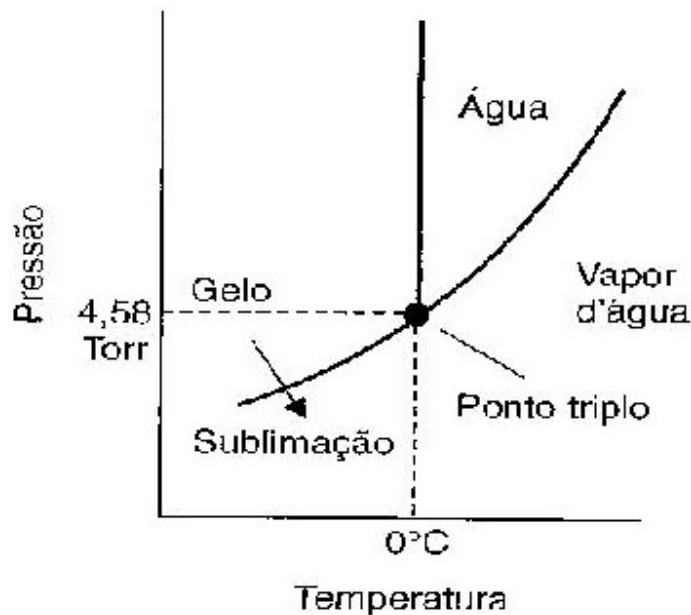


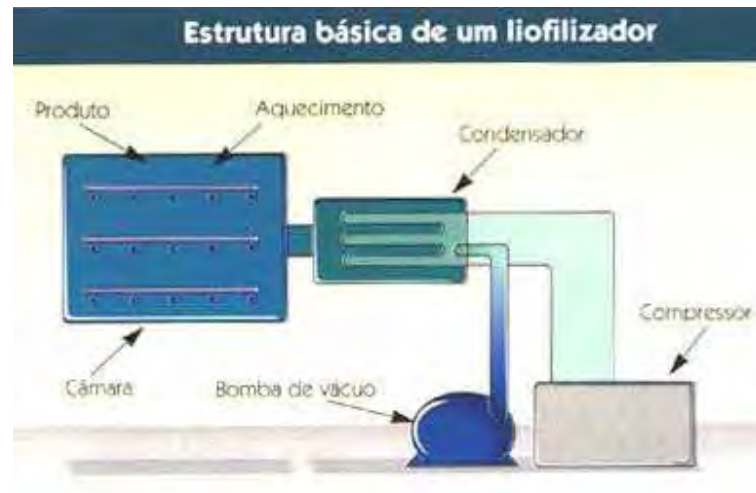
Figura . Diagrama de Fases da água pura (FELLOWS, 2006).

O mecanismo da liofilização, isto é, o congelamento seguido de secagem por sublimação, induz à obtenção de produtos que em sua maioria estão no estado amorfo, ou seja, estão sujeitos a alterações em sua microestrutura. Devido à natureza amorfa dos biopolímeros, as formulações liofilizadas exibem frequentemente o fenômeno da transição vítrea, um importante fator para evolução do ciclo de liofilização. A temperatura de transição vítrea de um produto a ser liofilizado pode ser avaliada e utilizada para a determinação das condições de processo que melhorem a qualidade e a estabilidade do mesmo (CHEN; OAKLEY, 1995). De acordo com Orrego-Alzate (2008), o fenômeno da transição vítrea ocorre pelo fato de que a temperatura de cristalização do soluto abaixo da temperatura eutética (temperatura mais alta em que se alcança a máxima solidificação do sistema) provoca um aumento da viscosidade, levando-a um processo de transição entre um estado líquido viscoso e um estado vítreo. Em termos cinéticos, a temperatura de transição vítrea (T_g) se define como aquela em que o material alcança uma viscosidade na ordem de 10^{10} a 10^{14} Pa·s.

Uma das maiores limitações da liofilização é a sua longa duração. As causas desse problema são o baixo desempenho de transferência de calor no interior do produto e as baixas pressões de trabalho, que fazem com que o principal mecanismo de transferência de calor seja a radiação, uma vez que existe pouca convecção e uma baixa condução entre as superfícies de contato sob vácuo (HAMMAMI; RENÉ, 1997). Segundo Koroshi (2005), a liofilização é um processo caro, que apresenta uma taxa de secagem relativamente baixa. A utilização de energia para a sublimação e para a remoção do vapor de água da câmara é que constitui um fator de alto custo.

Um sistema de liofilização é constituído basicamente de uma câmara a vácuo, um condensador, um compressor e a bomba de vácuo como apresentado na Figura 2. O condensador, em forma de serpentinas, condensa o vapor liberado pelo alimento transformando-o em gelo e a bomba de vácuo remove vapores não condensáveis.

O congelamento inicial do material geralmente é conduzido de forma independente do liofilizador propriamente dito, sendo o material já congelado introduzido diretamente na câmara de vácuo. Três estágios distintos caracterizam o processo de liofilização: o estágio de congelamento, o estágio de secagem primária e o estágio de secagem secundária.



Fonte: VITAL; LUZ; LIMA, 2003

Figura . Estrutura básica de um liofilizador.

3.3.1 Estágio de Congelamento

O congelamento é um processo de preservação baseado na redução da temperatura abaixo da temperatura de formação dos cristais de gelo em um material alimentício (ORREGO-ALZATE, 2008). Causa a cristalização da maior parte da água presente no produto e, eventualmente dos solutos presentes. Esses efeitos não ocorrem individualmente, mas simultaneamente, compreendendo a redução da temperatura sem mudança de fase e a cristalização (COLLA; HERNÁNDEZ, 2003). O congelamento é uma operação anterior ao processo de liofilização, na qual se desenvolve a estrutura dos cristais de gelo e, portanto pré-determina as propriedades subsequentes do material seco (KAREL, FLINK; 1973).

Segundo Fellows (2006), o monitoramento do centro térmico (ponto que resfria mais lentamente) de um alimento durante o congelamento gera uma curva característica quando o calor é removido conforme a Figura 3. Primeiramente é removido o calor sensível do produto, reduzindo sua temperatura até o ponto de congelamento, o qual se situa abaixo do ponto de congelamento da água pura devido às substâncias dissolvidas na solução que forma o alimento.

Uma quantidade substancial de energia é então necessária para remover o calor latente, formar os cristais de gelo e congelar o produto.

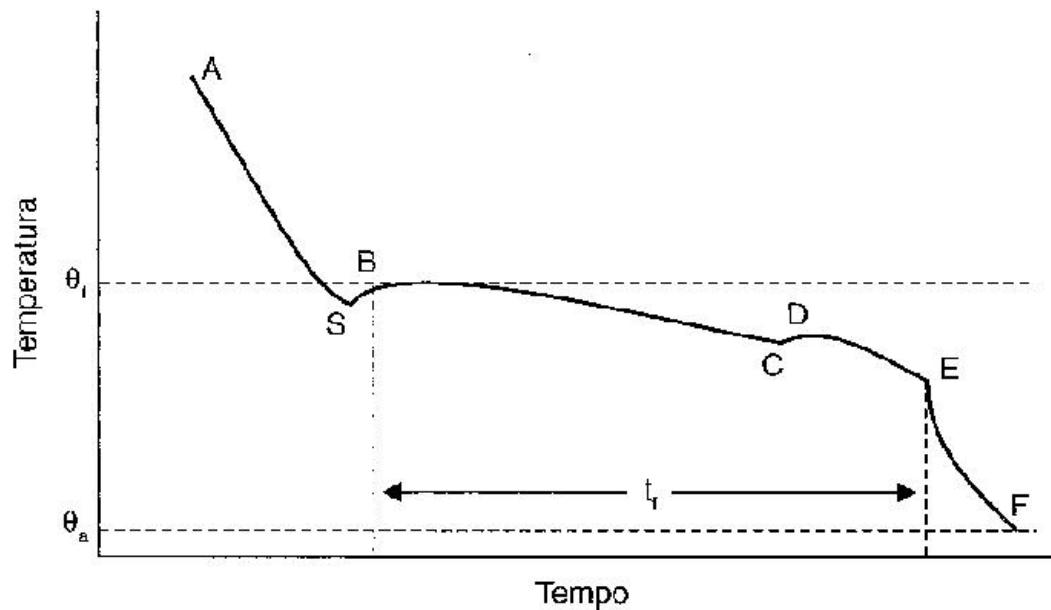


Figura . Curva tempo-temperatura durante o congelamento (FELLOWS, 2006).

Na curva tempo-temperatura representada na Figura 3 pode-se distinguir as seguintes etapas do processo:

- AS O alimento é resfriado até abaixo do seu ponto de congelamento θ_f , que com exceção da água pura, é sempre abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. No ponto S, a água permanece líquida, apesar de a temperatura estar abaixo do ponto de congelamento. Esse fenômeno é conhecido como super-resfriamento e pode ser de até $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abaixo do ponto de congelamento.
- SB A temperatura aumenta até o ponto de congelamento à medida que os cristais de gelo começam a se formar e o calor latente de cristalização é liberado.
- BC O calor é removido do alimento na mesma taxa anterior, mas como é o calor latente que está sendo removido enquanto o gelo é formado, a temperatura permanece quase

constante. O ponto de congelamento diminui gradualmente enquanto aumenta a concentração de solutos na porção não congelada e, portanto, a temperatura diminui ligeiramente. É durante este estágio que é formada a maior parte do gelo.

- CD Um dos solutos torna-se supersaturado e cristaliza. O calor latente de cristalização é liberado, e a temperatura aumenta.
- DE Continua a cristalização da água e dos solutos. O tempo total t_f necessário (o platô de congelamento) é determinado pela taxa na qual o calor é removido.
- EF A temperatura da mistura gelo-água cai à do congelador.

O tempo de congelamento é definido como o tempo necessário desde o estágio de pré-congelamento até a temperatura final ser atingida. O tempo de congelamento não depende apenas da temperatura inicial e final do produto e da quantidade de calor que foi removido, mas também das dimensões – especialmente espessura - e forma do produto bem como do processo de transferência do calor e sua temperatura (MALLETT, 1996).

Os cristais de gelo variam em tamanho de acordo com a velocidade de congelamento. Para que um cristal de gelo possa se formar um núcleo de moléculas de água deve estar presente, altas taxas de transferência de calor produzem um grande número de núcleos para onde as moléculas de água migram formando assim um grande número de pequenos cristais de gelo (FELLOWS, 2006). O congelamento rápido é resultado de uma queda brusca de pressão ou temperatura e, em resposta a esta espécie de choque, pequenos cristais de gelo são formados e distribuídos uniformemente sem afetar a estrutura da célula (BOSS, 2004). Por outro lado, o congelamento lento produz grandes cristais de gelo que crescem em espaços intercelulares, deformando e rompendo as paredes celulares. Ceballos, Giraldo e Orrego (2012) avaliaram o efeito da taxa de congelamento sobre os parâmetros de qualidade de polpa de graviola liofilizada, e definiram, com base em informações de Hottot, Vessot e Andrieu (2004),

que taxas de congelamento menores que 1 °C/min sejam consideradas como congelamento lento.

O maior efeito do congelamento na qualidade do alimento é o dano causado às células pelo crescimento dos cristais de gelo. Como operação prévia à liofilização, o congelamento influencia determinantemente nas características do produto final. Sendo assim, o principal fator de estudo do congelamento é como a velocidade de congelamento influencia nas características do produto final (ALZATE-ORREGO, 2008; COLLA; HERNÁNDEZ, 2003; FELLOWS, 2006).

De acordo com Nakagawa *et. al.* (2007), a otimização do processo de congelamento tem uma importância crítica para a liofilização, uma vez que a subsequente taxa de sublimação do gelo é fortemente relacionada à morfologia dos cristais de gelo, bem como a maioria dos parâmetros de textura e de estrutura do produto são estabelecidos durante a etapa de congelamento. Assim, no que se refere à otimização da etapa de congelamento, o maior desafio é o controle da morfologia dos cristais de gelo, incluindo seu tamanho médio, distribuição e forma. Kochs *et al.* (1993), concluíram que a redução da taxa de congelamento levou a um aumento significativo das taxas de transferência de massa durante a sublimação, conseqüentemente reduzindo o tempo necessário para liofilização.

Por outro lado, o congelamento lento é prejudicial para células, pois propicia a formação de grandes cristais de gelo que, após a sublimação podem causar prejuízos mecânicos à estrutura das células (BOSS, 2004).

3.3.2 Estágio de Secagem Primária

Como qualquer outro método de desidratação, a liofilização é um processo que envolve, simultaneamente, transmissão de calor e transferência de massa. A força motora da

transmissão de calor é o diferencial de temperatura e a da transferência de massa é o gradiente de pressão (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

A desidratação realizada por liofilização é dividida em três fases ou etapas que estão esquematizadas na Figura 4. No processo de liofilização o aquecimento forma uma interface entre camada seca e camada congelada da amostra, a qual avança progressivamente. A transferência de massa ocorre por migração de vapores através da camada seca sob a ação de uma diferença de pressão (ORREGO-ALZATE, 2008).

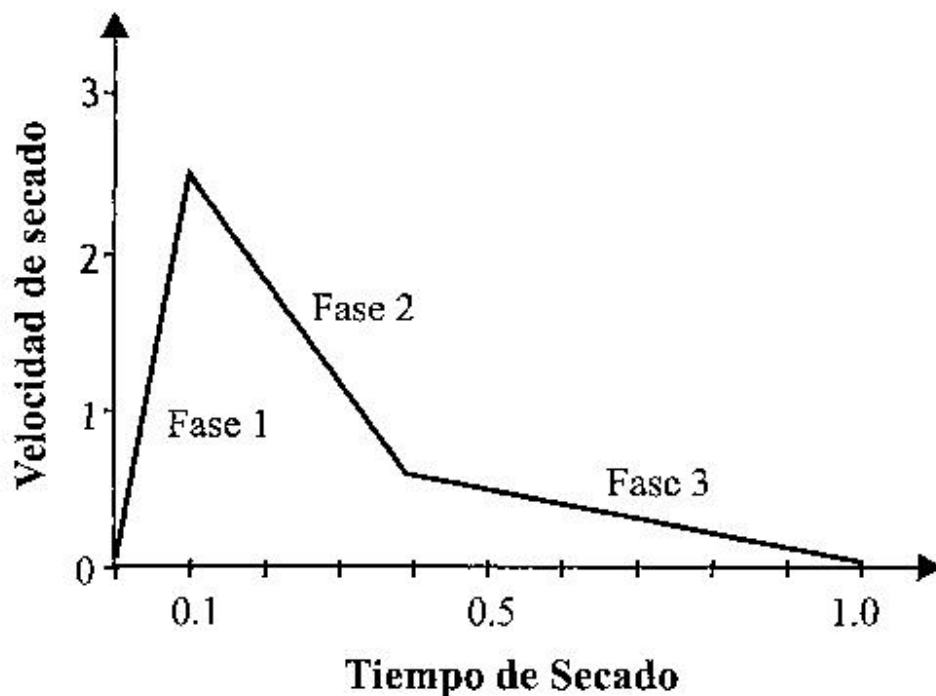


Figura . Etapas do processo de liofilização (ORREGO-ALZATE, 2008).

As fases da liofilização são descritas a seguir:

Fase 1: Chamada etapa condutiva. Inicialmente por aquecimento da amostra, a velocidade de sublimação cresce rapidamente até chegar ao máximo. O tempo para esta fase acabar é relativamente curto, entre 10 e 15% do tempo total do processo.

Fase 2: Primeira etapa difusiva. Mostra um declínio importante da velocidade de sublimação devido à formação de uma camada porosa de material seco que aumenta a resistência ao fluxo de calor e vapor à medida que ocorre o processo de secagem.

As fases 1 e 2 constituem a chamada secagem primária: nelas é realizada a maior parte de remoção de água do produto (entre 75 - 90%).

No estágio de secagem primária a água congelada é removida por sublimação, originando espaços vazios no interior da matriz alimentícia que antes eram ocupados pelo gelo, tornando desta forma, o alimento poroso. Nessa etapa, a maior parte da água é removida, em torno de 90% do conteúdo original (SNOWMAN, 1997). A formação e distribuição de tamanho dos poros e a conectividade da rede de poros da camada seca formada durante esta etapa depende do tamanho e da homogeneidade dos cristais de gelo formados durante estágio de congelamento. Segundo Hottot, Vessot, e Andrieu (2004) a morfologia do cristal de gelo determina indiretamente a taxa de transferência de calor e de massa através da camada seca, conseqüentemente, os parâmetros de congelamento tem uma forte influência sobre as etapas de sublimação, quanto maior os cristais de gelo mais curto o tempo de secagem primária. Para um período de secagem estabelecido, produtos que possuem cristais de gelo menores reduz o diâmetro médio dos poros na camada externa seca, tornando a sublimação mais lenta e conseqüentemente maior será o teor de umidade final (CORVELEYN; REMON, 1997).

3.3.3 Estágio de Secagem Secundária

Após a sublimação, ainda podem restar quantidades significativas de água ligada no interior do produto, necessitando de um potencial adicional. A força motriz desta etapa é o aquecimento realizado no estágio de secagem secundária, em que ocorre a dessorção da água ligada, com a umidade final podendo chegar até 2 %. É nessa etapa onde há maior

possibilidade de ocorrer o colapso estrutural do produto, caso a temperatura atinja valores excessivos (SNOWMAN, 1997).

Na fase 3, chamada segunda etapa difusiva ou secagem secundária, a velocidade de sublimação continua decrescendo de forma a se aproximar de zero. Isto se deve ao fato de o calor necessário para retirar a água ligada ser mais alto que o calor de sublimação. O vapor de água é removido da matriz sólida por diferentes formas: canais abertos na estrutura, através dos poros formados na zona seca e, caso a matriz sólida tenha grande resistência a difusão (produtos amorfos), uma sobrepressão pode fraturar a estrutura e fazer aparecer canais por onde o vapor possa sair. O colapso da matriz sólida também pode ocorrer se um excesso de energia for fornecido, provocando uma alta velocidade de corrente de vapor sublimado (ORREGO-ALZATE, 2008).

3.4. Cinética de Secagem

Para compreensão dos mecanismos de retirada da água do alimento, foi abordado o estudo da cinética de desidratação através da aplicação de calor e retirada por vaporização. Considerações foram feitas para aplicação deste estudo cinético no processo de liofilização.

A desidratação (ou secagem) é definida como a aplicação de calor sob condições controladas para remover, por evaporação, a maioria da água normalmente presente em um alimento (ou, no caso da liofilização, por sublimação) (FELLOWS, 2006). Essa operação unitária envolve a transferência simultânea de calor e massa.

No processo de secagem a transferência de calor necessário para evaporação da umidade, é geralmente baseada no mecanismo de convecção. Quanto à transferência de massa existem dois aspectos importantes a serem considerados: o transporte da água no interior do sólido a ser seco até a superfície e a remoção do vapor a partir da mesma.

O processo é usualmente representado por uma curva de secagem conforme a Figura 5, e é dividido em três fases conforme descrito abaixo:

1ª Fase (AB) - Aquecimento do material até a temperatura de secagem desejada: a elevação da temperatura causa um rápido aumento na taxa de secagem.

2ª Fase (BC) - Período de taxa constante: a velocidade de transferência de massa (umidade) no interior do sólido poroso é igual à velocidade de evaporação da água na superfície do mesmo.

3ª Fase (CD) - Período de taxa decrescente: a velocidade de transferência de massa no interior do sólido é menor que a taxa de evaporação na superfície: ocorre a elevação da temperatura do produto.

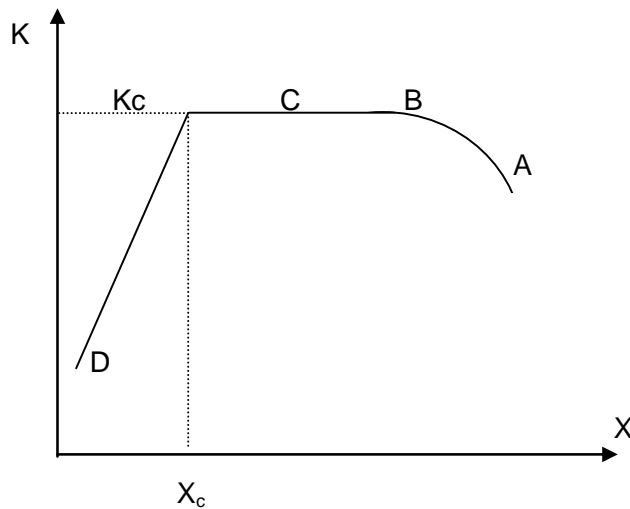


Figura . Curva de secagem. X = umidade em base seca (kg água/kg matéria seca), K = taxa de evaporação de umidade (kg água/kg matéria seca. h), X_c = umidade crítica e K_c = taxa crítica correspondente.

Um produto apresenta o período de taxa constante quando há um filme de água livremente disponível na superfície de secagem, sendo similar à evaporação da água de um reservatório. As regiões de taxa decrescentes são indicativas de um aumento da resistência tanto para a transferência de calor quanto de massa, ocorrendo quando a superfície do alimento

já não está totalmente molhada, tendo a umidade que percorrer o sólido até chegar à corrente de ar. Em alguns casos, poderá não ser observada uma continuidade na curva de secagem, pois mudanças na estrutura do produto - endurecimento e/ou encolhimento - poderão interferir no processo de secagem (HAWLADER et. al., 1991). O período de taxa decrescente se inicia quando a migração interna de umidade passa a controlar o processo. Para a primeira fase do período de taxa decrescente, os principais mecanismos de transporte sugeridos são escoamento capilar, difusão de líquido e difusão de vapor. Nota-se que um mecanismo não necessariamente exclui os outros, podendo haver a ocorrência simultânea de diversos mecanismos (CHIRIFE, 1983).

Após a obtenção das curvas e caracterização dos períodos de secagem, é interessante descrever o processo matematicamente, podendo-se utilizar os modelos descritos no estudo da cinética de secagem ou até mesmo no desenvolvimento de projetos de secadores.

Segundo Crank (1975), no período de taxa constante, a água evapora de acordo com o fornecimento de calor para o sólido úmido e, portanto, a transferência de calor gás-sólido controla o processo. Como todo o calor transferido é convertido em calor latente, pode-se representar a taxa de secagem da seguinte forma.

$$Na = \frac{h (T_g - T_{bu})}{\lambda} \quad (1)$$

onde: Na - fluxo mássico (Kg/h m²);

h - coeficiente de transferência de calor (Kcal/ h m² °C);

T_g - temperatura do ar (°C)

T_{bu} - temperatura de bulbo úmido do ar (°C)

λ – calor latente de vaporização da água a T_{bu} (Kcal/kg)

Para descrever o processo de secagem no período de taxa decrescente, utilizam-se modelos teóricos, semi-teóricos e empíricos. Esses modelos são geralmente baseados no fenômeno de transferência de massa, negligenciando-se o efeito de transferência de calor. A complexidade dos fenômenos que ocorrem durante a secagem conduz os pesquisadores a proporem numerosas teorias e múltiplas fórmulas empíricas para prever a taxa de secagem: teoria difusional; teoria capilar; teoria de Luikov; teoria de Philip & de Vries; teoria de Krisher-Berger & Pei; teoria da condensação- evaporação (PARK; YADO; BROD, 2001).

De acordo com Daudin (1983), a teoria de migração de água por difusão apoia-se exclusivamente sobre a segunda lei de Fick conforme equação 2, expressa em termos do gradiente de umidade, que enfoca principalmente o estudo dos efeitos globais do fenômeno interno, não descrevendo os possíveis mecanismos de migração. Esta teoria foi aplicada ao estudo da secagem de produtos alimentícios por diversos pesquisadores (NICOLETI, 2001; QUEIROZ, 2005; VIEIRA, 2010;):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eff} \nabla X) \quad (2)$$

onde X é a umidade em base seca, t é o tempo e D_{eff} é a difusividade efetiva.

Considerando o alimento uma placa plana, de difusividade constante, variação de volume desprezível, assumindo distribuição uniforme da umidade inicial e ausência de resistências externas, a solução analítica é dada na forma de série infinita (CRANK, 1975):

$$M = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{L^2}\right] \quad (3)$$

onde M é a umidade adimensional $(X - X_{eq}) / (X_0 - X_{eq})$, X é a umidade da partícula em base seca, X_{eq} é a umidade de equilíbrio em base seca, X_0 é a umidade inicial em base seca, D_{eff} é a difusividade aparente, t é o tempo e L é a espessura da amostra.

A maioria dos cereais (arroz, trigo, feijão, soja, etc.) apresenta uma pequena mudança de volume durante a secagem. Desta maneira, a solução analítica pode ser aplicada satisfatoriamente no estudo destes materiais. Para alimentos de alto conteúdo de umidade como a maioria de frutas, a variação de volume é grande e, por esta razão, as soluções analíticas não podem ser aplicadas de forma exata e devem ser consideradas como aproximações da solução real (NICOLETI, 2001).

Alguns modelos semi-teóricos são baseados na teoria da difusão, assumindo que a resistência ocorre numa camada fina na superfície das partículas, como o modelo de Lewis, análogo à lei do resfriamento de Newton, que é comumente chamada de modelo exponencial. Este modelo estabelece que a taxa de secagem é proporcional ao teor de água livre e é dado por (PARRY, 1985):

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-kt) \quad (4)$$

onde o fator de proporcionalidade k é denominado de constante de secagem.

O modelo de Page (equação 5), é uma modificação empírica do modelo de Lewis, sendo frequentemente usado nos estudos de secagem de produtos agrícolas e alimentos, com excelentes resultados. A utilização de dois parâmetros faz com que sua aplicabilidade seja maior, levando a valores estimados mais próximos dos reais (QUEIROZ, 2005).

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-k_p t^n) \quad (5)$$

onde k_p e n são os parâmetros de secagem de Page. A taxa de secagem para o modelo de Page é dada por:

$$\frac{dX}{dt} = (-k_p n t^{n-1})(X - X_{eq}) \quad (6)$$

A partir da equação 6, Party (1998) define uma constante de secagem (k^*), dada pela equação 7, que serve para demonstrar como a utilização de dois parâmetros corrige a deficiência apresentada pela equação de Lewis.

$$k^* = k_p n t^{n-1} \quad (7)$$

Se $n < 1$, k^* diminui durante o processo de secagem, de forma que altos valores de k_p podem ser utilizados para aproximá-la da equação de Fick nas fases iniciais de secagem sem subestimar os valores preditos nas fases posteriores. Quando $n = 1$, a equação se reduz ao modelo de Lewis, aproximando-se da solução da equação da difusividade.

Misra e Brooker (1980) citados por Gabas; Menegalli; Telis-Romero (1999), compilaram dados de secagem de milho em camada fina, de nove fontes diferentes, e ajustaram-nos através da Equação de Page, observando que o parâmetro n reflete a resistência interna à secagem, enquanto k_p representa os efeitos das condições externas.

3.5. Atributos de qualidade

3.5.1. Reidratação

A reidratação é um processo complexo no qual o produto seco entra em contato com água ou vapor de água com o objetivo de restaurar as propriedades da matéria-prima. Caracteriza a qualidade do produto final e indica os danos provocados pela secagem aos tecidos do alimento, além de estar intimamente relacionada com a estrutura porosa dos produtos desidratados. Densidade e porosidade são propriedades físicas importantes que caracterizam a qualidade de materiais desidratados e são dependentes do tipo de secagem (ARGYROPOULOS, 2011; GABAS; MENEGALLI; TELI-ROMERO 1999, GARCÍA; ANDRÉS; MARTÍNEZ, 2011).

Os índices de reidratação também estão relacionados com a capacidade do alimento de se reconstituir rapidamente, o que permite sua utilização como matéria prima de produtos de preparo instantâneo, alimentos com característica muito procurada pelo mercado consumidor.

Garcia-Segovia (2011), explica que o processo de reidratação ocorre em três processos simultâneos: absorção de água, inchaço e lixiviação de solutos e deve acontecer no menor tempo possível, de modo a manter as características estruturais e químicas adequadas, possibilitando manter a qualidade dos produtos reconstituídos como: aroma, textura e qualidade nutricional. Propriedades ótimas de reconstituição podem ser alcançadas pelo controle do processo de desidratação e reidratação. Assim, modelos matemáticos que descrevem a cinética de desidratação e de reidratação são importantes na otimização desses processos, principalmente quando descrevem os mecanismos e a influência que certas variáveis de processo exercem sobre a transferência de umidade (KROKIDA; MARINOS, 2003; PLANINIÉ et al., 2005).

No processo de desidratação por liofilização a taxa de congelamento rápido aplicada durante a etapa de congelamento afeta as características de reidratação porque proporciona uma diminuição no tamanho dos poros e, simultaneamente, aumenta a tortuosidade capilar da microestrutura final das amostras secas (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012).

Expresso de várias maneiras, o mesmo índice recebe, frequentemente, nomes diferentes, como por exemplo, relação de reidratação (KALRA et al., 1986), capacidade de reidratação (LEVI et al., 1988) ou coeficiente de hidratação (OGWAL; DAVIS, 1994). Uma forma comum de expressar o índice reidratação é através da relação entre a massa de amostra reidratada e a massa da mesma amostra antes da reidratação.

$$\text{Índice de reidratação} = \frac{\text{massa de amostra reidratada}}{\text{massa de amostra antes da reidratação}} \quad (8)$$

Estudos realizados recentemente afirmam que as propriedades de reidratação estão intimamente ligadas às características estruturais do alimento. Tzee-Lee, Farid, Nguang (2006). (2006), confirmaram a dependência da capacidade de reidratação com a estrutura do material. Foi verificado que batatas e abacates liofilizados, reidratados por um período de 3 minutos, apresentaram um alto grau de adsorção de água, enquanto que no caso de bananas este grau foi cinco vezes menor, apesar das mesmas condições de liofilização (AGNIESZKA; ANDRZEJ, 2010).

Alves-Filho e Strommen (1996), ao estudarem a aplicação de bomba de calor associada à liofilização de materiais biológicos, reidrataram maçãs, morangos e peixes comparando o tempo de imersão do produto seco, temperatura da água de reidratação (10 e 99 °C), temperatura do ar de secagem (-5 a 40 °C para peixes e -25 a 35 °C para as frutas), forma e tamanho das amostras. Obtiveram maior porcentagem de reidratação para maiores tempos de imersão e temperaturas de secagem mais baixas. Observaram ainda, que a taxa de reidratação dos peixes secos a -5 °C aumentou quando a amostra foi reidratada em água a 10 °C e, para os peixes secos a temperatura maior (30 °C), a taxa se inverteu, e os maiores valores foram alcançados para a reidratação conduzida a 99 °C.

Marques, Prado e Freire (2009) reidrataram frutas liofilizadas, entre elas, abacaxi, acerola, manga, mamão e goiaba. De acordo com os resultados e apesar de o abacaxi apresentar menor capacidade de reidratação – absorver menores quantidades de água – a fruta atingiu o equilíbrio de reidratação, caracterizado pela não alteração de sua massa, em um tempo menor comparado as demais frutas, com exceção da manga.

Hammami e René (1997) não observaram diferenças significativas no índice de reidratação de morangos liofilizados em diferentes condições de pressão e temperatura. No entanto, esses autores citam diversos trabalhos em que se observou que o índice de reidratação é afetado principalmente pela taxa de congelamento do produto, sendo maior a reidratação de produtos congelados em maior temperatura.

3.5.2. Textura

A textura de um alimento decorre da interação com a estrutura do alimento e seu comportamento quando manuseado. Não há uma definição padronizada de textura, no entanto a ISO 5492, que trata do vocabulário utilizado em análise sensorial, define que textura é “todo atributo mecânico, geométrico e de superfície, perceptível por meio de receptores mecânicos, táteis e, quando adequado, visuais e auditivos”.

Segundo Bourne (2002), alguns profissionais da área de alimentos define textura como uma simples propriedade dos alimentos, mas ele ressalta a importância de entender que textura é uma propriedade de difícil definição, pois para cada grupo de pessoas ela tem um significado. Ainda segundo o autor, esses conceitos nos conduzem à seguinte definição de textura: “as propriedades de textura de um alimento são um grupo de características físicas que surgem de elementos estruturais do alimento, observados principalmente pelo sentido do tato e estão relacionadas com deformação, desintegração e fluxo do alimento sob força e são mensurados objetivamente em função de massa, tempo e distância”.

Nos últimos anos a importância da textura vem se revelando como um parâmetro essencial a ser considerado como atributo da qualidade devido aos hábitos alimentares dos consumidores que estão se tornando cada vez mais sofisticados. A correlação de textura instrumental com a sensorial tem sido buscada com o propósito de melhorar os produtos disponíveis, bem como no desenvolvimento de novos produtos e no controle de qualidade do processamento e manipulação dos alimentos. O teor de umidade remanescente é o principal fator que influencia na textura das frutas desidratadas, já que baixos teores de umidade tornam a textura da fruta dura, ao passo que níveis intermediários de umidade podem estar associados a uma fruta seca com textura agradável.

A reologia é a ciência que estuda a deformação dos materiais. A relação específica que se desenvolve entre a tensão aplicada e a deformação resultante para um determinado material pode ser expresso em termos de suas propriedades reológicas (VÉLEZ-RUIZ, 2002). Os testes reológicos são importantes na obtenção de parâmetros de projeto de equipamentos, na compreensão da estrutura de produtos alimentícios e como indicativo de sua qualidade (BAGLEY; CHRISTIANSON, 1987).

A Análise de Perfil de Textura (TPA) é um método imitativo e vem sendo muito utilizado como forma de obtenção de parâmetros de textura em alimentos. Este teste tem mostrado elevada correlação existente entre medições próprias comparadas com aquelas realizadas através de análise sensorial (MORGADO; ABREU, 2001). O método TPA consiste da compressão da amostra em duas etapas, fornecendo um gráfico de força pelo tempo, conforme a Figura 6. Os parâmetros são calculados automaticamente através das relações entre as áreas dos picos do gráfico. Os atributos de qualidade que podem ser detectados em um teste de TPA são a fraturabilidade, dureza, coesividade, adesividade, elasticidade e mastigabilidade, os quais são relacionados à curva de força versus tempo (TELIS; TELIS-ROMERO; GABAS, 2005).

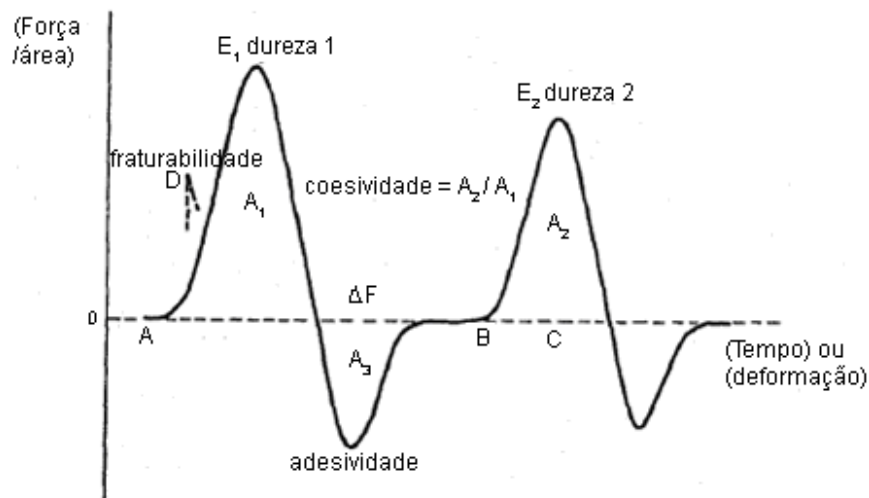


Figura . Curva típica de TPA no texturômetro General Foods.

As propriedades de textura obtidas a partir do gráfico de força x tempo são assim definidas:

- **Fraturabilidade** (*fracturability*) ou ponto de ruptura: significativa interrupção da força na primeira compressão (linha interrompida em A1).
- **Dureza**: força máxima obtida na primeira compressão.
- **Coesividade**: a relação das áreas positivas (A_2/A_1) abaixo dos valores das forças respectivas da 1ª compressão (A_1) e da 2ª compressão (A_2).
- **Adesividade**: área negativa da força da 1ª compressão (A_3); corresponde ao trabalho necessário para retirar a sonda da amostra.
- **Elasticidade**: distância que a curva recupera sua altura durante o intervalo de tempo, ou velocidade de recuperação entre o fim da primeira compressão e o início da segunda compressão (BC).
- **Mastigabilidade**: trabalho ou energia de trituração do alimento, sensorialmente correspondente à 'mastigabilidade' (*chewiness*), é determinado como o produto da dureza, coesividade e elasticidade.

Segundo Montezuma (2010), Bourne (1982) seguiu a mesma interpretação de Friedman et al. (1963) mas, usando o equipamento Instron adaptado para realizar o TPA, modificou o

cálculo da coesividade, medindo apenas a área abaixo da curva correspondente à compressão. Os picos no final de cada compressão, obtidos com o Instron são agudos e no General Foods, desenvolvido por Friedman et al. 1963, arredondados.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos buscando compreender a influência das condições de secagem sobre a textura de frutas desidratadas. Nicoletti et al. (2005) avaliou as propriedades reológicas em testes de compressão-relaxação em caquis secos. Boudhrioua et al. (2002) investigaram a firmeza de bananas durante a secagem e seu armazenamento. Gabas et al. (2002) obtiveram resultados correlacionados à textura para ameixas secas em função do conteúdo de umidade, enquanto Ferreira et al. (2008) aplicaram testes de TPA em peras secas em secador solar. Huang et al. (2012) avaliou a dureza e a crocância de fatias de maçã submetidas a diferentes combinações de métodos de secagem.

3.5.3. Cor

A cor de um alimento é um dos mais importantes parâmetros de qualidade que influenciam a aceitação do produto pelo consumidor. Mudanças na cor de um produto podem fazê-lo perder o apelo visual, se percebido pelos consumidores. Mudanças de cor nos alimentos, de qualquer forma, positiva ou negativa, constituem um fenômeno comum que ocorre durante o processamento e armazenamento. De fato, o desenvolvimento de uma cor é o resultado de vários produtos de reações químicas e bioquímicas, reações que ocorrem a nível celular. Em geral, a descoloração é muitas vezes acompanhada por algum outro efeito deletério como desenvolvimento de off-flavor, e perda de nutrientes. Portanto, a perda de fitoquímicos e de outros nutrientes dos alimentos pode estar estritamente relacionada com a taxa de descoloração do produto (ONG; LAW; HILL, 2012).

O efeito térmico pode destruir substâncias sensíveis ao calor nos produtos biológicos e resultar em degradação da qualidade do produto, tal como a cor, durante o processo de

secagem e subsequente armazenagem. No processo de liofilização que utiliza baixas temperaturas para retirada da água através da sublimação várias características sensoriais são mantidas, dentre elas a cor.

O escurecimento na desidratação de frutas pode ser causado por ação enzimática, reação de Maillard, ou escurecimento não enzimático, durante a desidratação ou armazenamento (ACEVEDO et al., 2008). O escurecimento enzimático ocorre devido à presença da enzima polifenoloxidase (PPO), um termo genérico utilizado para designar um grupo de enzimas que catalisam a oxidação de compostos fenólicos, produzindo pigmentos escuros em cortes ou superfícies danificadas de frutas e hortaliças (SIMÕES, 2004)

A maçã é uma fruta bem aceita pela população, porém, bastante susceptível à deterioração causada pelo escurecimento enzimático, tornando-se inadequada para o consumo devido à formação de coloração escura. Em maçãs, os substratos para a PPO são a catequina, a epicatequina e o ácido clorogênico. As catequinas se oxidam mais rapidamente do que o ácido clorogênico, porém, como a concentração do ácido é muito maior do que a das catequinas, o seu efeito no escurecimento é mais pronunciado (ROCHA; MORAIS, 2001; GOUPY et al., 1995).

A análise de cor é amplamente empregada para determinação do grau de degradação durante processos de desidratação de alimentos, vários trabalhos abordam esse atributo indicativo de qualidade podem ser encontrados em Acevedo et al. (2008), Ceballos, Giraldo e Orrego (2012), Ong, Law e Hii (2012). Para uma padronização mais efetiva, vários pesquisadores vêm avaliando as alterações de cor através determinação instrumental, uma vez que a importância tecnológica da cor reside na possibilidade de utilizá-la como índice de transformações naturais de alimentos frescos ou de mudanças ocorridas durante o processamento industrial (CALVO; DURAN, 1997).

O modelo de cor uniforme definido pela CIE usa os valores conhecidos como L^* , a^* e b^* e o sistema é chamado CIE $L^* a^* b^*$ (ou CIELAB). O valor L^* é a dimensão da claridade e

representa as variações do branco ($L^*=100$) ao preto ($L^*=0$). O valor a^* representa as variações do verde ($-a^*$) ao vermelho ($+a^*$). O valor b^* representa as variações do amarelo ($+b^*$) ao azul ($-b^*$) (SILVA, 2009).

3.5.4. Microestrutura do alimento

Nas últimas décadas a microestrutura tem sido extensivamente estudada considerando que muitos fenômenos que controlam as propriedades dos alimentos ocorrem em nível microestrutural. A ciência dos alimentos tenta desenvolver uma relação da estrutura do alimento com suas propriedades. Algumas características desejáveis como textura, cor e flavour têm sido demonstradas individualmente, porém são dependentes de alguma maneira da estrutura do alimento. O estudo microestrutural desempenha importante papel no entendimento e compreensão de alguns fenômenos que ocorrem durante o processo de desidratação além de estar relacionada ao processo de transferência de massa (AGUILERA; STANLEY, 2005; RAMIREZ et al., 2011).

No processo de liofilização a etapa de congelamento é uma das etapas mais importantes, pois determina as características morfológicas finais do material. Os parâmetros de congelamento têm impacto direto sobre a distribuição, tamanho e conectividade dos poros da matriz seca liofilizada. Deste modo, a morfologia do cristal de gelo determina indiretamente as taxas de transferência de calor e massa exercendo forte influência sobre a duração total dos passos primário e secundário de sublimação (HOTTOT; VESSOT; ANDRIEU, 2004). Segundo Ceballos, Giraldo e Orrego (2012) taxas de congelamento rápido diminuem o tamanho dos poros e ao mesmo tempo aumenta a tortuosidade capilar na microestrutura da amostra seca.

O efeito das condições de secagem na microestrutura de frutas e vegetais pode, conseqüentemente, afetar a macroestrutura do alimento. O mais importante destes fenômenos

é a ruptura celular que causa uma maior modificação na estrutura global do produto e está diretamente relacionada com a perda de água durante a secagem (RAMIREZ et al., 2011).

Vários trabalhos abordam o estudo da microestrutura para demonstrar os resultados estruturais de alimentos processados. Cebalos, Giraldo e Orrego avaliaram a influência da taxa de congelamento sobre a microestrutura de polpa de graviola liofilizada. Hottot, Vessot e Andrieu (2004), desenvolveram um método direto de caracterização da morfologia de cristais de gelo e utilizaram a microestrutura eletrônica de varredura para comparar e validar seus resultados. Argyropoulos, Heindl, Muller (2011) avaliaram a microestrutura de cogumelos submetidos a secagem a ar quente, secagem a ar quente combinado a com microondas à vácuo e liofilizados.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matéria-prima

Para os experimentos foram utilizadas maçãs maduras e sadias da variedade Gala adquiridas no mercado local (São José do Rio Preto, SP) algumas horas antes do processamento. As maçãs foram fatiadas longitudinalmente com auxílio de um fatiador mecânico nas espessuras de 0,5, 1,0 e 1,5 cm. Foram utilizadas somente duas fatias de cada fruta, de modo a garantir a maior área lateral possível. As partes externas e o miolo das frutas foram utilizados nas análises de caracterização destes frutos garantindo assim a uniformidade de representação desta amostra.

As maçãs foram caracterizadas pelo teor de sólidos solúveis e umidade. Para determinação de sólidos solúveis foi utilizado refratômetro digital com compensação automática de temperatura (modelo PAL 3, marca Atago, Tokyo, Japan).

4.2. Determinação de umidade

A umidade das amostras foi determinada, em triplicata, pelo método gravimétrico, com secagem em estufa a vácuo (Marconi, modelo MA 030) a 60 °C por 48 horas. As pesagens foram feitas em balança analítica da marca Chyo, modelo JK 200 com precisão de $\pm 0,0001$ g. Foram determinadas as umidades inicial (antes do processamento) e final (após a liofilização).

4.3. Congelamento

O congelamento das fatias de maçã pelo método lento foi realizado em um freezer vertical (modelo FV-500, marca Liotop, São Carlos, Brasil). As fatias de maçã nas espessuras de 0,5, 1,0 e 1,5 cm foram congeladas em bandejas de alumínio dispostas nas prateleiras do

freezer. As temperaturas utilizadas no congelamento lento foram de -22, -27 e -32 °C. A temperatura e a espessura foram variadas de acordo com um planejamento experimental do tipo fatorial 3², dois fatores independentes (espessura da fatia e temperatura de congelamento) com três níveis de variação (0,5, 1,0 e 1,5 cm e -22,-27 e -32° C), do qual foram obtidos nove ensaios de acordo com a Tabela 2.

O congelamento rápido foi realizado com a imersão das fatias de 0,5, 1,0 e 1,5 cm em nitrogênio líquido (-196 °C). As fatias foram dispostas em um banho de nitrogênio líquido que promoveu o congelamento em poucos minutos.

Tabela . Planejamento experimental para o congelamento das fatias de maçãs.

Ensaio	Espessura da fatia (cm)	Temperatura de Congelamento (°C)
1	0,5	-22
2	1,0	-22
3	1,5	-22
4	0,5	-27
5	1,0	-27
6	1,5	-27
7	0,5	-32
8	1,0	-32
9	1,5	-32

Durante o congelamento foi efetuado o monitoramento da temperatura de três pontos distintos: centro térmico e superfície das fatias, e do meio de congelamento. Os dados foram coletados com auxílio de um registrador de temperatura FieldLogger (Novus, Porto Alegre, Brasil), conectado a sensores de temperatura do tipo PT-100. As amostras foram mantidas no

freezer até que a temperatura do centro térmico entrasse em equilíbrio com a temperatura do freezer. Para calcular a taxa de congelamento nos ensaios realizados com nitrogênio líquido foi considerada como temperatura de equilíbrio a temperatura mínima atingida pelo método de congelamento lento (-32°C), devido à capacidade de leitura dos termopares que é de -100 °C.

Os dados obtidos foram utilizados para determinar a taxa de congelamento para as diferentes condições (espessura e temperatura) de congelamento. A taxa de congelamento foi determinada pela equação abaixo, descrita por Marques, Ferreira e Freire (2007):

$$\theta = \frac{(0 - t_f)}{\Delta t} \quad (9)$$

onde θ é a taxa de congelamento, dada em °C/min, t_f é a temperatura de equilíbrio ao final do congelamento e Δt é o intervalo de tempo necessário para que o centro térmico da amostra passe de $T = 0$ °C para $T = t_f$.

4.4. Liofilização

A liofilização foi conduzida em um liofilizador de bancada (modelo L-101, marca Liotop, São Carlos, Brasil) conforme a Figura 7. Este equipamento consiste de uma câmara de secagem acrílica cilíndrica e transparente. Na parte superior da câmara há uma tampa em aço inox que acopla oito torneiras de silicone para o encaixe dos frascos de vidro com o sistema de alívio de vácuo. No interior da câmara de secagem há um suporte em aço inoxidável para quatro bandejas de inox. O liofilizador é acompanhado por uma bomba de vácuo com válvula eletromagnética que evita o refluxo de vapores, além de um dispositivo para a retirada de vapores d'água e filtro de exaustão de gases.

Os ensaios foram conduzidos a pressões em torno de 100 $\mu\text{m Hg}$ e temperatura de congelamento do vapor em torno de -40 °C. Após o congelamento as amostras foram

imediatamente liofilizadas. A liofilização das amostras para determinação de cor, textura, reidratação e microscopia de varredura foram realizadas no interior da câmara de acrílico, nas bandejas de alumínio. Os ensaios para determinação da cinética de liofilização foram realizados nos frascos laterais, pois desse modo era possível a retirada das amostras em períodos de tempo diferentes sem interferência nas demais.



Figura . Liofilizador utilizado na realização dos ensaios de secagem.

4.5. Secagem à ar quente

Fatias de 1,0 cm foram secas em secador convencional com circulação de ar quente. As amostras foram dispostas em bandeja perfurada que permite a passagem do ar a 60 °C com velocidade de 1,22 m/s. O tempo de permanência das fatias no secador foi determinado pelo equilíbrio da massa destas. As amostras foram pesadas em intervalos de 15 minutos na primeira hora de secagem e nas horas seguintes em intervalos de 30 minutos.

4.6. Determinação da Cinética de liofilização

As fatias congeladas foram primeiramente pesadas e individualmente introduzidas nos frascos de vidro identificados com números de 1 a 8. A determinação da cinética de liofilização foi possível com base na perda de massa da amostra submetida à liofilização em intervalos pré-estabelecidos. O monitoramento da massa das fatias foi feito ao longo de 12 h de secagem. A cada intervalo uma única fatia era pesada começando pela número 1 até a amostra de número 8. O intervalo entre uma pesagem e outra, foi inicialmente de trinta minutos e posteriormente de uma hora. A cada pesagem a amostra era reintroduzida no frasco e recolocada no liofilizador.

A partir dos dados de umidade inicial e da variação de peso observada durante o processo de liofilização, foi possível determinar curvas de secagem para as diferentes condições de congelamento.

4.7. Cinética de Reidratação

A cinética de reidratação foi determinada pela imersão das fatias desidratadas em água destilada conforme metodologia utilizada por Agnieszka e Andrzej (2010). As fatias foram reidratadas imediatamente após a liofilização e secagem a ar quente. O grau de reidratação foi determinado pelo aumento da massa das fatias em relação ao tempo. Para isso as fatias

desidratadas e previamente pesadas, foram imersas em um banho de 200 mL de água destilada, em um béquer, à temperatura ambiente conforme Figura 8. A cada intervalo, as amostras eram secas em papel toalha e pesadas em balança analítica (marca Chyo, modelo JK 200, com precisão de $\pm 0,0001$ g). As pesagens foram efetuadas em intervalos de cinco minutos, por um período de uma hora, tempo necessário para atingir massa constante. Os experimentos foram realizados em triplicata.



Figura 8. Reidratação e drenagem de fatia liofilizada.

4.8. Determinação do Perfil de Textura - TPA

Para a determinação do Perfil de Textura das fatias de maçã, foi utilizado texturômetro TA modelo XT2i da Micro Systems, com célula de carga de 25 kg e o Software *Texture Expert* fornecido pelo fabricante, utilizando probe cilíndrico de alumínio de 20 mm. Para os ensaios de determinação dos parâmetros relacionados à textura foi utilizada a metodologia de Análise de Perfil de Textura (TPA). Os atributos determinados foram: dureza, coesividade, adesividade, elasticidade e mastigabilidade. Os experimentos foram realizados para amostras liofilizadas sob diferentes condições de congelamento e espessura da fatia, bem como para fatias de 1 cm de espessura desidratadas a ar quente com temperatura de 60°C e velocidade 1,22 m/s. As amostras foram analisadas imediatamente após a desidratação por diferentes métodos e condições. Para cada condição de operação foram efetuadas seis repetições. Os ensaios foram

conduzidos com velocidade de pré-teste de 2,0 mm/s, velocidade de teste 1,0 mm/s, pós-teste de 1,0 mm/s e taxa de compressão de 50%.

4.9. Análise de cor

A análise de cor das fatias liofilizadas e secas a ar quente, foi realizada em espectrofotômetro modelo Color Flex (Hunter Lab, Estados Unidos) utilizando software Universal versão 4.10, com as seguintes configurações: iluminante D_{65} , ângulo de observação de 10° e leitura dos valores absolutos de L^* (claridade, 0= preto, 100=branco), a^* (+ a^* = vermelho; e $-a^*$ = verde) e b^* (+ b^* = amarelo; $-b^*$ = azul). O instrumento foi calibrado com padrões referências preto e branco. As amostras foram dispostas na fonte de luz sem restar espaços vazios e, cobertas com um copo preto para realização das leituras. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microestrutura da superfície das fatias de maçãs liofilizadas, foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Estrutural Dema da UFSCar. As fatias liofilizadas a partir das diferentes condições de operação foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30 FEG), mostrado na Figura 9. Para obter as imagens de microscopia eletrônica de varredura, uma porção fina de cada amostra liofilizada foi cortada e recoberta com metal. Antes da aquisição de imagem, as amostras foram pulverizadas com N_2 puro e carregadas imediatamente no compartimento de carga de amostra do aparelho com baixo vácuo. Em seguida, cada amostra foi visualizada em microscópio eletrônico de varredura em duplicata e imagens com uma ampliação de 100 vezes foram registradas.



Figura . Microscópio Philips.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. *Taxa de congelamento*

A variação da espessura das fatias e da temperatura do meio de congelamento nos ensaios permitiu a obtenção de diferentes taxas de congelamento. Os perfis de temperatura obtidos nos ensaios com diferentes temperaturas do meio de congelamento são apresentadas nas Figuras 10 a 13 em função da espessura das fatias.

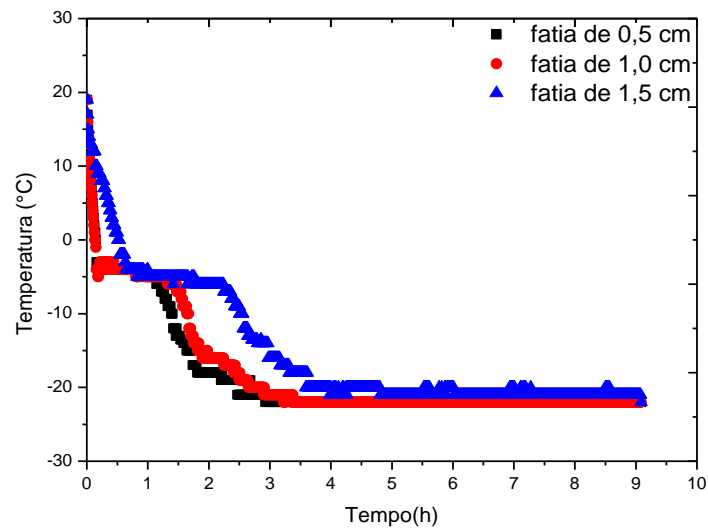


Figura . Perfis de temperatura no ponto central de fatias congeladas à -22 °C.

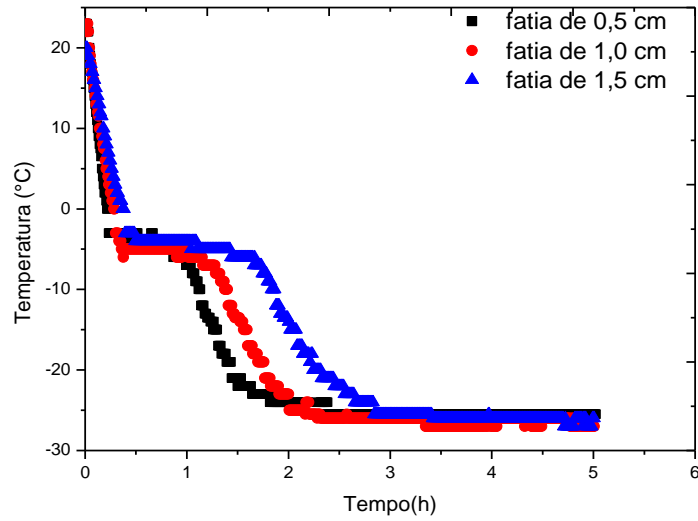


Figura . Perfis de temperatura no ponto central de fatias congeladas à - 27°C.

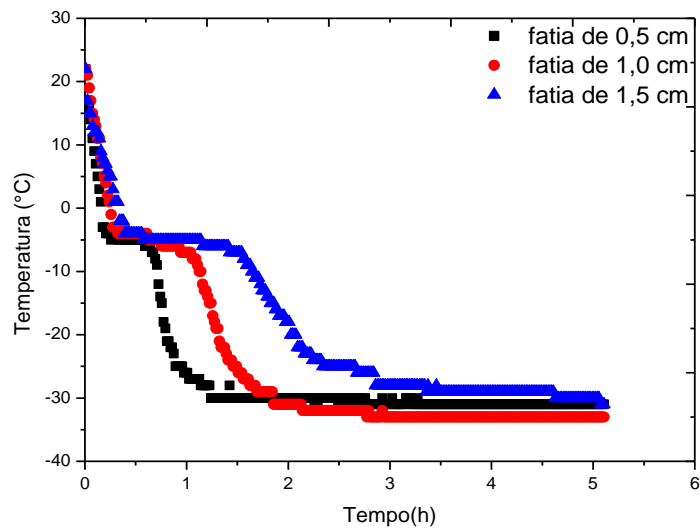


Figura . Perfis de temperatura do ponto central de fatias congeladas à -32 °C.

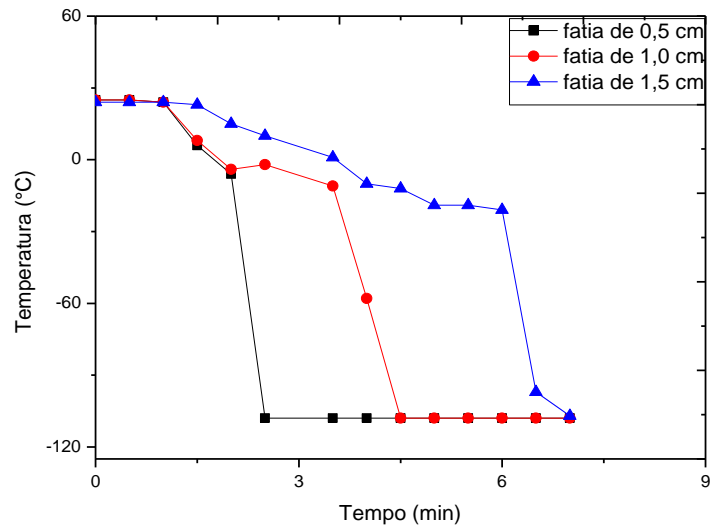


Figura . Perfis de temperatura do ponto central de fatias congeladas à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os gráficos de temperatura versus tempo, obtidos pelo método de congelamento lento demonstram que quanto mais baixa a temperatura de congelamento mais rápido o equilíbrio da temperatura da fatia com o meio de congelamento é atingido. Ao analisar uma única temperatura de congelamento pode-se notar que a fatia de menor espessura atinge o congelamento em tempo inferior ao das fatias de maior espessura. O centro térmico das fatias congeladas a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ entrou em equilíbrio com o meio de congelamento com 1 h e 50 min., 2 h e 8 min e 5 h e 45 min para as fatias de 0,5, 1,0 e 1,5 cm respectivamente. Para a temperatura de $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ esse equilíbrio foi atingido com 2h 55 min, 3h e 13 min e 9h para as fatias de 0,5, 1,0 e 1,5 cm. Já as amostras congeladas com nitrogênio líquido entraram em equilíbrio com o meio de congelamento após períodos de 2, 4 e 7 min respectivamente, o que demonstra a diferença das velocidades de congelamento obtidas pelos dois métodos.

Observando o comportamento das curvas de congelamento, nota-se a presença de um platô de temperatura constante, o que representa o início do congelamento, seguido por um decréscimo da temperatura que ocorre devido ao aumento da concentração de solutos na água

líquida restante no alimento. Através das curvas de congelamento e da equação 9 foi possível calcular a taxa de congelamento atingida em cada ensaio (Tabela 3).

Tabela 3. Taxas de congelamento para fatias de maçã de diferentes espessuras, congeladas em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Espessura (cm)	Umidade inicial (b.u.)	Teor de sólidos solúveis (°Brix)	Taxa de congelamento (°C/min)
-22	0,5	0,8625	11,3	0,157
-22	1,0	0,8669	10,7	0,125
-22	1,5	0,8576	11,5	0,040
-27	0,5	0,8451	12,9	0,189
-27	1,0	0,8490	12,1	0,135
-27	1,5	0,8556	11,3	0,095
-32	0,5	0,8604	11,4	0,214
-32	1,0	0,8510	11,2	0,190
-32	1,5	0,8478	11,5	0,105
-196	0,5	0,8603	11,2	96
-196	1,0	0,8497	11,4	25,6
-196	1,5	0,8445	12,4	10,5

Como esperado, as taxas de congelamento aumentam com a redução da temperatura e com a diminuição da espessura da fatia, refletindo o aumento do potencial e a redução da resistência à transferência de calor. Em relação aos métodos de congelamento, o método criogênico concretizou-se como um método de congelamento rápido sendo que a maior taxa obtida foi de 96 °C/min para a fatia de 0,5 cm. A maior taxa obtida pelo método lento foi de 0,214 °C/min para fatia de 0,5 cm congelada a -32 °C, o que significa dizer que a taxa de congelamento por imersão em líquido criogênico é em torno de 500 vezes maior comparada ao congelamento em freezer.

5.2. Cinética de liofilização

Nesta etapa estudou-se a influência das diferentes taxas de congelamento, obtidas através da variação da espessura das fatias e da temperatura de congelamento, sobre a cinética de liofilização. A partir dos dados experimentais foram construídas curvas de umidade em função do tempo utilizando o programa Origin versão 8.0. Os resultados são apresentados nas Figuras 14 a 17, sendo que cada figura representa uma temperatura de congelamento (-22, -27, -32 e -196 °C) e as curvas são plotadas em função da espessura das fatias de maçã. Nessas figuras a variação da umidade (X), é representada em relação à umidade inicial do produto (X_0), assumindo-se que a umidade de equilíbrio (X_{eq}) é aproximadamente igual à 0.

Os pontos experimentais foram inicialmente ajustados à solução da 2ª Lei de Fick, considerando os quatro primeiros termos da solução analítica para placas com ambas as faces expostas à transferência de massa, obtendo-se assim, a difusividade efetiva das fatias de maçã para cada condição operacional. O ajuste não linear foi feito usando o programa Origin versão 8.0 e os resultados são representados pelas linhas sólidas nas Figuras 14 a 17.

Observa-se a existência de um desvio considerável de todos os pontos experimentais em relação ao modelo teórico, sendo que o modelo subestima o valor da umidade no período inicial da secagem e, depois de certo tempo, passa a apresentar um comportamento oposto, isto é, superestima a umidade das amostras. Os cálculos da difusividade efetiva e valores dos coeficientes de determinação (R^2) para o ajuste do modelo de Fick, estão apresentados na Tabela 4.

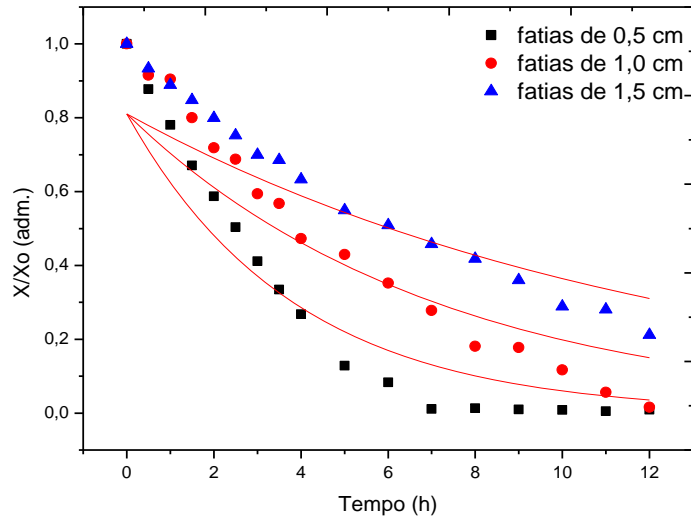


Figura . Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de -22°C e resultado da segunda Lei de Fick.

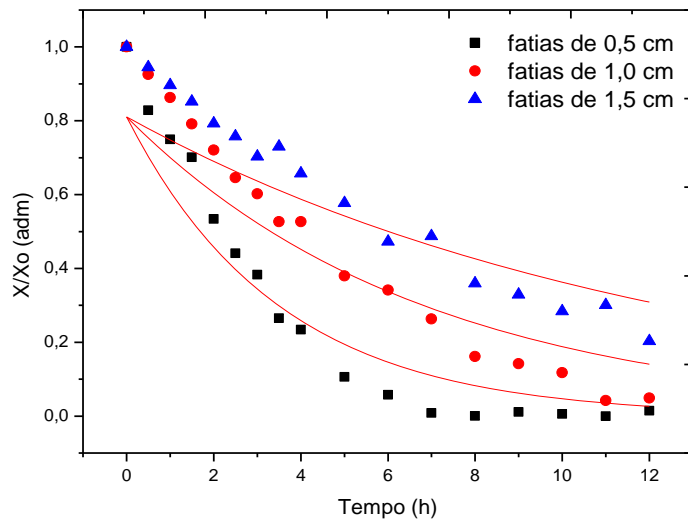


Figura . Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de -27°C e resultado do ajuste da segunda Lei de Fick.

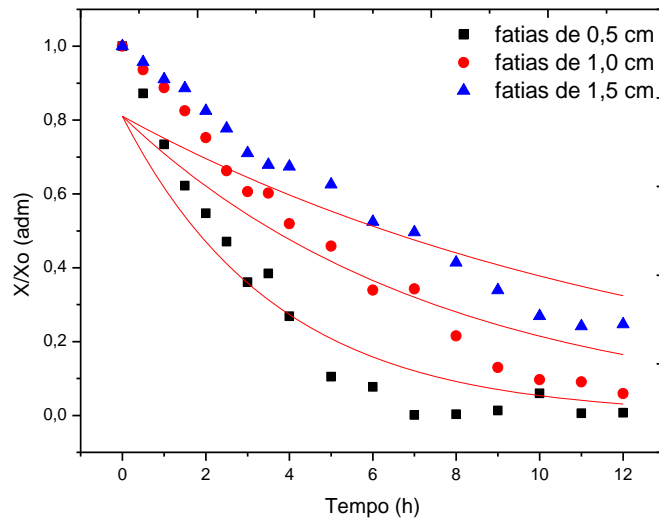


Figura . Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resultado do ajuste da segunda Lei de Fick .

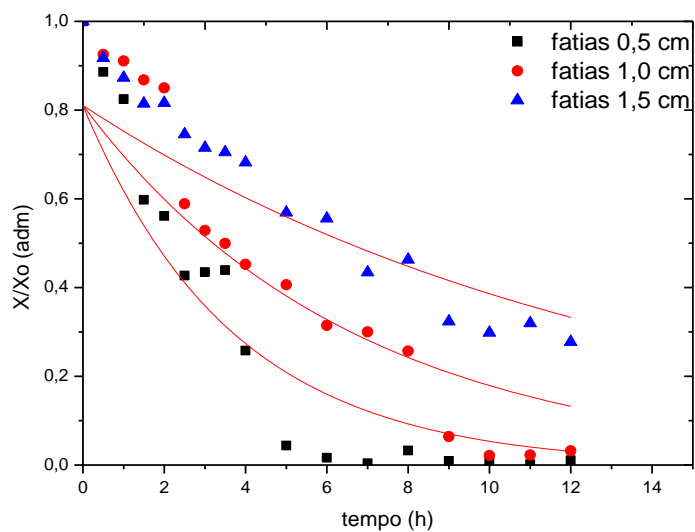


Figura . Curvas de secagem de fatias de maçã, congeladas à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resultado do ajuste da segunda Lei de Fick.

Na avaliação da qualidade do ajuste foi considerado o valor de R^2 . Diante dos valores apresentados pode-se concluir que o modelo não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, o que provavelmente se justifica pelo fato de que as hipóteses assumidas para

solução da segunda Lei de Fick não estejam sendo respeitadas no processo de liofilização. Entre as hipóteses que podem não ser verdadeiras no caso da liofilização incluem-se a difusividade constante e resistência externa a transferência de massa desprezível. Assim que começa a sublimação a interface onde ocorre a mudança de fase de gelo para vapor de água se retrai, deixando uma camada porosa desidratada que é a principal resistência à transferência de calor e à saída do vapor de água, fatores que determinam a taxa de secagem do processo.

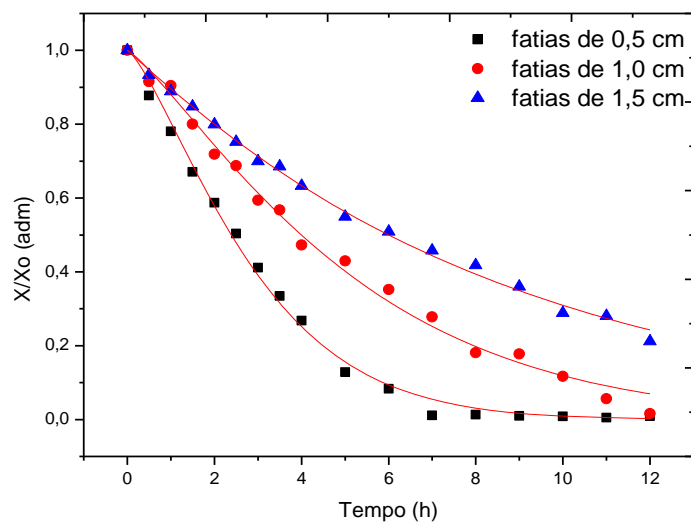
A difusividade efetiva engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água e seu valor pode ser obtido pelo ajuste do modelo aos valores experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão de seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade assim calculada varia conforme mudam as condições de secagem, ela não é intrínseca ao material e, assim, convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (OLIVEIRA; OLIVEIRA; PARK, 2006).

Pode-se concluir que no caso da liofilização a hipótese de difusividade efetiva constante ao longo da secagem, determinada pelo modelo de Fick não descreve com exatidão os dados experimentais obtidos, sendo necessário considerar os demais efeitos relacionados ao processo de migração da água.

Optou-se, num segundo momento, pelo modelo empírico de Page, que com dois parâmetros procura compensar o ajuste, levando a valores estimados mais próximos dos reais. Os ajustes ao modelo de Page foram realizados com auxílio do programa Origin versão 8.0, por regressão não linear, e são apresentados nas Figuras 18, 19, 20 e 21.

Tabela . Parâmetro do modelo de Fick, e coeficiente de determinação (R^2).

Temperatura (°C)	Espessura (cm)	Difusividade efetiva	Coeficiente de
		D_{ef} (m^2/s)	Determinação R^2
-22	0,5	$6,60 \times 10^{-7}$	0,910
-22	1,0	$1,43 \times 10^{-6}$	0,873
-22	1,5	$1,82 \times 10^{-6}$	0,848
-27	0,5	$2,0 \times 10^{-7}$	0,828
-27	1,0	$2,8 \times 10^{-6}$	0,917
-27	1,5	$3,15 \times 10^{-6}$	0,883
-32	0,5	$3,36 \times 10^{-7}$	0,864
-32	1,0	$7,73 \times 10^{-7}$	0,806
-32	1,5	$6,19 \times 10^{-6}$	0,919
-196	0,5	$6,87 \times 10^{-7}$	0,889
-196	1,0	$1,53 \times 10^{-6}$	0,839
-196	1,5	$1,69 \times 10^{-6}$	0,842

**Figura .** Curvas de secagem de fatias de maçã congeladas à temperatura de $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ajuste do Modelo de Page.

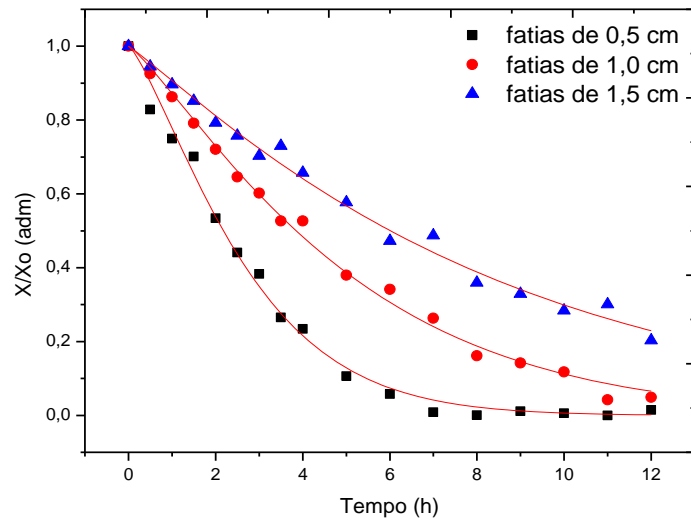


Figura . Curvas de Secagem de fatias de maçã congeladas ` temperatura de -27 °C e ajuste do Modelo de Page.

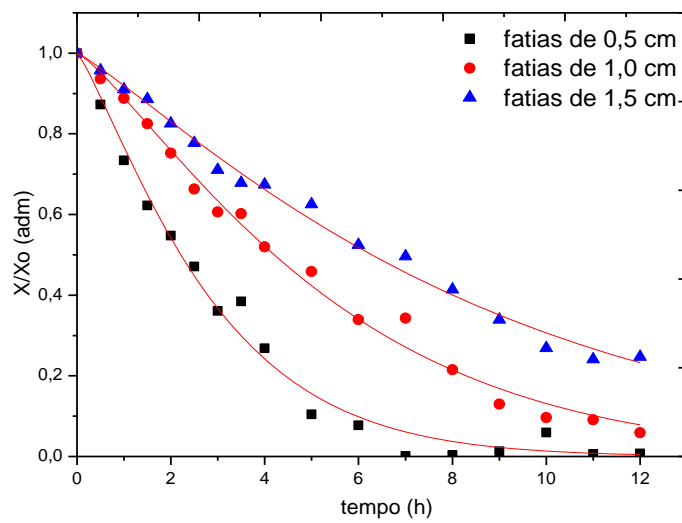


Figura . Curvas de secagem de fatias de maçã congeladas à temperatura de - 32 °C e ajuste do Modelo de Page.

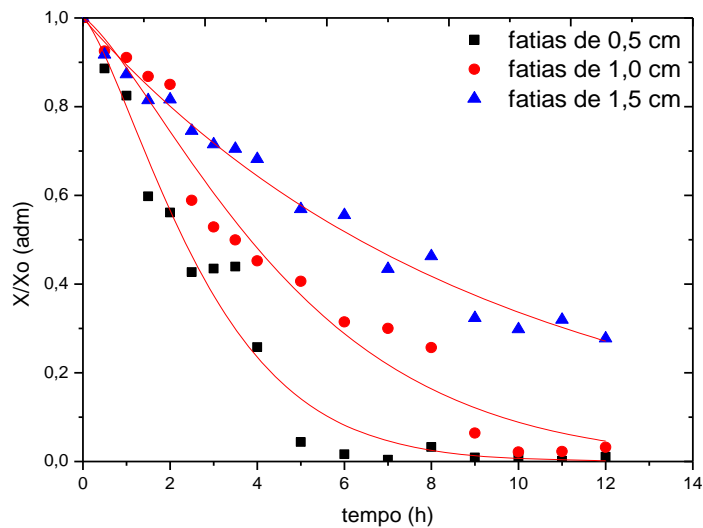


Figura . Curvas de secagem de fatias de maçã congeladas à temperatura de - 196 °C e ajuste do Modelo de Page.

Os valores dos parâmetros do modelo de Page, k_p e n , e valores do coeficiente de determinação do modelo R^2 , são apresentados na Tabela 5. Analisando as Figuras 18 a 21 pode-se notar que o modelo de Page representa melhor os dados experimentais. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) próximos de 1 também demonstram que este modelo pode ser utilizado na representação das curvas de cinética de liofilização de fatias de maçã.

A variável que tem maior influência sobre a constante de secagem do modelo de Page k_p é a espessura da fatia, como mostra a Figura 22. O maior valor de k_p obtido foi para a fatia de 0,5 cm de espessura e temperatura de - 32°C, condição que também apresentou a maior taxa de congelamento do método lento. Nas condições de operação que caracterizam o método de congelamento lento o valor da constante k_p aumenta com a redução da espessura da fatia, apresentando uma dependência inversa. Para esta condição de processamento a variável espessura tem efeito relevante sobre a constante de secagem. No entanto, no congelamento rápido o valor da constante é maior para a maior espessura (1,5 cm) comportando-se de

maneira contrária, o que significa dizer que a taxa de congelamento tem influência direta na constante do modelo.

Tabela . Parâmetros do modelo de Page e coeficiente de determinação (R^2).

Temperatura (°C)	Espessura (cm)	k_p (h^{-n})	n	R^2
-22	0,5	0,216	1,334	0,99
-22	1,0	0,127	1,223	0,99
-22	1,5	0,109	1,031	0,99
-27	0,5	0,250	1,306	0,99
-27	1,0	0,136	1,205	0,99
-27	1,5	0,097	1,091	0,98
-32	0,5	0,264	1,211	0,98
-32	1,0	0,116	1,239	0,99
-32	1,5	0,083	1,150	0,99
-196	0,5	0,119	1,308	0,97
-196	1,0	0,112	0,999	0,98
-196	1,5	0,223	1,347	0,97

Bakal (2012) ajustou o modelo de Page aos dados experimentais da cinética de secagem de batatas utilizando leite fluidizado. Foram utilizadas três temperaturas de secagem e duas formas geométricas, cúbica e cilíndrica. O ajuste do modelo de Page aos dados experimentais apresentou um aumento do valor da constante do modelo k_p , conforme o aumento da temperatura de secagem, levando à conclusão de que a variável temperatura exerceu um efeito mais pronunciado no parâmetro do modelo do que a forma geométrica.

O valor do parâmetro n do modelo de Page também é afetado principalmente pela espessura das fatias como mostra a Figura 23. A variável n se comporta como a variável k_p , isto é, para as condições de congelamento lento apresenta relação inversa em relação à espessura

da fatia. Portanto a espessura da fatia tem efeito significativo sobre os dois parâmetros do modelo (k_p e n).

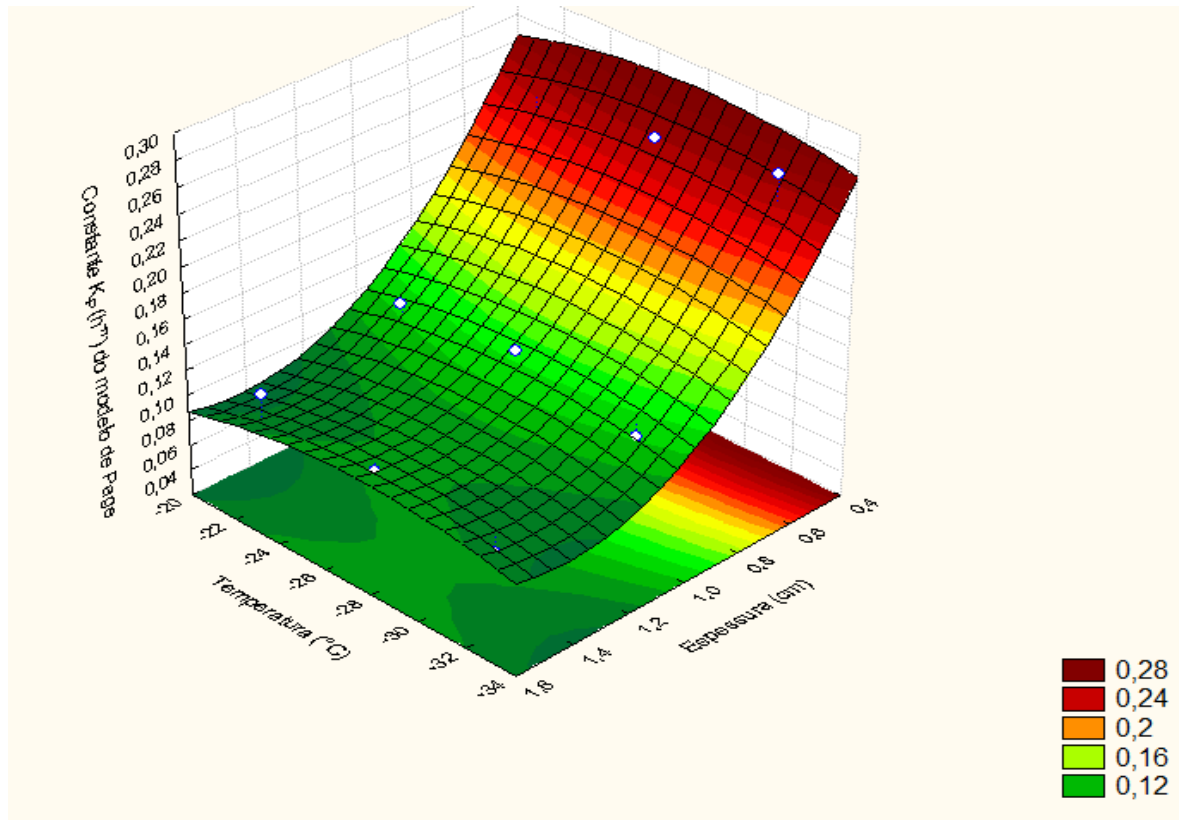


Figura . Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre a constante k_p do modelo de Page.

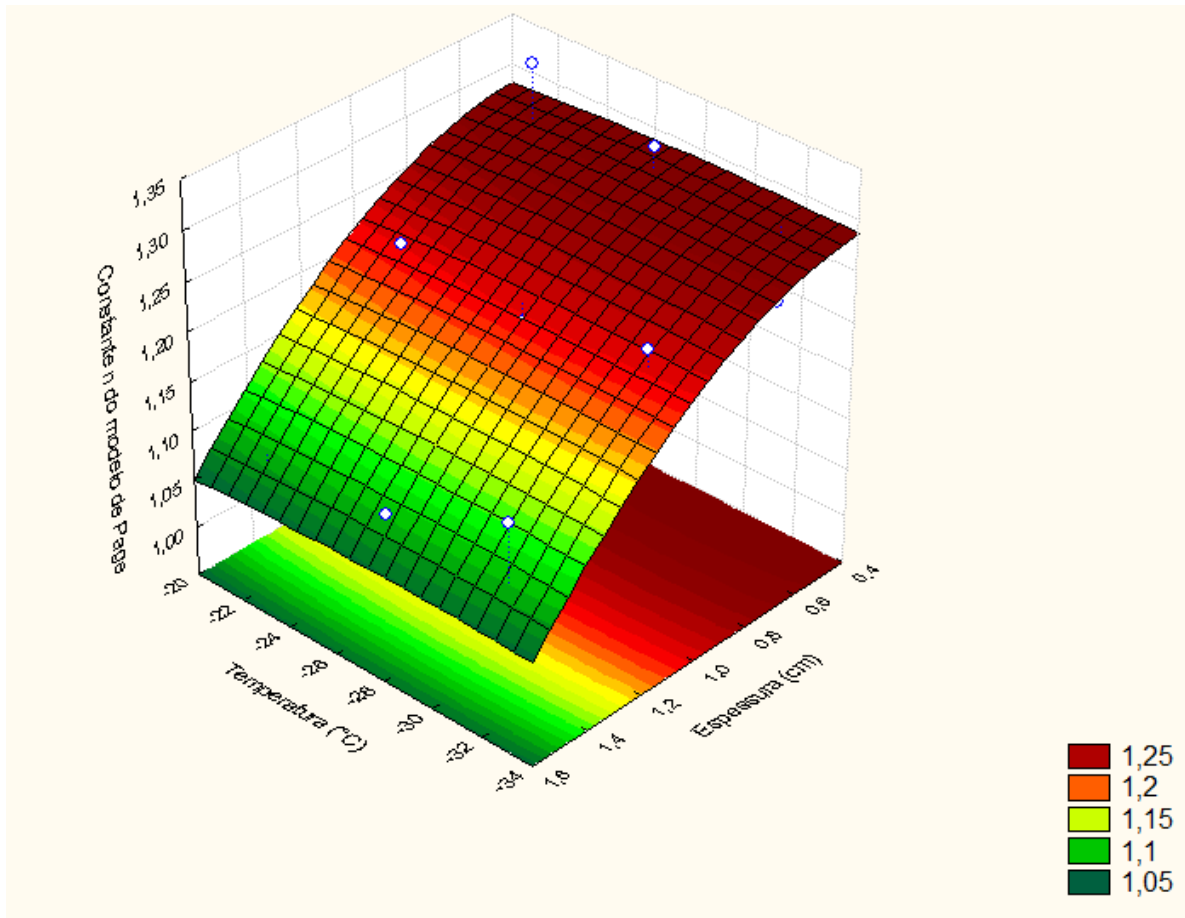


Figura . Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre a constante n do modelo de Page.

São apresentados na Tabela 6 os dados de umidade inicial e final para cada condição de operação distinta. Esses resultados permitem correlacionar a influência da taxa de congelamento sobre a cinética de secagem. Os dados demonstram que quanto maior a taxa de congelamento menor o teor de umidade final da amostra.

Tabela . Dados de umidade inicial e final para cada condição de operação.

Temperatura (°C)	Espessura (cm)	Taxa de congelamento (°C/min.)	Umidade inicial (b.u) (%)	Umidade final (b.u) (%)
-22	0,5	0,157	86,25	0,55
-22	1,0	0,125	86,69	3,25
-22	1,5	0,040	85,76	17,88
-27	0,5	0,189	84,51	0,79
-27	1,0	0,135	84,79	2,10
-27	1,5	0,095	85,56	16,52
-32	0,5	0,214	84,75	0,48
-32	1,0	0,190	85,46	4,08
-32	1,5	0,105	84,78	18,27
-196	0,5	96	86,03	0,73
-196	1,0	25,6	84,97	2,78
-196	1,5	10,5	84,45	20,05

Ceballos, Giraldo e Orrego (2012), estudaram a influência de diferentes taxas de congelamento sobre os parâmetros de qualidade de polpa de graviola seca e obtiveram resultados contrários aos encontrados neste trabalho. Em um período de 6 h de liofilização, amostras congeladas a taxas maiores apresentaram maiores teores de umidade final. Ainda segundo esses autores, em um tempo constante de secagem com menores cristais de gelo e, portanto, diâmetro médio de poro reduzido na camada externa seca, ocorreu a sublimação mais lenta e conseqüentemente maior teor de umidade final.

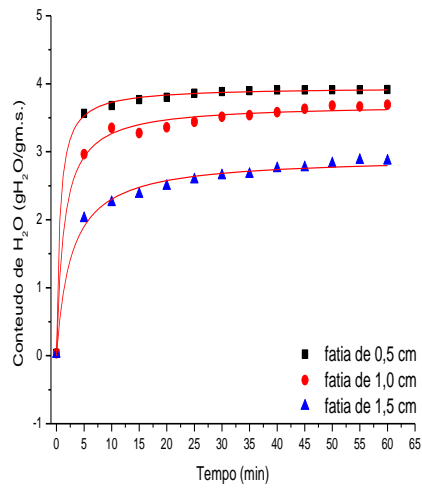
No entanto, os menores índices de umidade final para as maiores taxas de congelamento podem ser explicados pela redução da espessura da fatia. Com a redução da espessura, o vapor sublimado percorrerá uma distância menor entre a frente de sublimação e a superfície da fatia, impondo uma resistência menor à transferência de massa. Por isso, as fatias de menor espessura, as quais apresentam maiores taxas de congelamento, apresentam menores teores de umidade final

5.3. Cinética de Reidratação

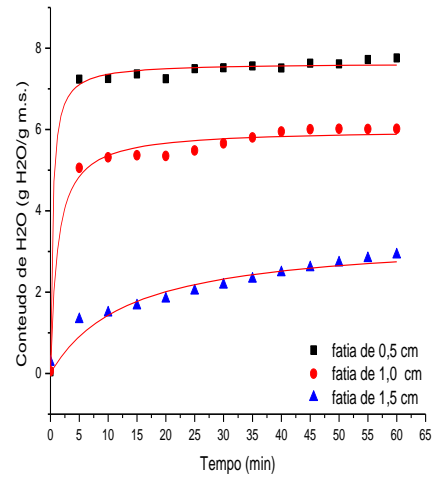
O estudo da cinética de reidratação das fatias de maçã processadas em diferentes condições possibilitou a construção de curvas de umidade em base seca em função do tempo de reidratação, que foram plotadas em programa Origin versão 8.0 e são apresentadas na Figura 24. O objetivo foi avaliar a influência da taxa de congelamento sobre a capacidade de reidratação das fatias liofilizadas e comparar a capacidade de reidratação dessas fatias com fatias de mesma espessura secas em secador a ar quente.

A Figura 24 apresenta as curvas de reidratação de fatias liofilizadas, sendo que cada gráfico refere-se a uma temperatura de congelamento e cada curva apresenta uma espessura de fatia. As linhas em vermelho representam o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Peleg (equação 10) que é explicado no item 5.3.1..

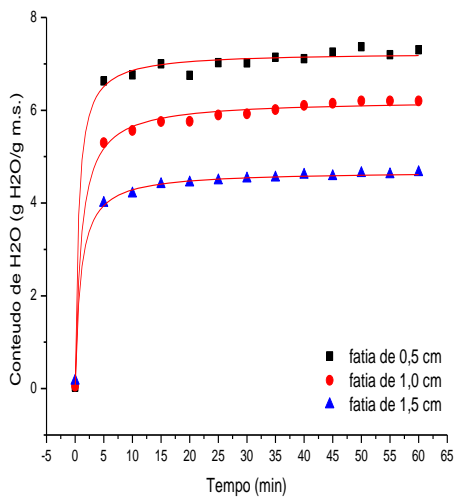
O gráfico mostra que a capacidade de reidratação e o tempo requerido pela reidratação são afetados pela temperatura de congelamento e pela espessura da fatia. As amostras de 0,5 cm apresentaram maiores relações de reidratação, para todas as condições de congelamento, e são seguidas pela espessura de 1,0 e 1,5 cm, com exceção da condição de congelamento rápido na qual a amostra de 1,5 cm teve maior capacidade de reidratação que a fatia de 1,0 cm. O tempo necessário para atingir o equilíbrio, evidenciado pela constância da massa da fatia, é de cerca de 35 minutos nas condições de congelamento lento, enquanto que para as amostras congeladas com nitrogênio líquido esse equilíbrio é mais tardio, ocorrendo após um período maior que 60 minutos, como evidenciado pela espessura de 0,5 cm.



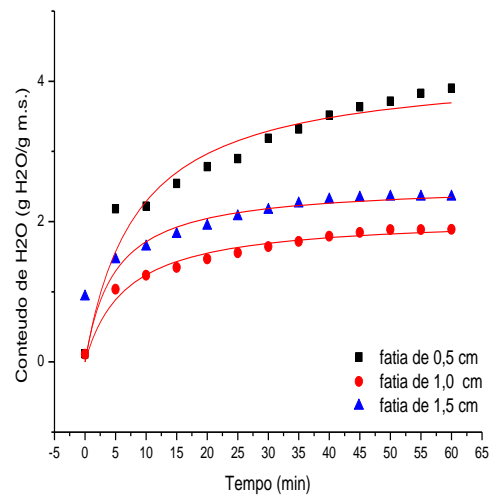
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura . Curvas de reidratação de fatias de maçã submetidas a diferentes condições de operação. (a) temperatura de congelamento $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) temperatura de congelamento $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) temperatura de congelamento $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) temperatura de congelamento $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os índices de reidratação das amostras foram determinados através da equação 8 e são apresentados na Tabela 7. Para as temperaturas que caracterizam o congelamento lento, os índices de reidratação aumentaram com o aumento da taxa de congelamento, porém quando comparadas com o método de congelamento rápido, onde as taxas de congelamento são maiores, nota-se que taxas de congelamento menores apresentam maiores índices de reidratação. Dois exemplos são as amostras congeladas com taxas de 0,189 (fatias de 0,5 cm congeladas a -32 °C) e 0,214 °C/min (fatias de 0,5 cm congeladas a -32 °C) que apresentaram maiores índices de reidratação que fatias congeladas a taxa de 96 °C/min (fatias de 0,5 cm congeladas a -196 °C).

Tabela 7. Índice de reidratação, parâmetros do modelo de Peleg e coeficiente de determinação do ajuste para cada condição de congelamento.

Temperatura (°C)	Espessura (cm)	Taxa de congelamento (°C/min.)	Índice de Reidratação (adm.)	k ₁ (min g m. s./g água)	k ₂ (g m.s./g água)	R ²
-22	0,5	0,157	4,755	0,151	0,253	0,99
-22	1,0	0,125	4,537	0,358	0,270	0,99
-22	1,5	0,040	3,769	0,920	0,342	0,99
-27	0,5	0,189	8,447	0,048	0,130	0,99
-27	1,0	0,135	6,629	0,198	0,166	0,98
-27	1,5	0,095	3,059	4,015	0,296	0,93
-32	0,5	0,214	8,065	0,078	0,137	0,99
-32	1,0	0,190	6,860	0,162	0,160	0,99
-32	1,5	0,105	3,990	0,200	0,213	0,99
-196	0,5	96	5,122	1,901	0,238	0,55
-196	1,0	25,6	2,600	3,226	0,483	0,94
-196	1,5	10,5	1,560	1,890	0,394	0,97

Segundo Farkas e Singh (1991), a porosidade é o fator primário no potencial de reidratação, enquanto que a área superficial e distribuição de tamanho dos poros são menos

importantes. Portanto, apesar da alta taxa de congelamento produzir uma rede uniforme de pequenos cristais de gelo que degradam menos as células que compõem esses alimentos, essa morfologia dificulta a reabsorção de água devido à formação de pequenos e tortuosos canais de absorção de água. A Figura 25 mostra que, para as condições de congelamento lento, tanto a espessura da fatia quanto a temperatura de congelamento afetam o índice de reidratação, havendo uma interação entre os dois fatores, isto é, quanto menor a espessura e quanto menor a temperatura de congelamento, maior o índice de reidratação das fatias.

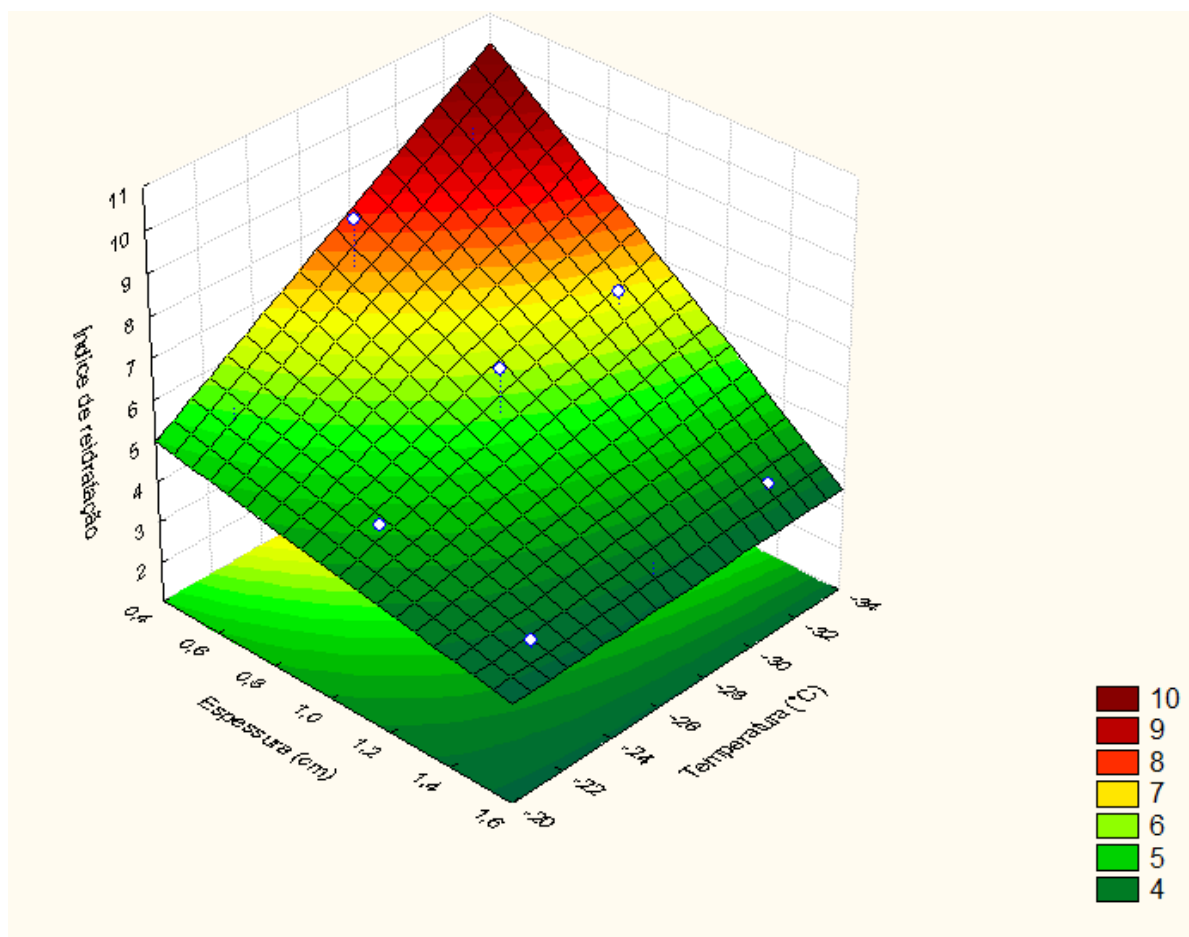


Figura . Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre o índice de reidratação.

5.3.1. Ajuste ao modelo empírico de Peleg

Com o intuito de descrever matematicamente e entender a influência das variáveis do processo na cinética de reidratação das fatias de maçã liofilizadas, o modelo de Peleg (1988) foi ajustado às curvas de umidade versus tempo. O modelo de Peleg é um modelo empírico não exponencial e amplamente utilizado para descrever os processos de hidratação de grãos e legumes e reidratação de produtos desidratados. Hizaji, Maghsoudlou e Jafari (2010) aplicaram o modelo de Peleg para estudar o efeito da temperatura da água e do tempo de estocagem na cinética de reidratação de cubos de batata. Fracasso (2011) utilizou o mesmo modelo para descrever o processo de hidratação de soja convencional e transgênica. Sanquetta (2012) descreveu os dados de reidratação de champignons submetidos à desidratação osmótica e secagem convectiva. O modelo de Peleg (1988) é descrito pela equação abaixo:

$$\text{—} \quad (10)$$

onde k_1 é um parâmetro cinético (min. g matéria seca/g H₂O) e k_2 (g matéria seca/g H₂O) é um parâmetro característico de cada produto e relacionado ao conteúdo de umidade no equilíbrio. Na Figura 24 curvas sólidas indicam o ajuste de Peleg (1988) às curvas de reidratação, as quais puderam ser representadas de forma satisfatória considerando-se o valor de R² apresentado na Tabela 7.

Os valores de k_1 e k_2 obtidos para as temperaturas que caracterizam o congelamento lento aumentam conforme diminui a taxa de congelamento, além de existir uma relação entre os valores das variáveis do modelo, k_1 e k_2 , com a espessura das fatias: quanto maior a espessura da fatia, maior o valor de k_1 e k_2 . Considerando as definições dos parâmetros k_1 parâmetro cinético e k_2 relacionado ao conteúdo de umidade no equilíbrio, o perfil de comportamento das variáveis k_1 e k_2 descreve a habilidade de reidratação quando formados grandes poros na

estrutura do alimento e teores de umidade de equilíbrio crescente conforme o aumento da espessura da fatia.

No congelamento com líquido criogênico (N_2) os valores das constantes do modelo são maiores para a espessura de 1,0 cm, fatia que apresenta taxa de congelamento intermediária 25,6 °C/min para esta condição. A aplicação da maior taxa de congelamento (96°C/min) produz pequenos cristais de gelo em uma rede tridimensional que, quando sublimado, resulta em uma estrutura tortuosa que dificulta a absorção de água, além de representar a fatia de menor espessura, a qual atinge a umidade de equilíbrio com menores quantidades de água absorvida.

5.3.2. Capacidade de reidratação de fatias secas em secador a ar quente comparada às fatias liofilizadas

Os dados de reidratação de fatias de 1,0 cm liofilizadas nas diferentes condições de congelamento, bem como de fatias de mesma espessura secas em secador à ar quente, são apresentados na Figura 26.

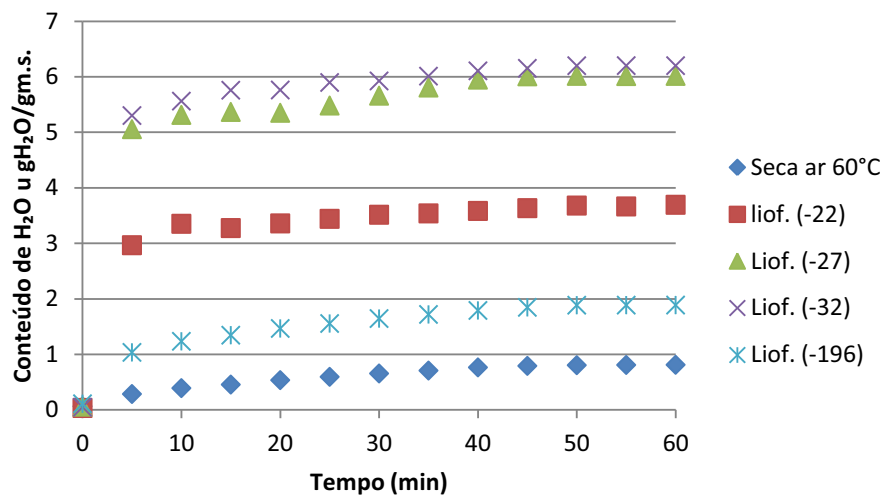


Figura . Curvas de reidratação para fatias de 1,0 cm submetidas a diferentes condições de liofilização e secagem a ar quente.

A capacidade de reidratação da fatia seca por secador a ar quente (60 °C e velocidade de 1,22 m/s) foi visivelmente menor que todas as outras condições de desidratação por liofilização. A baixa capacidade de amostras desidratadas pela aplicação de calor de se religar à água é reforçada pelo baixo índice de reidratação que foi de 1,70. A fatia seca em secador convencional apresentou o menor índice comparado às fatias de mesma espessura liofilizadas. O resultado representa a degradação da estrutura das células que compõem o produto devido à remoção da água através da vaporização.

Os dados obtidos neste estudo apresentam resultados em acordo com os encontrados por Agyropoulos, Heindl, Muller (2011), que compararam as características de reidratação de cogumelos submetidos a liofilização, secagem a ar e ar combinado com micro-ondas à vácuo. As amostras liofilizadas apresentaram os maiores índices de reidratação, assim como o presente trabalho.

5.4. Textura

Os parâmetros de textura obtidos pela análise do perfil de textura (TPA) para as amostras congeladas em diferentes condições e liofilizadas foram tratados com o uso do software Statistica e avaliados com base na análise de variância (ANOVA) em nível de 95% de confiança. Nas Figuras 27 a 31, cada figura apresenta a superfície de resposta para um parâmetro de textura graficado em função da espessura da fatia e da temperatura de congelamento.

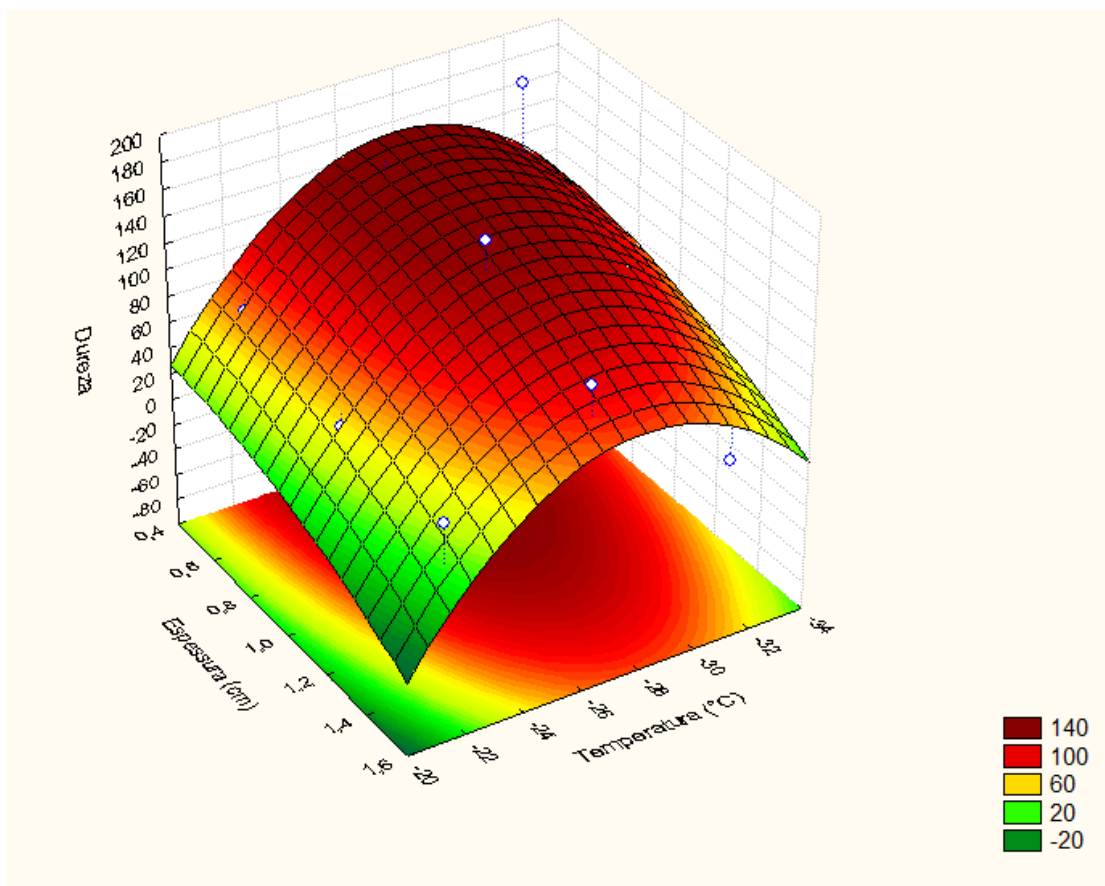


Figura . Dureza de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.

A dureza (Figura 27) é um importante parâmetro utilizado para investigar casos de endurecimento nos frutos secos. Quanto mais macia a fruta seca, maior sua qualidade. A análise de variância revelou que não houve diferença significativa para o parâmetro quando variada a espessura e temperatura durante o processo de liofilização, portanto as variáveis não foram significativas ($p > 0.05$) na descrição deste parâmetro.

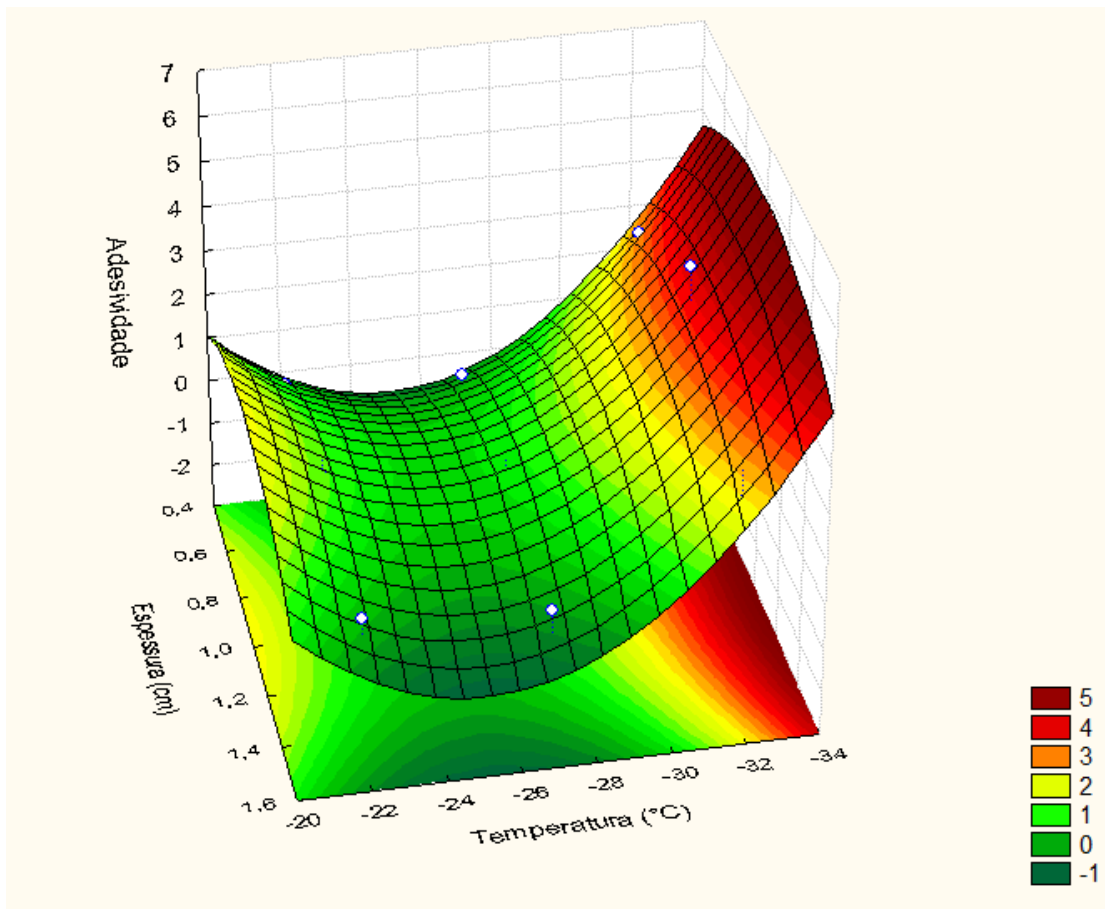


Figura . Adesividade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.

A adesividade, definida como trabalho necessário para que a amostra se solte do material que está em contato durante a compressão, foi influenciada significativamente ($p \leq 0,05$) pela variação da espessura da fatia durante o processo de liofilização (Figura 28). Os

maiores valores de adesividade foram encontrados em fatias de 1,0 cm de espessura. No entanto, a variação de temperatura não influenciou a descrição deste parâmetro de textura.

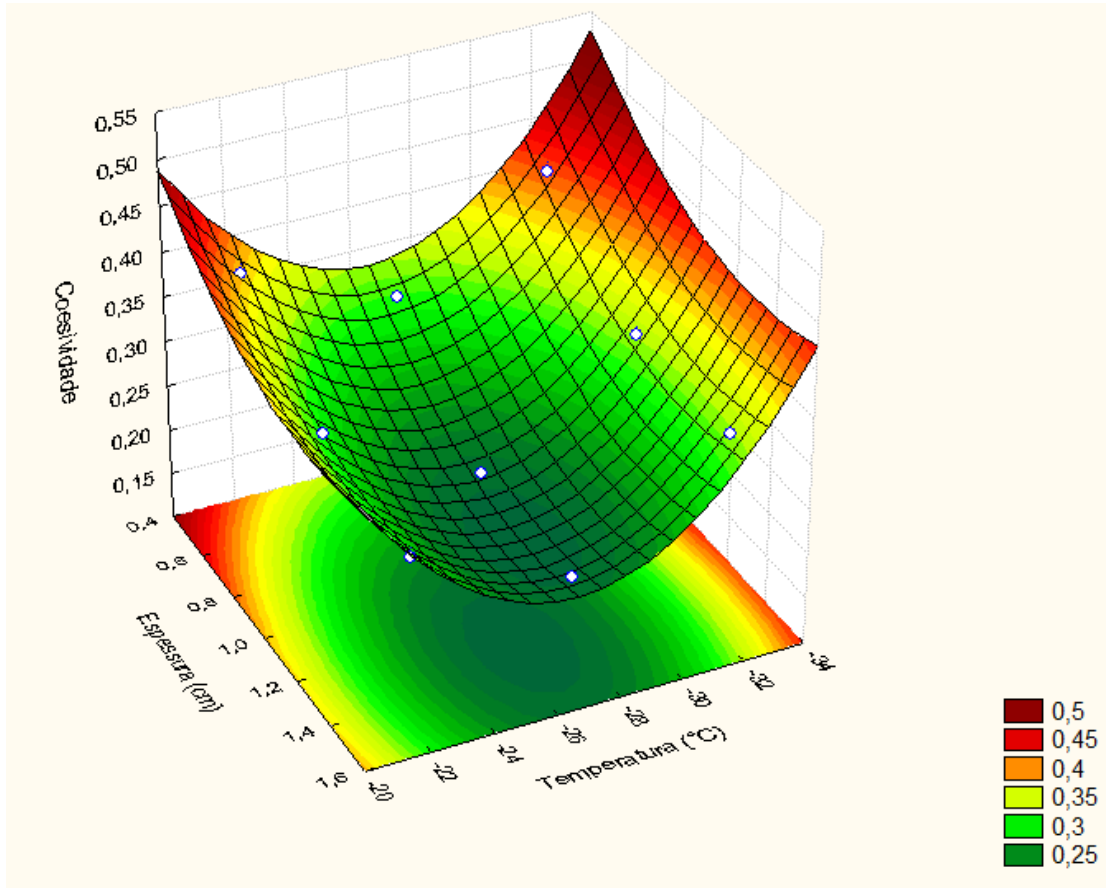


Figura . Coesividade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.

Definida como a razão entre as áreas 1 e 2 (formadas pela curva de força versus deformação na primeira e segunda compressão, respectivamente), a coesividade representa a força das ligações internas; a máxima razão obtida demonstra a capacidade do alimento de manter a sua forma original após uma compressão. As duas variáveis do processo, temperatura e espessura, apresentaram efeito significativo ($p \leq 0,05$) no parâmetro coesividade (Figura 29). O gráfico demonstra que a coesividade é maior para a espessura de 0,5 cm congeladas nas temperaturas de -22 e -32° C. O resultado obtido para este parâmetro indica que amostras de

0,5 cm de espessura congeladas a temperatura de -22 e -32 °C tem a capacidade de manter a sua forma inicial, o que pode estar relacionado às altas taxas de congelamento que proporcionam pouco ou quase nenhum rompimento das células. Isso contribui para a manutenção da estrutura da fatia, a qual retém a força das ligações estruturais e torna-se capaz de retomar a sua forma original.

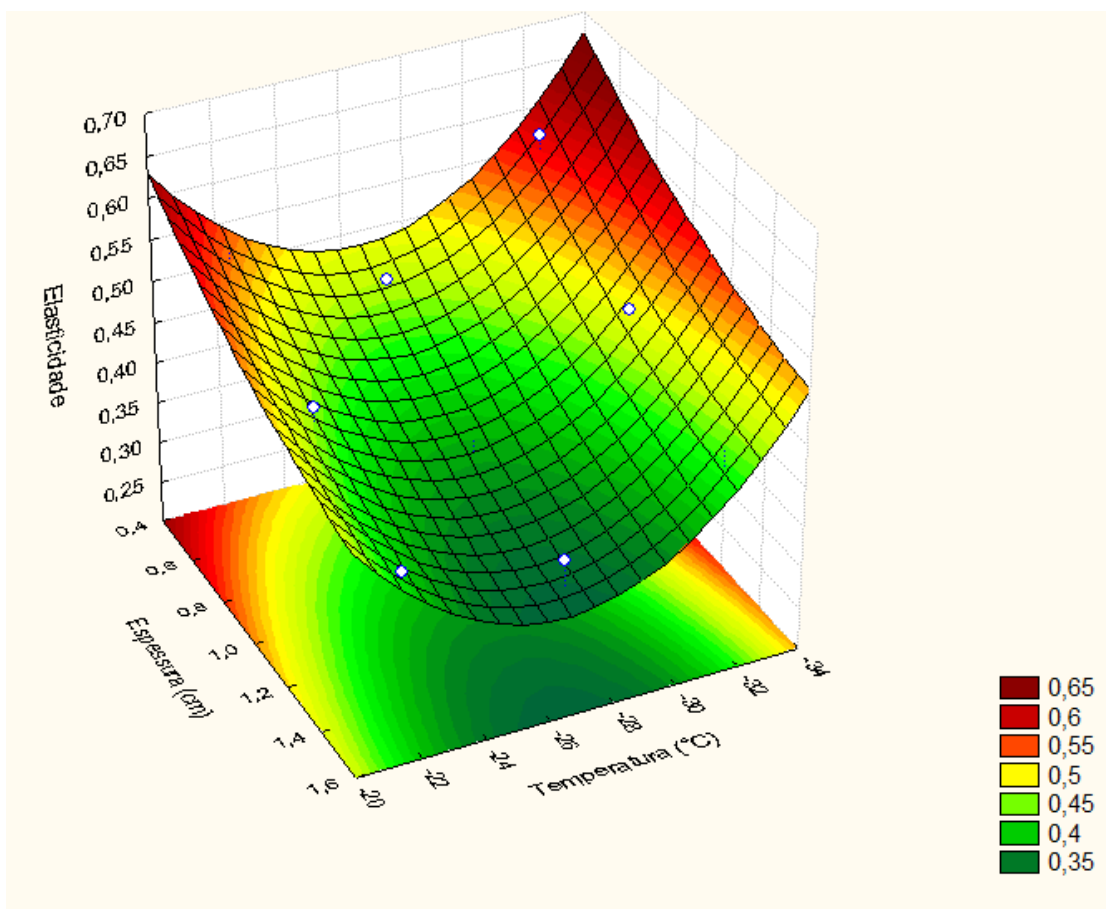


Figura . Elasticidade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.

As variáveis do processo (temperatura e espessura) também apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) na elasticidade (Figura 30). Relacionada a capacidade do alimento de retomar a sua forma original, a elasticidade é maior para espessura menor (0,5 cm) e

temperaturas de -22 e -32 °C, assim como na coesividade. Ambas propriedades, coesividade e elasticidade, estão relacionadas à força das ligações internas: a primeira refere-se à capacidade de manter a forma durante a compressão, enquanto a outra se relaciona à capacidade de retomar o seu estado original após a compressão. Por isso as condições de operação que apresentam maiores valores para a coesividade, não por acaso, apresentam também maiores valores para elasticidade, pois para essas condições de congelamento a estrutura do alimento se mantém devido às maiores taxas de congelamento.

A mastigabilidade (Figura 31) é o produto entre dureza, coesividade e elasticidade, representando o trabalho necessário para desintegrar o alimento até o estado de ser deglutido. A análise de variância (95% de confiabilidade) permitiu concluir que as variáveis do processo não apresentaram efeitos significativos neste parâmetro.

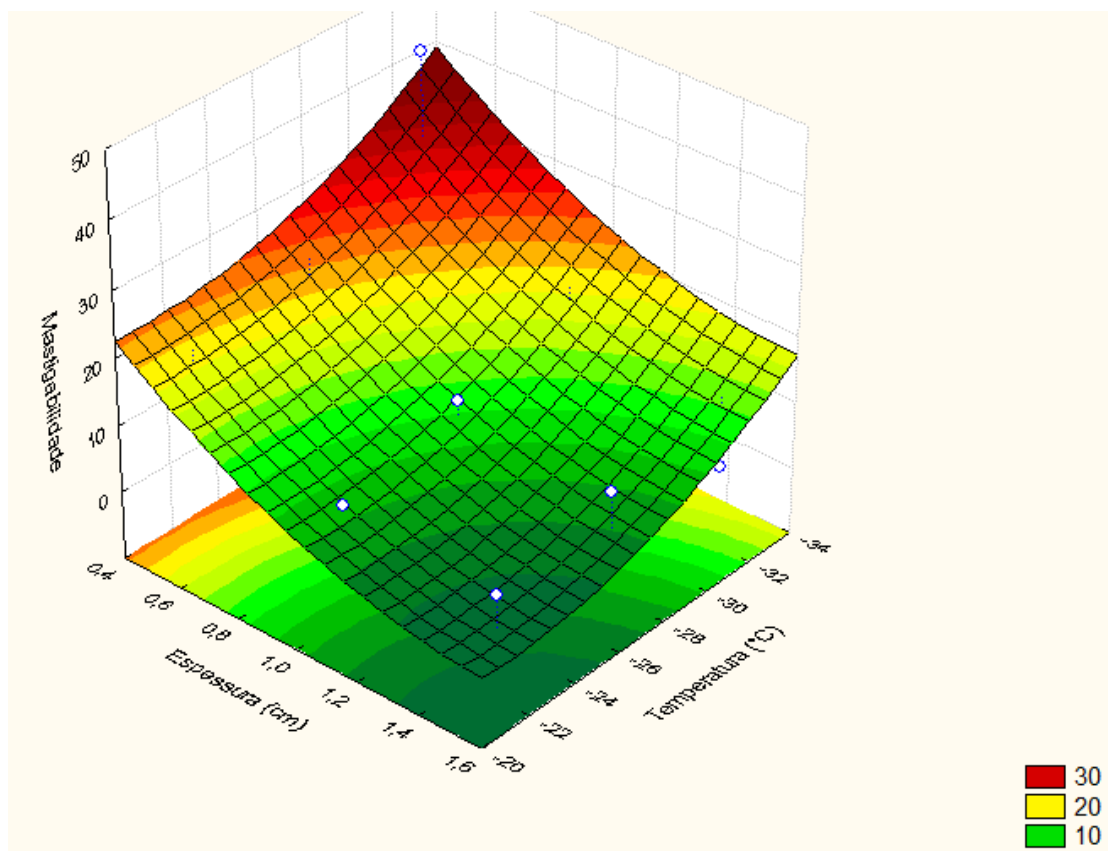


Figura . Mastigabilidade de fatias liofilizadas, em função da temperatura de congelamento e espessura da fatia.

As propriedades relacionadas à textura que foram influenciadas pelas variáveis de processo são apresentadas na Tabela 8.

Tabela . Valores das propriedades de textura para diferentes condições de congelamento.

Temperatura (° C)	Espessura (cm)	Coesividade	Elasticidade	Adesividade
-22	0,5	0,38	0,51	0,21
-22	1,0	0,31	0,47	0,79
-22	1,5	0,29	0,40	0,33
-27	0,5	0,31	0,46	0
-27	1,0	0,22	0,35	0
-27	1,5	0,22	0,36	0,02
-32	0,5	0,41	0,59	2,83
-32	1,0	0,33	0,49	4,54
-32	1,5	0,33	0,40	1,63

Os resultados de TPA para amostras congeladas em nitrogênio líquido são apresentados na Tabela 9. As propriedades de textura foram avaliadas pelo teste de Tukey que determinou a variância dos parâmetros de textura com a variação da espessura da fatia. O teste de Tukey foi aplicado aos dados através do programa Matlab 15.

Tabela . Parâmetros de textura para amostras congeladas com nitrogênio líquido.

Espessura (cm)	Dureza	Adesividade	Coesividade	Elasticidade	Mastigabilidade
0,5	13,396 ^a	-0,083 ^a	0,655 ^a	0,763 ^a	6,664 ^a
1,0	8,307 ^a	-0,148 ^{ab}	0,568 ^b	0,714 ^a	3,309 ^b
1,5	12,724 ^a	-0,255 ^b	0,448 ^c	0,597 ^b	3,439 ^b

Valores na mesma coluna que não apresentam o mesmo sobrescrito são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

A dureza não apresentou diferença significativa em relação às diferentes espessuras, sendo praticamente a mesma para as três condições.

Com relação ao parâmetro adesividade foi observado que as espessuras de 0,5 e 1,5 cm apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$), porém a amostra de 1,0 cm não apresenta diferença significativa entre elas, de modo que se pode concluir que a adesividade foi maior para a maior espessura.

O parâmetro coesividade foi diferente para as três espessuras, todas apresentaram diferença significativa entre si, sendo que a fatia de 0,5 cm foi a que apresentou maior coesividade. Esse resultado pode estar relacionado à pouca degradação na estrutura do alimento quando submetido ao congelamento rápido. Como já apresentado, a espessura de 0,5 cm apresentou taxa de congelamento mais alto entre as fatias congeladas pelo mesmo método; essa elevada taxa de congelamento forma menores cristais de gelo que degradam menos a estrutura do alimento e, por sua vez, promove a manutenção da forma do produto quando submetido a compressão.

A elasticidade foi a mesma para as espessuras de 0,5 e 1,0, mas com relação à espessura de 1,5 houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) no valor do parâmetro. A menor elasticidade obtida pela fatia de 1,5 cm de espessura refere-se a uma maior degradação das ligações internas da estrutura da fatia. Segundo Fellows (2006) uma taxa de congelamento muito alta pode causar estresse em alguns alimentos, podendo resultar no rompimento ou rachadura dos tecidos.

A mastigabilidade foi igual para as espessuras de 1,0 e 1,5 cm, mas ambas apresentaram diferença significativa em relação à espessura de 0,5 cm, na qual a mastigabilidade foi maior. A mastigabilidade é o produto entre dureza, coesividade e elasticidade e para todos esses parâmetros a espessura de 0,5 cm apresentou os maiores

valores. O maior valor de dureza para a espessura de 0,5 cm está relacionada à baixa umidade final atingida, que torna o alimento mais duro. A elasticidade e a coesividade foram maiores para a fatia de 0,5 cm devido às altas taxas de congelamento que promoveram uma maior retenção da estrutura interna do produto, mantendo assim as forças de ligações internas. Desta forma a mastigabilidade também foi a maior obtida.

5.4.1. Textura de fatias secas comparadas com fatias liofilizadas

As propriedades de textura obtidas para fatias secas em secador convencional a ar quente (60°C, 1,22 m/s) foram comparadas aos resultados de textura de maçãs liofilizadas em condições diferentes, porém todas de 1,0 cm de espessura. Os resultados são apresentados na Tabela 10. Os dados foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey (95 % de confiança) utilizando o programa Matlab 15.

Tabela . Parâmetros de textura de fatias de 1 cm liofilizadas e secas a ar quente.

Processo	Dureza	Ades.	Coes.	Elastic.	Mastigab.
Ar (60° C)	26,70 ^{cd}	0 ^a	0,687 ^a	0,832 ^a	15,397 ^a
Liof. (-22 °C)	46,24 ^c	0,795 ^a	0,307 ^{cd}	0,468 ^c	6,743 ^b
Liof.(-27 °C)	166,47 ^a	0 ^a	0,217 ^d	0,350 ^d	12,582 ^a
Liof. (-32 °C)	95,81 ^b	4,545 ^b	0,334 ^c	0,497 ^c	15,768 ^a
Liof. (-196 °C)	8,31 ^d	0,149 ^a	0,568 ^b	0,714 ^b	3,309 ^b

Valores na mesma coluna que não apresentam o mesmo subscrito são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

A análise estatística dos dados avaliou se houve influência dos diferentes métodos de desidratação nos parâmetro de textura. O parâmetro dureza apresentou diferença significativa para cada operação de secagem utilizada. A dureza foi maior para amostra liofilizada,

congelada à -27 °C. O resultado apresentado está relacionado ao teor de umidade final da amostra, pois dentre as amostras analisadas foi a que apresentou menor umidade final.

O parâmetro adesividade apresentou diferença significativa apenas para a fatia liofilizada, congelada a -32 °C, que apresentou maior valor para o parâmetro compara as demais condições de liofilização e secagem a ar quente.

A coesividade foi influenciada por alguns processos de desidratação utilizados. Fatias liofilizadas congeladas à -22 °C e -27 °C não apresentaram diferença significativa em seus valores para este parâmetro. O mesmo ocorreu para fatias congeladas à -32 °C e -22 °C onde a coesividade não apresentou diferença significativa. A maior coesividade ocorreu para a fatia seca em ar quente. Com relação à elasticidade, a fatia seca a ar quente também apresentou maior valor, fatias liofilizadas congeladas a -22 °C e -32 °C não apresentaram diferença significativa em seus valores para esta propriedade, no entanto as demais condições de operação foram distintas apresentando efeito significativo sobre este parâmetro de textura. Os resultados de coesividade e elasticidade foram contraditórios ao interpretado até agora. Baseado na definição dos parâmetros que está fundamentado na força das ligações internas, a secagem a ar quente deveria apresentar menores valores para os parâmetros já que a aplicação de calor degrada a estrutura das células devido a migração de água. Esse comportamento talvez possa ser atribuído à formação de uma crosta na superfície da amostra, que estaria interferindo na análise da textura, ao mesmo tempo em que impede a saída da umidade interna. A umidade média final para as amostras desidratadas por liofilização para fatias de 1,0 cm de espessura foi de 0,04 g H₂O/ m.u. enquanto que para as amostras secas em secador à ar quente essa umidade final foi de 0,06 g H₂O/ m.u., as propriedades de textura estão relacionadas ao teor de umidade final de um produto desidratado e pode ser a justificativa para este comportamento.

A mastigabilidade não apresentou efeito significativo para dois grupos de condições de operação diferentes. Amostras secas a ar quente e liofilizadas com temperaturas de

congelamento de $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ não apresentaram efeito significativo entre si. Fatias liofilizadas a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ também não apresentaram efeito significativo entre si para o parâmetro de mastigabilidade. No entanto, comparados os dois grupos, nota-se um efeito significativo no parâmetro de mastigabilidade, que foi maior para as condições de secagem a ar quente e amostras liofilizadas congeladas a $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.5. Determinação de Cor

As coordenadas CIELAB, a^* , b^* e L^* , das fatias liofilizadas em condições diferentes de temperatura de congelamento e espessura da fatia são apresentadas na Figura 32. Os dados foram avaliados estatisticamente pela ANOVA (95% de confiança) utilizando o programa Statistica.

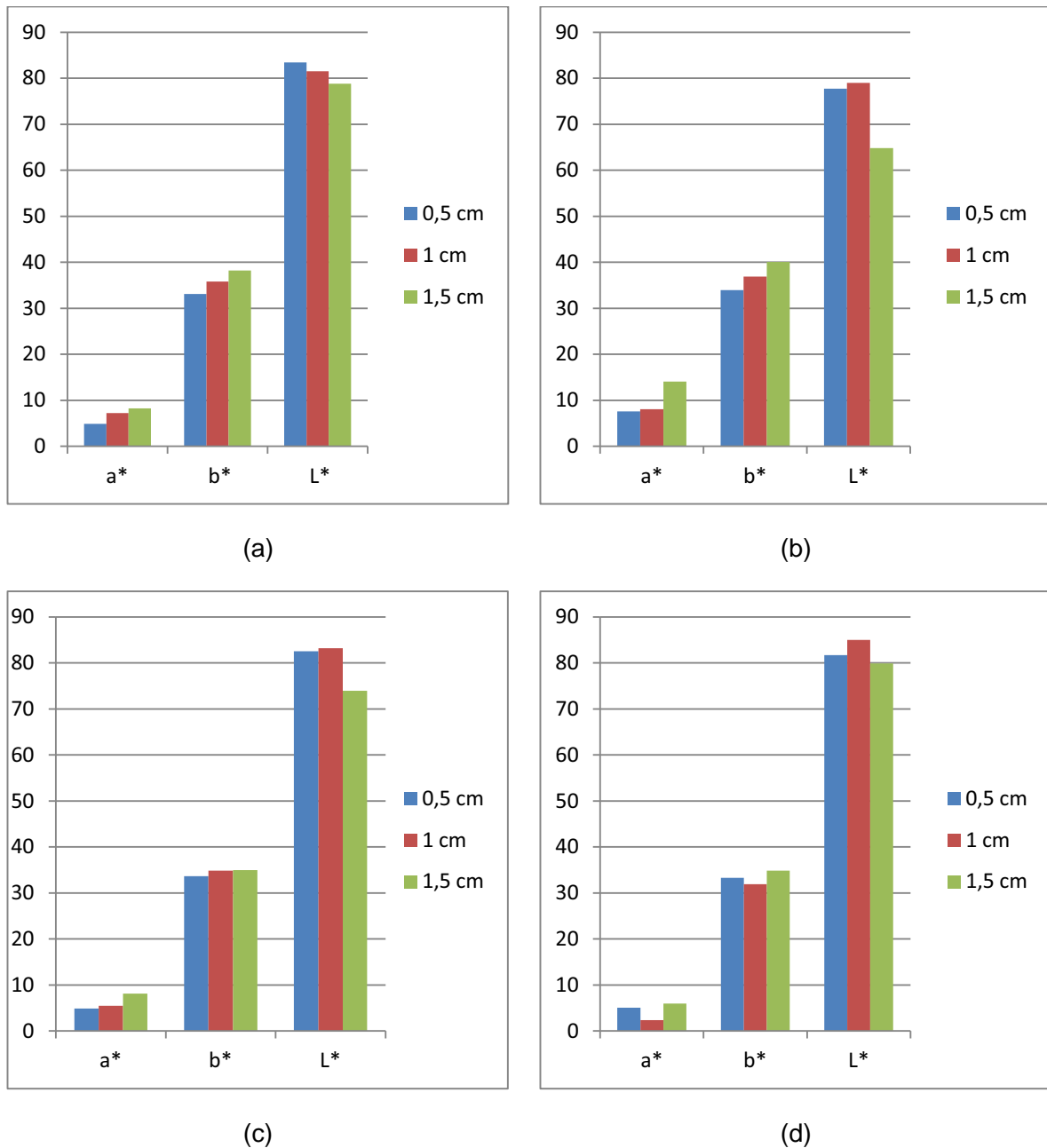


Figura . Valores de a^* , b^* e L^* para cada condição de operação (a) temperatura de congelamento (-22) (b) temperatura de congelamento (-27) (c) temperatura de congelamento (-32) (d) temperatura de congelamento (-196).

Conforme a Figura 32, as fatias congeladas a temperaturas de -196 °C apresentaram valores de $L^* \geq 80$ para todas as espessuras, enquanto nas demais temperaturas de congelamento, pelo menos uma amostra apresenta L^* menor que 80. Segundo Flink (1975), a

taxa de congelamento tem um efeito marcado no brilho das amostras secas, peças ultracongeladas mantiveram uma cor mais branca do que as congeladas mais lentamente porque os pequenos poros, originados por sublimação dos pequenos cristais de gelo formados por congelamento rápido apresentam mais dispersão de luz do que os grandes poros formados por congelamento lento.

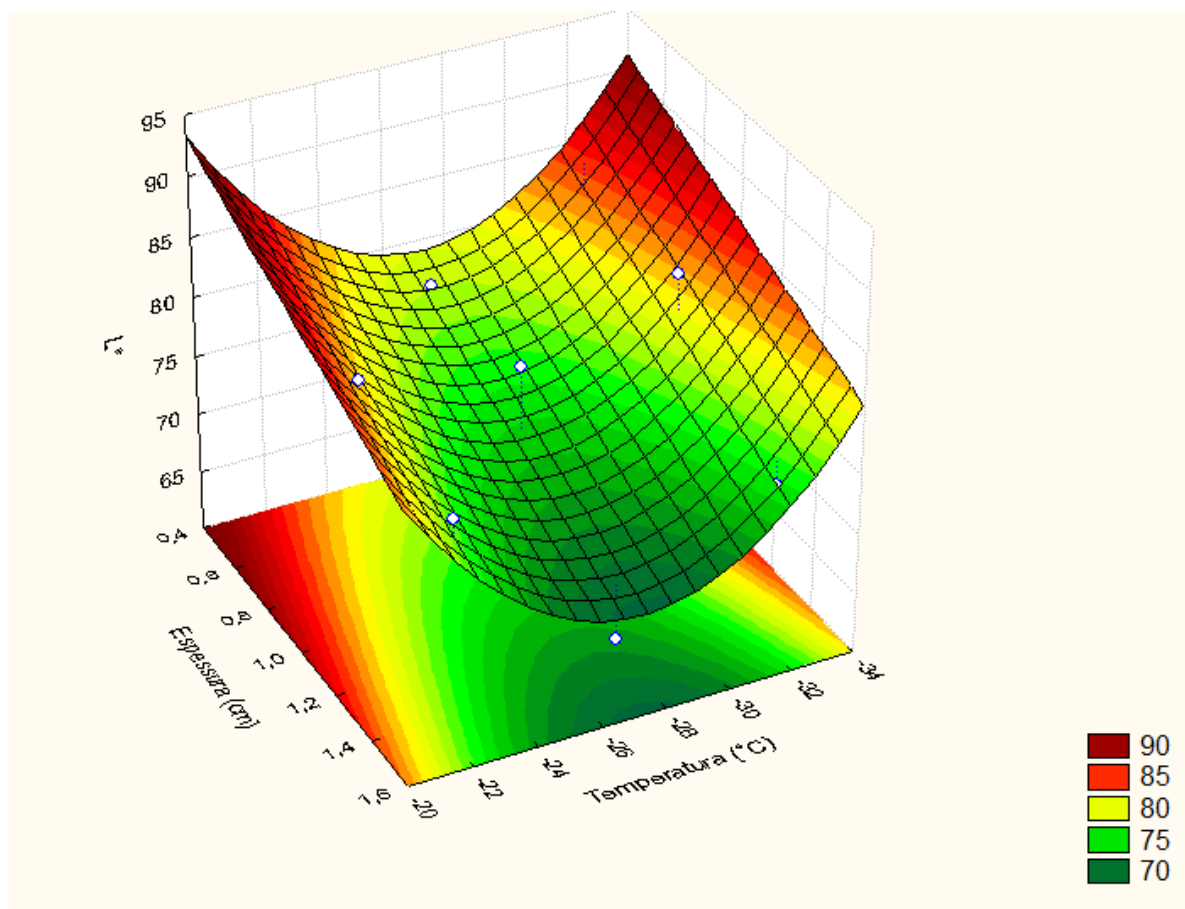


Figura . Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre coordenada L*.

A Figura 33 apresenta o gráfico de superfície da variação de L* para as temperaturas que caracterizam o congelamento lento. A variável do processo espessura apresentou efeito significativo na determinação da coordenada L*, a qual apresenta maiores valores para fatias de

espessura de 0,5 cm. Os maiores valores de L^* foram obtidos nas extremidades da superfície, indicando que as temperaturas de $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ contribuem com a obtenção de produtos de cores mais claras. Portanto as temperaturas de congelamento intermediárias e espessuras da fatia maiores causam o escurecimento da amostra.

De acordo com a Figura 34, a coordenada a^* apresentou maior valor para a menor taxa de congelamento para cada temperatura de operação. Essa coordenada indica a variação de verde ($-a^*$) a vermelho ($+a^*$) e é um parâmetro importante para o estudo de escurecimento, pois a cor marrom resultante da presença de melaninas representa uma combinação do verde e vermelho. Um maior escurecimento é representado por um tom mais avermelhado, ou seja, maior valor de a^* (OLIVEIRA et al., 2008).

A análise de variância dos dados de congelamento lento determinou que a temperatura de congelamento e a espessura da fatia desempenharam efeito significativo na determinação da coordenada a^* . Nota-se que a^* é maior para a temperatura de congelamento intermediária ($-27\text{ }^{\circ}\text{C}$) e para a maior espessura (1,5 cm), apresentando um comportamento contrário à superfície de L^* . Portanto, as fatias de 1,5 cm congeladas a $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram um maior escurecimento.

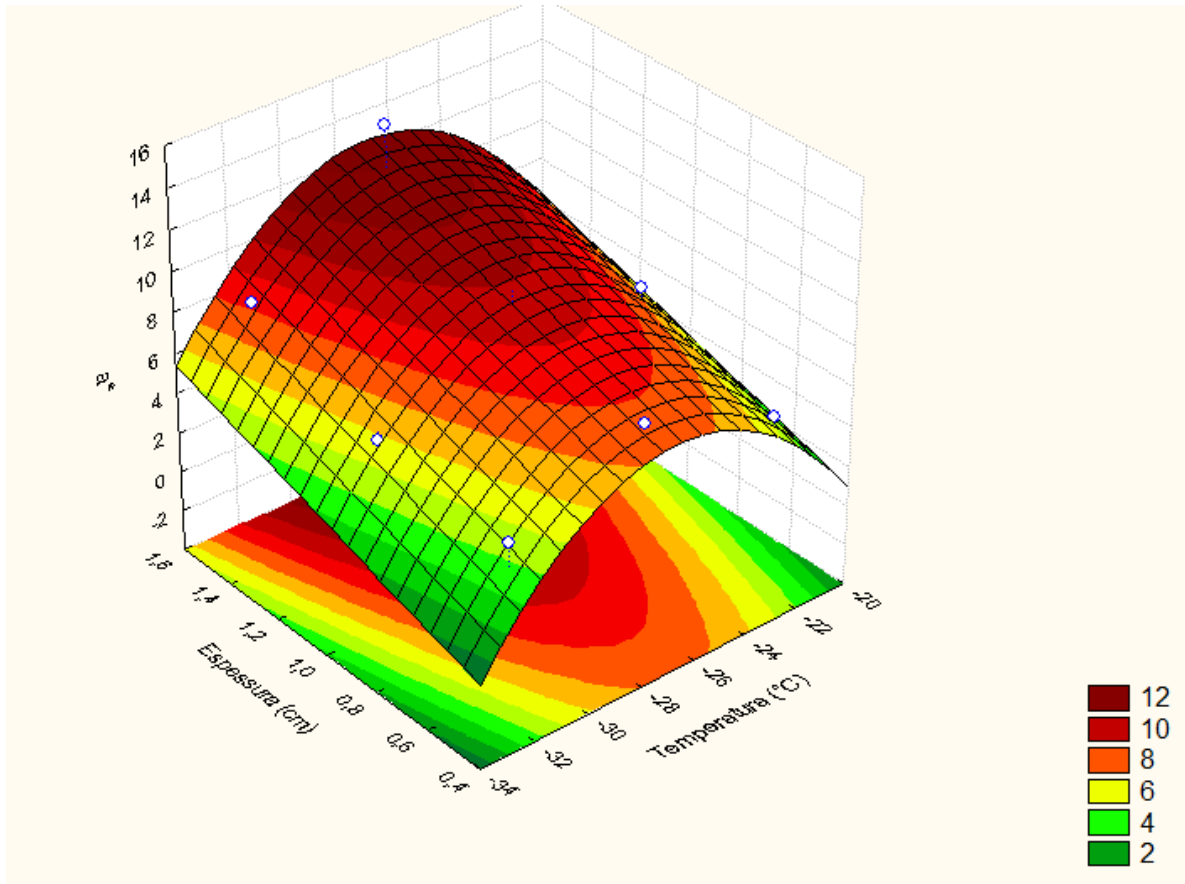


Figura . Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre coordenada a^* .

A coordenada b^* , que varia de azul ($-b^*$) a amarelo ($+b$), apresentou para as distintas condições de operação, valores positivos que caracterizam a cor amarela da maçã, com pequena variação (30 a 40). O comportamento de variação desta coordenada é apresentado na Figura 35. A espessura causou efeito significativo ($p \leq 0,05$) na determinação da variável b^* que apresentou maior valor para a maior espessura (1,5 cm).

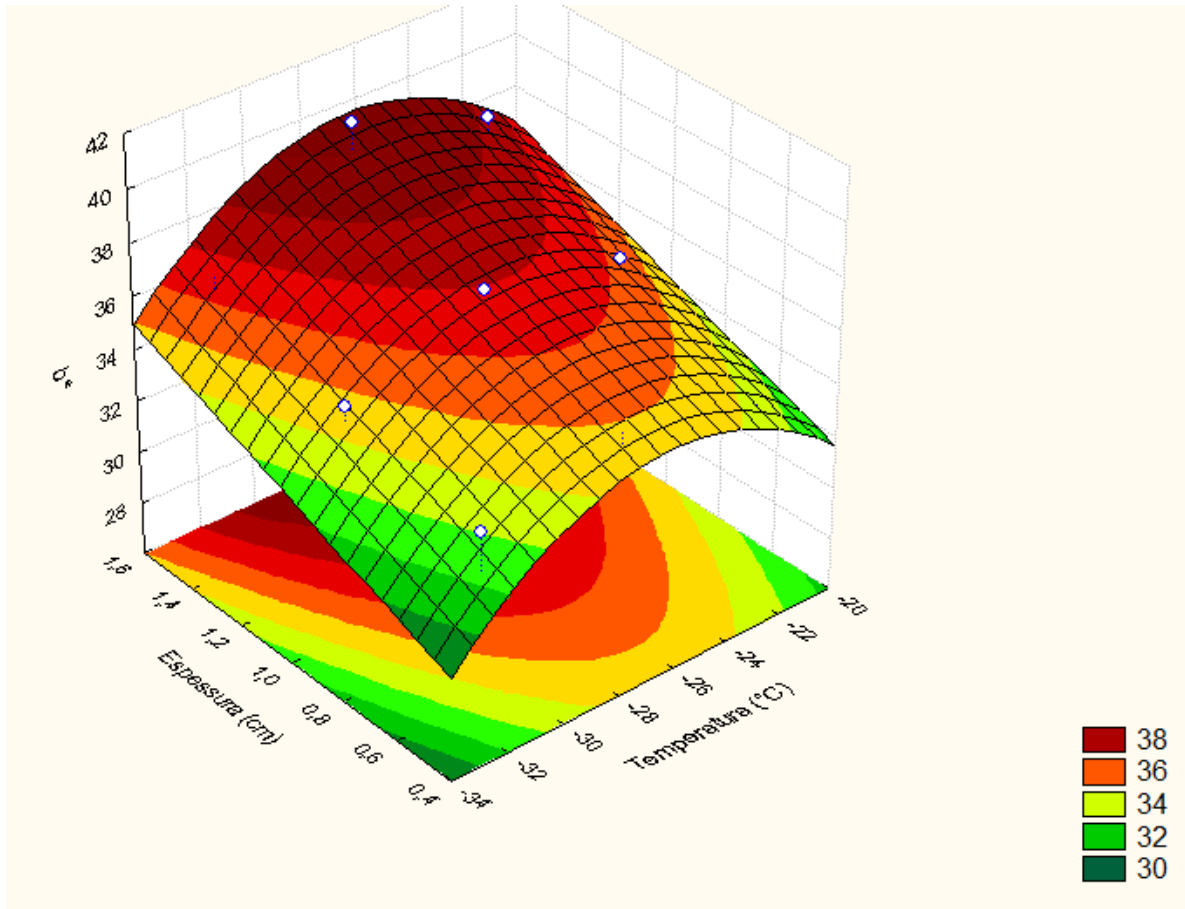


Figura . Efeito da temperatura de congelamento e da espessura da fatia sobre coordenada b^* .

Os valores de a^* , b^* e L^* para cada condição de operação são apresentados na Tabela 11. Os valores de L^* para o congelamento rápido demonstram a obtenção de cores mais claras para as maiores taxas de congelamento. Com relação à coordenada a^* , os valores apresentam um comportamento contrário ao encontrado pelo congelamento lento, a coordenada apresenta maior valor para as espessuras de 0,5 e 1,5 cm. O mesmo ocorre com o perfil da coordenada b^* que, apesar da pequena variação, apresenta valores maiores para as fatias de espessuras de 0,5 e 1,5 cm. Portanto, pode-se concluir que a taxa de congelamento que antecede o processo de liofilização influencia na determinação de cor do produto final.

Tabela . Parâmetros de cor para as diferentes condições de congelamento.

Temperatura	Espessura (cm)	Parâmetro a*	Parâmetro b*	Parâmetro L*
- 22	0,5	4,865 ± 1,177	33,077± 1,902	83,400± 0,938
- 22	1,0	7,218± 0,938	35,801± 1,002	81,521 ± 1,423
- 22	1,5	8,210 ± 0,211	38,221 ± 1,324	78,818 ± 2,811
-27	0,5	7,551± 2,454	33,958± 2,823	77,720± 3,133
-27	1,0	8,083± 0,462	36,902± 1,741	78,971± 1,975
-27	1,5	14,040± 2,370	40,047± 1,938	64,815± 5,519
-32	0,5	4,874± 1,153	33,627± 1,181	82,502± 2,496
-32	1,0	5,508± 1,481	34,825± 2,062	83,204± 2,554
-32	1,5	8,130± 1,589	34,991± 0,291	73,907± 3,472
-196	0,5	5,073± 1,624	33,308 ± 2,717	81,671 ±3,340
-196	1,0	2,330± 1,206	31,927± 1,963	84,987± 3,173
-196	1,5	5,98± 1,249	34,847± 1,349	79,883± 1,801

5.5.1. Avaliação da diferença de cor entre amostras secas a ar quente e liofilizadas nas diferentes condições

O processo de liofilização tem como principal característica produzir alimentos desidratados com alto valor nutricional e sensorial, apresentando dentre os processos de desidratação várias vantagens. Com o objetivo de avaliar os diferentes processos de desidratação com relação à retenção dos atributos de qualidade, foram comparados os dados da análise de cor de fatias desidratadas em secador a ar quente com os dados de fatias liofilizadas submetidas às diferentes condições de operação. Os dados de cor comparados referem-se a amostras de 1,0 cm de espessura e são apresentados na Figura 36.

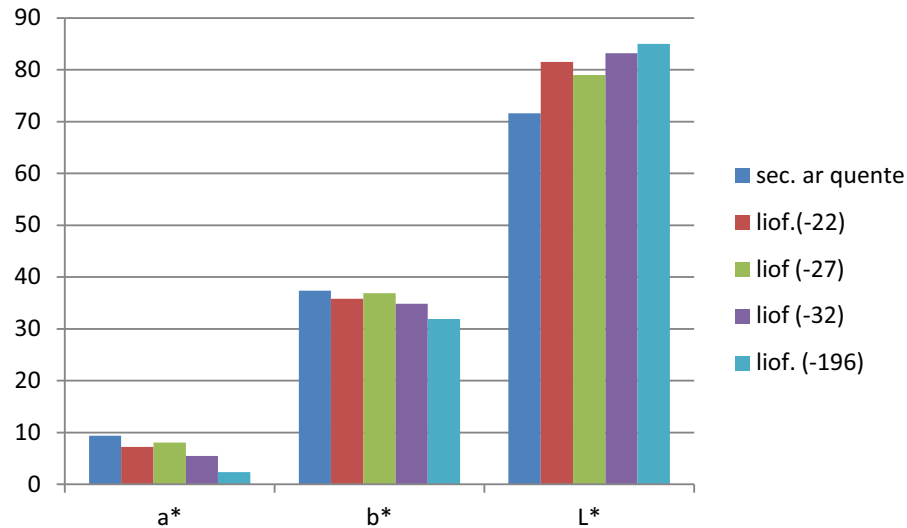


Figura . Valores de a*, b* e L* para as diferentes condições de liofilização e para secagem a ar quente.

O valor de L* demonstra que a amostra seca em ar quente foi a que apresentou cor mais escura dentre as amostras. O maior valor de a* também foi obtido pela amostra desidratada em ar quente, sendo que valores positivos desta coordenada indicam escurecimento da amostra. O valor de b* se manteve entre 30 e 40, valores positivos que indicam a cor da maçã. Os dados foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey utilizando o programa Matlab 15 (Tabela 12).

Tabela . Parâmetros de cor para as diferentes condições de operação.

Coordenadas	Secagem ar quente	Liof. (-22°C)	Liof. (-27°C)	Liof. (-32°C)	Liof. (-196°C)
a*	9,353 ^a	7,219 ^{ab}	8,083 ^{ab}	5,509 ^b	2,330 ^c
b*	37,370 ^a	35,801 ^{ab}	36,902 ^a	34,826 ^{ab}	31,928 ^b
L*	71,590 ^b	81,521 ^a	78,971 ^a	83,204 ^a	84,988 ^a

Valores na mesma linha que não apresentam o mesmo subscrito são significativamente diferentes ($p < 0.05$).

A coordenada a^* apresentou diferença significativa ($p \leq 0,05$) em seus valores para as condições de secagem a ar quente, fatias liofilizadas congeladas a $-32\text{ }^\circ\text{C}$, e fatias liofilizadas congeladas a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. O valor da coordenada a^* foi maior para a operação de secagem a ar quente, indicando que este processo escurece mais a amostra.

Os valores da coordenada b^* foram divididos em dois grupos de valores distintos entre si, apresentando diferença significativa ($p \leq 0,05$) para a operação a ar quente e a liofilização com congelamento a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar da pequena variação, o valor da coordenada b^* foi maior para as amostras secas em secador a ar quente, indicando um amarelo mais intenso.

As diferentes condições de congelamento utilizadas no processo de liofilização não influenciaram significativamente o valor da coordenada L^* , no entanto o método de secagem influenciou significativamente o valor da coordenada. O valor de L^* foi afetado significativamente ($p \leq 0,05$) pelo processo de secagem a ar quente e apresentou o menor valor para a coordenada, indicando maior escurecimento da amostra em relação aos processos de liofilização sob diferentes condições de congelamento.

5.6. Microscopia das amostras liofilizadas

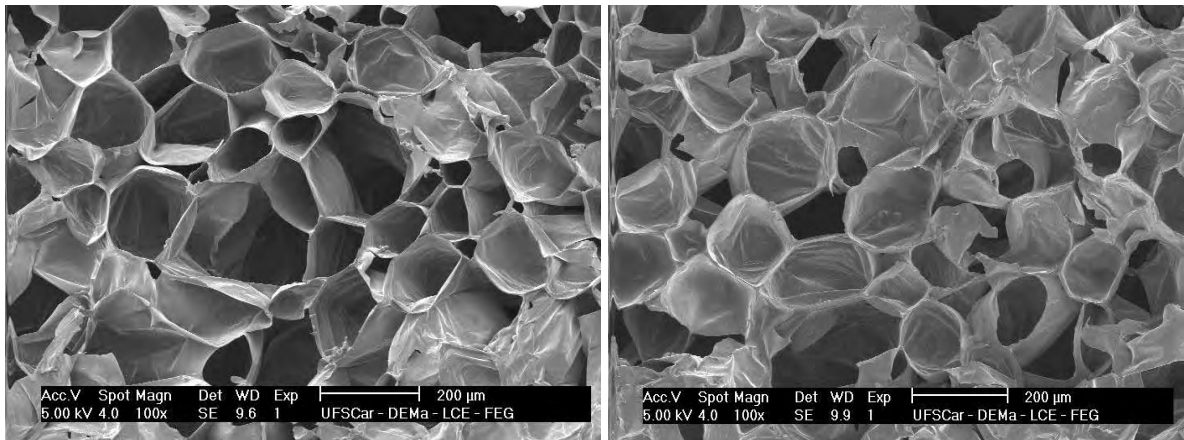
As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fatias de maçã liofilizadas em função das diferentes taxas de congelamento são apresentadas nas Figuras 37 a 40. Nas fatias de 0,5, 1,0 e 1,5 cm de espessura, congeladas a $-22\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 37a, b, c, respectivamente), nota-se a presença poros de tamanho diferentes além de apresentarem células rompidas, principalmente na Figura 37c que corresponde à amostra com menor taxa de congelamento.

A Figura 38b apresenta uma melhor uniformidade no tamanho dos poros e poucas células rompidas quando comparada às Figuras 38a e 38c, ambas correspondendo a fatias congeladas a $-27\text{ }^\circ\text{C}$, porém de espessuras de 1,0, 0,5 e 1,5 cm, respectivamente. A Figura 39a

apresenta uma estrutura porosa uniforme, com poucas células rompidas quando comparada a todas as outras condições de congelamento. Apesar da taxa de congelamento de 0,214 °C/min ser considerada taxa de congelamento lento, o resultado confirma a teoria de formação de uma rede uniforme de poros para maiores taxas de congelamento.

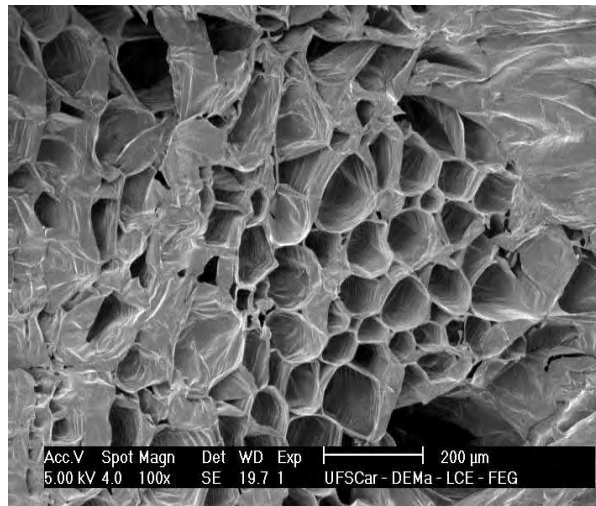
Para as condições de congelamento rápido que são apresentadas nas Figuras 40 a, b, c, ocorreu a ruptura das células e os poros formados pela sublimação dos cristais de gelo não são pequenos como se esperava, o que pode ser explicado pela aplicação de taxas de congelamento muito altas que degradou a estrutura do alimento. Segundo Fellows (2006) altas taxas de congelamento pode causar estresse em alguns alimentos, podendo resultar no rompimento ou rachadura dos tecidos. Spiess (1980) relata as mudanças ocorridas em produtos de origem vegetal durante o processo de congelamento, segundo o autor taxas ideais de congelamento para estes produtos estão em torno de 3 e 6 °C/min, taxas de congelamento abaixo de 1 °C/min causam danos a estrutura. Não é possível afirmar em que grau o aumento da taxa de congelamento aumenta a qualidade sensorial do produto uma vez que taxas muito altas de congelamento leva a fissura do tecido. O autor concluiu ainda que a elasticidade é altamente reduzida quando esses alimentos são congelados em zonas abaixo de -60 °C, de modo que essas fissuras ocorrem especialmente quando o produto atinge temperaturas abaixo de - 60 °C. Portanto quando utilizado nitrogênio líquido (-196 °C) para o congelamento das fatias de maçã ocorreu a fissura do tecido dessas amostras e por isso não foi obtido o resultado microestrutural esperado.

No entanto, foi observada a formação de tortuosidade na estrutura destas fatias quando comparadas às amostras congeladas pelo método lento. Resultado semelhante foi encontrado por Ceballos, Giraldo e Orrego (2012). Esses autores compararam a estrutura (avaliada por MEV) de polpa graviola liofilizada congelada a taxas de 0,5 e 1,1 °C/min e observaram estrutura mais tortuosa para maiores taxas de congelamento.



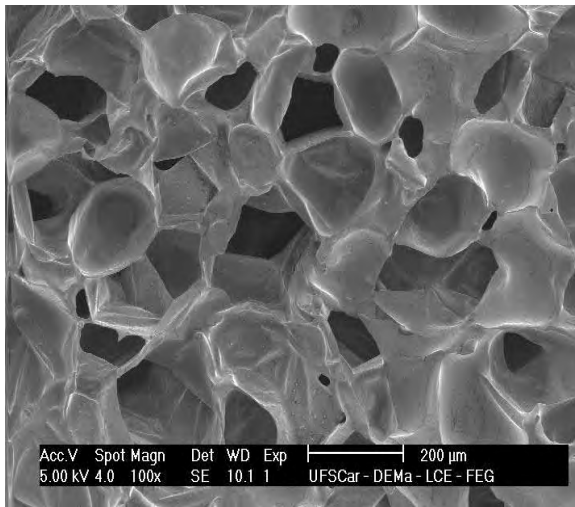
(a)

(b)

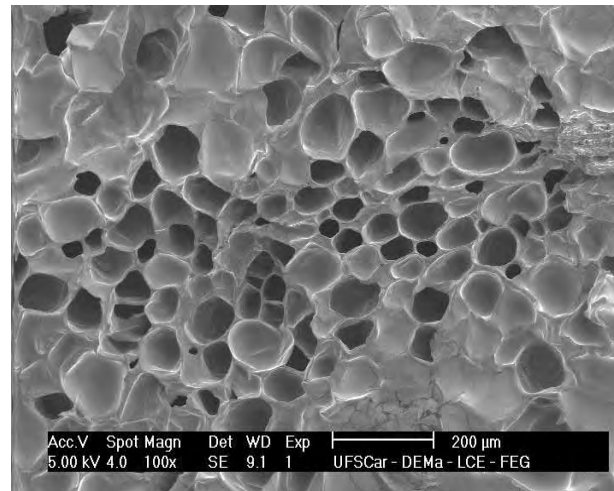


(c)

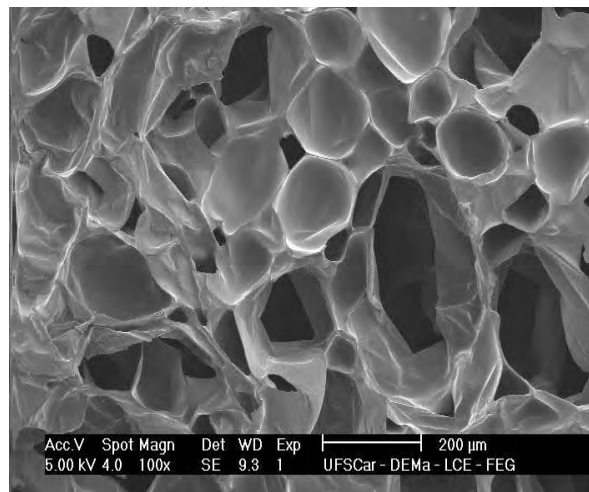
Figura . MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ e liofilizadas: (a) 0,5 cm ($0,157\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (b) 1,0 cm ($0,125\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (c) 1,5 cm ($0,040\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



(a)

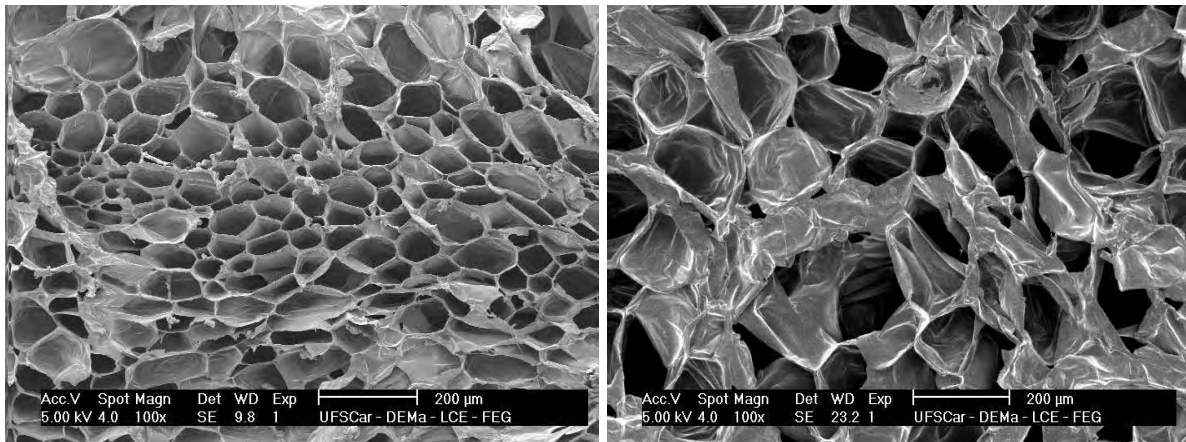


(b)



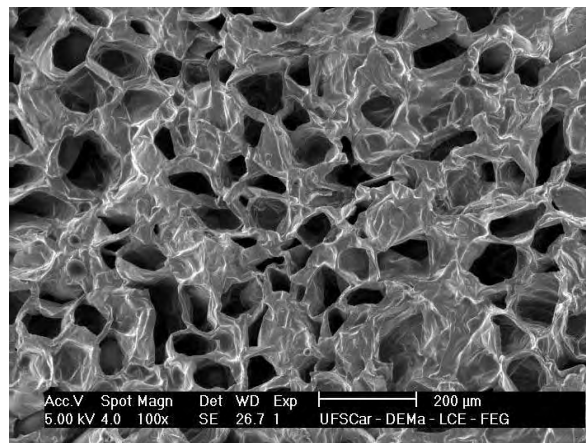
(c)

Figura . MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ e liofilizadas: (a) 0,5 cm ($0,189\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (b) 1,0 cm ($0,135\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (c) 1,5 cm ($0,095\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



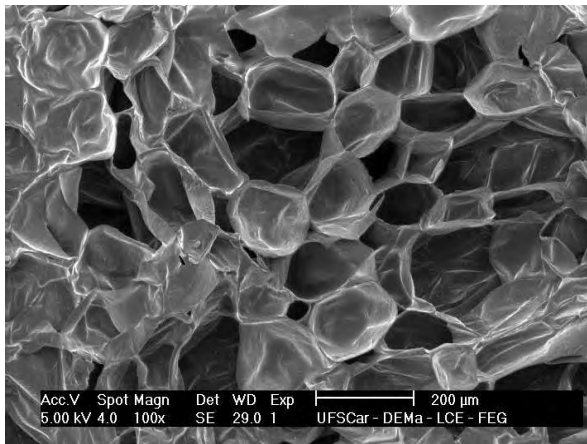
(a)

(b)

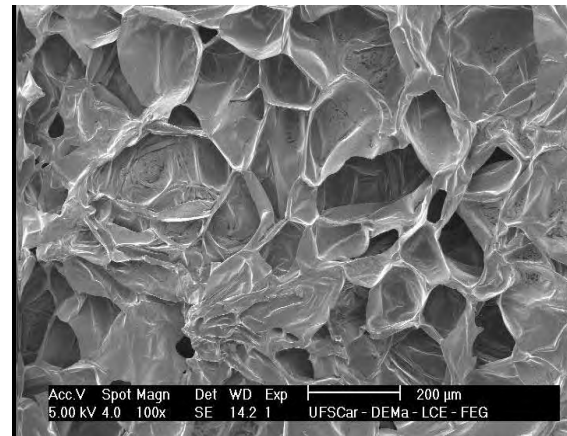


(c)

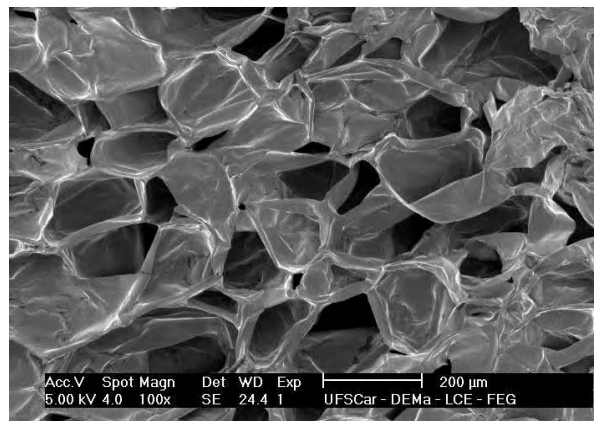
Figura . MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ e liofilizadas: (a) 0,5 cm ($0,214\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (b) 1,0 cm ($0,190\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (c) 1,5 cm ($0,105\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



(a)



(b)



(c)

Figura . MEV aumentada 100X de fatias de diferentes espessuras, congeladas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e liofilizadas: (a) 0,5 cm ($96\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (b) 1,0 cm ($25,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$); (c) 1,5 cm ($10,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

6. CONCLUSÕES

Os efeitos da variação da taxa de congelamento de fatias de maçã sobre a cinética de secagem e de reidratação, bem como sobre atributos de qualidade como textura, cor e microestrutura foram estudados.

A espessura da fatia e a temperatura de congelamento apresentaram influência direta nas taxas de congelamento. As taxas de congelamento foram maiores quanto menores as temperaturas e as espessuras das fatias. A maior taxa de congelamento obtida foi de 96 °C/min.

O estudo e a análise da cinética de liofilização se deu por meio do ajuste de modelos matemáticos, entre os quais se destaca o modelo de Page que descreveu melhor os dados experimentais, aos dados obtidos. A espessura foi a variável que afetou de forma mais relevante a cinética de liofilização. Os parâmetros do modelo de Page, k_p e n , obedeceram a uma relação inversa com a espessura da fatia, sendo maior quanto menor a espessura. Com relação aos teores finais de umidade, a espessura também apresentou um efeito pronunciado, sendo menores os teores finais quanto menor a espessura da fatia.

Os índices de reidratação demonstraram sofrer influência significativa da taxa de congelamento que antecede o processo de liofilização. Para as condições de congelamento lento, os índices de reidratação foram maiores para as maiores taxas de congelamento. No congelamento rápido o comportamento se manteve, no entanto a maior taxa de congelamento não apresentou o maior índice de reidratação, devido a formação de canais estreitos e tortuosos durante o congelamento rápido, os quais dificultam a absorção de água.

A variação da temperatura de congelamento e a espessura da fatia durante o congelamento lento apresentaram efeito significativo sobre algumas propriedades de textura. A dureza e a mastigabilidade não demonstrou variação diante das mudanças de espessura e temperatura de congelamento. A adesividade foi influenciada pela variação da espessura, sendo maior para as fatias de espessura de 1,0 cm. As duas variáveis do processo,

temperatura e espessura, influenciaram o perfil da coesividade e elasticidade: essas propriedades foram maiores para fatias de 0,5 cm congeladas a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na condição de congelamento rápido a elasticidade, coesividade, adesividade e mastigabilidade foram significativamente influenciadas pela variação da espessura das fatias. A adesividade foi maior para a espessura de 1,0 cm congelada a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$, a coesividade e a elasticidade, foram maiores para as fatias de 0,5 cm congeladas com nitrogênio líquido. Os resultados demonstram a influência da taxa de congelamento sobre a textura dos alimentos. As amostras secas em secador a ar quente ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentaram ausência de adesividade e maior valor de coesividade quando comparadas às fatias de mesma espessura desidratadas por liofilização.

Os parâmetros de cor mensurados para o congelamento lento foram influenciados, principalmente, pela espessura das amostras, apenas a coordenada a^* foi influenciada pelas duas variáveis do processo. As coordenadas a^* e b^* foram maiores para espessura de 1,0 cm. A coordenada L^* foi maior para as menores espessuras. No congelamento rápido a espessura de 0,5 cm atingiu o maior valor de L^* concluindo, assim, que a taxa de congelamento influencia na obtenção de produtos mais claros.

A microestrutura apresentou poros uniformes e células menos rompidas para fatia de 0,5 cm de espessura e temperatura de congelamento de $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. As fatias congeladas em congelamento rápido apresentaram formação de canais tortuosos, poros não uniformes e células degradadas devido a temperatura muito baixa utilizada ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) que degradou a estrutura das fatias.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, N.C.; BRIONES V.; BUERA, P.; AGUILERA, J.M. **Microstructure affects the rate of chemical, physical and color changes during storages of dried apple discs**. Journal of food Engineering, 85, 222-231. 2008.

AGNIESZKA C., ANDRZEJ L. (2010). **Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries**. Journal of Food Engineering, 97, 267–274.

AGUILERA, J.M.; STANLEY, D. W. (1999). **Simultaneous heat and mass transfer: dehydration**. In *Microstructural principles of food processing and engineering* (2 ed., pp.373-407. Gaithersburg, Maryland: Aspen, Inc. Chapter 9.

AGYROPOLUS D.; HEINDL A.; MULLER J. **Assessment of convection, hot-air combined with microwave-vacuum and freeze-drying methods for mushrooms with regard to product quality**. International Journal of Food Science e Technology. 46, 333-342. 2010.

ALVES-FILHO, O.; STROMMEN, I. **The application of heat pump in drying of biomaterials**. Drying Technology, 14(9): 2061-2090, 1996.

BAGLEY, E.B. & CHRISTIANSON, D.D. **Measurement and interpretation of rheological properties of foods**. Food Technology-Chicago. 41(3): 96-99, 1987.

BAKAL, B.S.; SHARMA P.G.; SONAWANE S.P.; VERMA R.C.. **Kinetics of potato drying using fluidized bed dryer**. Journal Food Science Technology. 49 (5) : 608-613.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos da tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1998. v. 3, 317 p.

BOSS, E. A. **Modelagem e otimização do processo de liofilização: aplicação para leite desnatado e café solúvel**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 107p, 2004.

BOUDHRIQUA, N.; MICHON, C.; CUVELIER, G.; BONAZZI, C. Influence of ripeness and air temperature on changes in banana texture during drying. Journal of Food Engineering, 55, 115-121, 2002.

BOURNE M.C. **Food Texture and Viscosity**. Academic Press, p. 12-15, 2002.

CALVO, C., DURÁN, L. **Propriedades Físicas II – Ópticas y Colo**. In: J. M. AGUILERA, Temas em Tecnologia de Alimentos, p. 261-288. Mexico: Instituto Politécnico Nacional, 1997.

CHEN, T.; OAKLEY, D.M. **Thermal analysis of proteins of pharmaceutical interest**. Thermochemica Acta, v.248, p. 229-244, 1995.

CEBALLOS, M. A.; GIRALDO, I.G.; ORREGO, C.E.; **Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried Soursop fruit pulp.** Journal of Food Engineering, 111, 360-365, 2012.

CHIRIFE, J. 1983. **Fundamentals of drying mechanism during air dehydration of foods.** In: *Advances in drying*, ed. Arum S. Mujundar, Hemisphere Publishing Corporation. Washington, 73-102.

COLLA, L. M.; HERNÁNDEZ, C. P. **Congelamento e descongelamento e sua influência sobre os alimentos.** Vetor, Rio Grande, 13: 53-66, 2003.

CORVELEYN, S., REMON, J.P., 1997. **Formulation and production of rapidly disintegrating tablets by lyophilisation using hydrochlorothiazide as a model drug.** International Journal of Pharmaceutics 152 (1997), 215–225. CRANK, J. 1975. *The mathematics of diffusion*. Pergamon Press, Oxford.

DAUDIN, J.D. 1983. **Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides.** Sciences des Aliments. 3 (1): 1-36.

FARKAS, B.E., SINGH, R.P., 1991. **Physical properties of air-dried and freeze-dried chicken white meat.** Journal of Food Science 56 (3), 611–615.

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do processamento de alimentos: Princípios e Prática.**-2 ed.- Porto Alegre: Artmed, p 453-462,2006.

FERREIRA, D.; SILVA, J. A. L.; PINTO, G.; SANTOS, C.; DELGADILLO, I.; COIMBRA, M. A. **Effect of sundrying on microstructure and texture of S. Bartolomeu pears (*Pyrus communis* L.).** European Food Research and Technology 226: 1545-1552, 2008.

FLINK, J., 1975. **The influence of freezing conditions on the properties of freeze dried coffee.** In: Goldblith, S.A., Rey, L., Rothmayr, W.W. (Eds.), *Freeze Drying and Advanced Food Technology*. Academic Press, London, pp. 143–160. 1975.

FRACASSO, A. F. **Cinética de Hidratação de Soja: Estudo Comparativo entre Soja Transgênica e Convencional.** Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, 83p, 2011.

GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; FERRARI, F.; TELIS-ROMERO, J. T. **Influence of drying conditions on the rheological properties of prunes.** Drying Technology, v. 20, n. 7, p. 1485-1502, 2002.

GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. T. **Effect of chemical pretreatment on the physical properties of dehydrated grapes.** Drying Technology, v. 17, n. 6, p. 1215-1226, 1999.

GARCÍA P. S., ANDRÉS A.B., MARTÍNEZ J. M.. **Rehydration of air-dried Shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) caps: Comparison of conventional and vacuum water immersion processes.** LWT - Food Science and Technology, v. 44, p. 480-488, 2011.

GOUPY, P.; AMIOT, M. J.; RICHARD-FORGET, F.; DUPRAT, F., AUBERT, S.; NICOLAS, J. **Enzymatic browning of model solutions and apple phenolic extracts by apple polyphenoloxidase.** Journal of Food Science, Chicago, v.60, n.3, p.497-501, 1995.

HAMMAMI, C.; RENÉ, F. **Determination of freeze-drying process variables for strawberries.** Journal of Food Engineering 32: 133-154, 1997.

HAWLADER, J.N.A.; UDDIN, M.S.; HO, J.C.; TENG, A.B.W.. **Drying characteristics of tomatoes.** Journal of Food Engineering 14: 25-268, 1991.

HIZAJI, A.S., MAGHSOUDLOU Y., JAFARI S.M. **Application of Peleg model to study effect of water Temperature and Storage time on Rehydration kinetics of air dried potato cubes.** Latino-Americana Pesquisa Aplicada. 40: 131-136, 2010.

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 22 (8), 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Rio de Janeiro, 2012.

JAYARAMAN, K. S.; DAS GUPTA, D. K.. **Drying of fruits and vegetables.** In: MUJUNDAR, A. S. Handbook of Industrial Drying New York: Marcel Dekker, pp 672 -680, 1995.

KALRA, C. L.; BEERH, O. P.; MANAN, J. K.; TEOTIA, M. S.; SHARMA, T.C.. **Studies of the influence of cultivars on the quality of dehydrated onion.** Indian Food Packer, 40(4): 20-27, 1986.

KAREL, M.; FLINK, J.. **Influence of Frozen State Reactions on Freeze-Dried Foods.** Journal of Agricultural and Food Chemistry 21 (1), 16–21, 1973.

KROKIDA, M.K.; MARINOS, D.K.. **Rehydration kinetics of dehydrated products.** Journal of Food Engineering, v.57, p.1-7, 2003.

KOCHS, M.; KORBER, C. H.; HESCHEL, I.; NUNNER, B.. **The influence of the freezing process on vapour transport Transfer.** 36: 1727-1738, 1993.

KOROSHI, E. T. **Estudo do processo de liofilização: aplicação para suco de laranja.** Tese (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 156p, 2005.

LEVI, A.; BEM-SHALOM, N.; PLAT, D.; REID, D. S.. **Effect of blanching and drying on pectin constituents and related characteristics of dehydrated peaches.** Journal of Food Science, 53:1187-1190, 1988.

MALLETT, C. P.. **Frozen Food Technology** – 1 ed – Inglaterra: Champman & Hall, p 1-23. 1996.

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. **Freeze drying of acerola (*Malgiphia glabra L.*).** Chemical engineering and processing. 46: 451-457, 2007.

MARQUES, L. G.; PRADO, M. M.; FREIRE, J. T.. **Rehydration characteristics of freeze dried tropical fruits.** Food Science and Technology. 42: 1232-1237, 2009.

MATTIASO D.. **Saborosa e Nutritiva.** Frutas e derivados. Ano 4, Edição 12, 46 p. 2009.

MELLO, L. M. R. **Produção e mercado brasileiro de maçã.** Comunicado Técnico nº 50, 4 p. EMBRAPA, 2004.

MONTEZUMA, R.. **Perfil de textura em conserva de carne bovina (*Corned Beef*) submetida a diferentes tratamentos térmicos e sua relação com a concentração das proteínas dos tecidos muscular e conjuntivo colagenoso.** Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos (DETA), UNESP, 2010.

MORGADO, R. H.; ABREU, J. D. A. **Textura de sólidos y semisólidos.** In Métodos para medir propiedades físicas em Industria de Alimentos. Ed Alvarado, J. D. Aguilera, J. M. Zaragoza, Ed Acribia. 410p. 2001.

NAKAGAWA, K.; HOTTOT, A.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J.. **Modeling of freezing step during freeze-drying of drugs in vials.** Bioengineering, Food, and Natural Products, v. 53, n. 5: 1362-1372, 2007.

NICOLETI, J. F.. **Cinética de Secagem e Encolhimento de fatias de Abacaxi.** Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos (DETA), UNESP, 2001.

NICOLETI, J. F.; SILVEIRA JUNIOR, V.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. **Viscoelastic behavior of persimmons dried at constant air temperature.** Food Science and Technology, v. 38, n. 2, p. 143-150, 2005.

NIJHUIS, H. H.; TORRINGA, E.; LUYTEN, H.; RENÉ, F.; JONES, P.; FUNEBO, T.; OHLSSON, T..**Research needs and opportunities in the dry conservation of fruits and vegetables.** Drying Technology. 14(6) pp. 1429-1457, 1996.

OGWAL, M.; DAVIS, D. R.. **Rapid rehydration method for dried beans.** Journal of Food Science, 59: 611-612, 1994.

ONG, S P; LAW C. L.; HII C. L.. **Effect of Pre-treatment and Drying Method on Colour Degradation Kinetics of Dried Salak Fruit During Storage.** Food Bioprocess Technology, 5: 2331–2341, 2012.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. **Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória.** Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 181-189, 2006.

OLIVEIRA T. M.; SOARES N. F.; PAULA C. D. ; VIANA G. A. **Uso de embalagem ativa na inibição do escurecimento enzimático de maçãs.** Semina: Ciências Agrárias, 1: 117-128, 2008.

ORREGO-ALZATE, C. E. **Congelación y Liofilización de Alimentos.** Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 172 p., 2008.

PARK, K.J.; YADO,M.K.M.; BROD; F.P.R. **Estudo de secagem de pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 21 (3): 288-292, Set/Dez., 2001.

PARRY, J.L. **Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying:** A review, Journal of Agricultural Engineering Researches, 32: 1-29, 1985.

PLANINIÉ, M.; VELIÉ, D.; TOMAS, S.; BILIÉ, M.; BUEIÉ, A.. **Modelling of drying and rehydration of carrots using Peleg' s model.** European Food Research Technology, v. 221, p. 446-451, 2005.

QUEIROZ, R.. **Secagem de Tomates Utilizando Secadores Resistivos e com Bomba de Calor**. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade estadual Paulista “Júlio Mesquita”, 2005.

RAMIREZ C.; TRONCOSO E.; MUNHOZ J.; AGUILERA J. M.. **Microstructure analysis on pre-treated apple slices an its effect on water release durin air drying**. Journal of Food Engineering. 106, 253-261, 2011.

ROCHA, A. M. C. N.; MORAIS, A. M. M. B. **Characterization of polyphenoloxidase (PPO) extracted from “Jonagored apple**. Food Control, Guildford, v.12, n.2, p.85-90, 2001.

RODRIGUES, A. E.. **Desidratação Osmótica e Secagem de Maçãs**. Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos (DETA), UNESP, 2003.

SANQUETTA, H.J.M.. **Avaliação dos Parâmetros de Qualidade de fatias de Champignons (*Agaricus bisporus*) submetidos à Desidratação osmótica, Secagem convectiva e Reidratação**. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos).Universidade Federal do Paraná, 67p, 2012.

SILVA K. S.. **Desidratação de Abóbora (Cucurbita Moschata) por Métodos Combinados**. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho, 82p. 2009.

SIMÕES, A. N. **Alterações químicas e atividades de enzimas em folhas de couve inteiras e minimamente processadas**. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Vegetal). Universidade Federal de Viçosa, 2004.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introducción a la Ingeniería de los Alimentos**. Zaragoza: Acríbia, 544p, 1998.

SNOWMAN, J. W. **Freeze Dryers**. In: BAKER, C. G. J.. Industrial Drying of Foods, pp 134-145, London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1997.

SPIESS, W.E.L.. Impact of freezing rates on product quality of deep-frozen foods. In: P. Linko, Y. Mallki, J. Olkku and J, Larinkari (eds) Food Process Engineering. Applied Science, London, pp. 689-694, 1980.

STRUMILLO, C.; ADAMIEC, J.. **Energy and quality aspects of food drying**. Technical Univ. of Lodz (Poland). Faculty of Process and Environmental Engineering. United States Drying Techonology, v. 14, pp. 423-448, 1996.

TELIS, V. R. N.; TELIS-ROMERO, J.; GABAS, A. L.. **Solids rheology for dehydrated food and biological materials**. Drying Technology, 23(4): 759-780, 2005.

TZEE-LEE, K.; FARID, M.; NGUANG, S.K.. **The mathematical modeling of the rehydration characteristics of fruit**. Journal of Food Engineering, 72, 16–23, 2006.

VÉLEZ-RUIZ, J.. **Relevance of rheological properties in food process engineering**. In: WELTI-CHANES, J.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; AGUILERA, J.M. Engineering and Food for the 21 st Century, CRC Press, Boca Raton, p. 307-326, 2002.

VIEIRA A. P. **Efeito das Condições de Congelamento sobre Atributos de Qualidade de fatias de Abacaxi Liofilizado.** Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos (DETA), UNESP, 2010.

WOJDYLO, A.; FIGIEL, A.; OSZMIANSKI, J.. **Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57 (4), p. 1337–1343, 2009.