



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

ANA PAULA FILIPPIN

Efeito da aplicação da intermitência térmica em secagem convectiva de maçãs
Fuji sobre parâmetros de qualidade e consumo de energia

São José do Rio Preto
2016

Ana Paula Filippin

Efeito da aplicação da intermitência térmica em secagem convectiva de maçãs
Fuji sobre parâmetros de qualidade e consumo de energia

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência 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.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Mauro

Co-orientadores:

Prof. Dr. Lucídio Molina Filho

Prof. Dr. Valmir Fadel

São José do Rio Preto
2016

Filippin, Ana Paula.

Efeito da aplicação da intermitência térmica em secagem convectiva de maçãs Fuji sobre parâmetros de qualidade e consumo de energia / Ana Paula Filippin. -- São José do Rio Preto, 2016

110 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Maria Aparecida Mauro

Coorientador: Lucídio Molina Filho

Coorientador: Valmir Fadel

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos - Conservação - Tratamento térmico. 3. Maçã - Secagem - Consumo de energia. 4. Ressonância magnética nuclear. 5. Ácido clorogênico. I. Mauro, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664.028.42

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Ana Paula Filippin

Efeito da aplicação da intermitência térmica em secagem convectiva de maçãs
Fuji sobre parâmetros de qualidade e consumo de energia

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência 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.

Comissão Examinadora

Prof.^a. Dr.^a. Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Fábio Bentes Freire
UFSCar – São Carlos

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

São José do Rio Preto
12 de agosto de 2016

*À Deus, meu refúgio e fortaleza.
Aos meus pais, meu maior tesouro.
Ao meu marido, a melhor parte de mim.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por essa oportunidade e por me cercar de pessoas generosas e confiáveis.

Aos meus amados pais, que sempre serão minha referência, agradeço o apoio constante, os conselhos valiosos, o carinho, o amor incondicional, a compreensão, a proteção e a confiança que sempre me deram. Às minhas irmãs, pelo apoio, carinho e orações.

Aos meus sogros, pelo apoio, carinho e amor que recebi de forma tão generosa. Especialmente à minha sogra, que sempre me incentivou e cuidou de mim.

Ao meu marido, por seu amor e paciência, por acreditar em mim mesmo quando eu não o fiz, por todas as noites no laboratório e madrugadas na planta de secagem, por sempre estar presente e por me fazer feliz. Sem você nada disso seria possível.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro, pelos conselhos, correções, sugestões, disponibilidade e empenho para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço a confiança e a liberdade para trabalhar com os secadores, as conversas e as risadas, e principalmente por todo conhecimento proporcionado.

Aos meus queridos co-orientadores, Prof. Dr. Lucídio Molina Filho e Prof. Dr. Valmir Fadel, por todo tempo dedicado ao meu trabalho, pelo apoio, disponibilidade e principalmente, por todos os ensinamentos.

Aos meus parceiros de laboratório e amigos pra toda a vida, Kati, Lais, Ana, Lili, Letícia e Adeval, estar com vocês deixou tudo mais divertido e valioso. Em particular, à Kati, Ana e Lais, pelas risadas, conselhos, almoços maravilhosos e amizade sincera.

À Prof^a Dr^a. Keila Souza Silva, valiosa amiga, por seu incentivo, confiança e apoio. Por acreditar em mim, e estar comigo desde o primeiro passo dessa caminhada.

Aos técnicos de laboratório, Alana, Ginaldo, Luiz e Jesuíno, pela disponibilidade.

Aos professores Dr. Javier Telis Romero, Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi, Dr^a Adriana Barbosa Santos, Dr^a. Ellen Silva Lago Vanzela, Dr. João Claudio Thomeo e Dr^a. Vânia Nicoletti Telis por todo conhecimento adquirido nas disciplinas ministradas, fundamentais para minha formação. Especialmente, aos professores Dr^a. Vânia Nicoletti Telis e Dr. João Claudio Thomeo, por suas valiosas sugestões no exame de qualificação. À Prof^a. Dr^a Ana Carolina Conti e Silva pelo uso do texturômetro.

Ao departamento de física desse Instituto e ao Dr. Fábio Rogério de Moraes, por sua disponibilidade e ajuda na coleta de dados das amostras no espectrometro de H^1RMN .

Ao CNPq pela bolsa de estudos e à FAPESP (Proc 2014/11514-8) pelo auxílio financeiro.

*“Às vezes Deus acalma o mar,
às vezes Ele acalma o marinheiro.
Outras, Ele nos ensina a nadar”
(Autor desconhecido)*

RESUMO

Maçãs são consideradas fonte de compostos fenólicos e representam uma das culturas economicamente mais importantes e consumidas no mundo. Por serem fontes de monossacarídeos, minerais e fibras dietéticas são parte importante da dieta humana, e o hábito de comê-las traz benefícios à saúde. Alimentos com alto teor de umidade, como as frutas, deterioram-se em períodos curtos, fazendo com que o emprego de técnicas de conservação, como a secagem, seja fundamental para a cadeia de produção. No entanto, a secagem exige um consumo intenso de energia e pode causar danos indesejáveis aos parâmetros de qualidade dos produtos, devido às temperaturas altas e longos tempos de exposição do produto ao ar de secagem. Uma alternativa para redução do gasto energético é a secagem intermitente, na qual as condições de operação são alteradas com o tempo. Com o intuito de avaliar os efeitos da aplicação da intermitência na secagem convectiva de fatias de maçã Fuji sobre parâmetros de qualidade física (textura, densidade, atividade de água e cor) e nutricional (retenção de ácido clorogênico), cinética de secagem e correspondente consumo de energia, foram comparadas amostras e tratamentos de secagens contínuas e intermitentes. Para isso, foram avaliadas 7 configurações de secagem intermitente feitas em dois estágios, o primeiro com três níveis de temperatura (95, 85 e 75 °C) e de tempo (30, 45 e 60 minutos) e o segundo com três níveis de temperatura (50, 60 e 70 °C). Secagens contínuas foram conduzidas à temperatura do segundo estágio de secagem. O consumo de energia foi mensurado por um equipamento analisador e também calculado através de um balanço de energia, considerando o sistema adiabático. O conteúdo de ácido clorogênico nas amostras *in natura* e processadas foi acompanhado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H pela análise das ressonâncias características de ácido clorogênico localizadas na região de 7,5 ppm. Verificou-se que aplicação da intermitência térmica aumentou os coeficientes de difusão efetivos e as taxas de secagem do segundo estágio, além de proporcionar redução de até 35% do tempo total de processo. Medidas de consumo mensuradas o analisador de energia elétrica mostraram que a secagem intermitente (95°C por 45 minutos com segundo estágio à 60°C) permitiu até 17% de economia de energia, e no caso do secador ter um isolamento térmico perfeito, essa economia seria de 35%, como indicam os valores obtidos por equações do balanço de energia. Além disso, o emprego de um estágio inicial com temperatura elevada não prejudicou nenhum dos

parâmetros físico-químicos (atividade de água, cor, densidade e textura) do produto desidratado, quando comparados com valores obtidos de amostras secas pela secagem contínua. A intermitência proporcionou boas retenções do ácido clorogênico e não afetou a concentração desse composto em relação à secagem convencional.

Palavras chave: secagem intermitente, balanço de energia, ressonância magnética nuclear, ácido clorogênico

ABSTRACT

Apples are considered a source of phenolic compounds and represent one of the most economically important crops and consumed in the world. Being sources of monosaccharides, minerals and dietary fiber are an important part of the human diet, and the habit of eating them brings benefits to health. Foods with high moisture content, such as fruit, are damaged in a short time, which makes that preservation techniques, such as drying, be essential for the production chain. However, the drying requires high energy consumption and can cause undesirable damage to the quality parameters of products due to high temperatures and long exposure times of the product to air drying. An alternative to reducing energy expenditure is intermittent drying, in which the operating conditions are changed with time. In order to evaluate the effects of application of intermittency in convective drying of Fuji apple slices on physical quality parameters (texture, density, water activity and color) and nutritional (chlorogenic acid retention), drying kinetics and corresponding consumption energy, samples and continuous and intermittent drying treatments were compared. To this, were conducted 7 intermittent drying settings made in two stages, the first with three levels of temperature (95, 85 and 75 ° C) and of time (30, 45 and 60 minutes) and the second with three levels of temperature (50, 60 and 70 ° C). Continuous drying was conducted at the temperature of the second drying stage. The energy consumption was measured by an analyzer equipment and also calculated using an energy balance, considering the adiabatic process. The chlorogenic acid content in the fresh and processed samples was followed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR), through the analysis of resonance characteristics of chlorogenic acid, localized at 7.5 ppm region. It was observed that to application of the thermal intermittence, besides increasing the effective diffusion coefficients and drying rate of second stage, promoted the reduction of up to 35% of the total process time. The consumption values measured by energy analyzer showed that the intermittent drying (95 ° C for 45 minutes and second stage at 60 ° C) allowed to 17% of energy saving, and in the case of the dryer have a perfect thermal insulation, this economy it would be 35%, as indicated by the values obtained by the energy balance equations. Furthermore, the use of an initial stage with high temperature did not impair any of the physical-chemical parameters (water activity, color, density and texture) of the dehydrated product, when compared with values obtained from

samples dried by continuous drying. The intermittency provided good retention of chlorogenic acid and did not affect the concentration of this compound in relation to conventional drying.

Keywords: intermittent drying, energy balance, nuclear magnetic resonance spectroscopy, chlorogenic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de secagem em condições constantes de secagem.....	26
Figura 2 – Comportamento dos momentos magnéticos de núcleos em um campo magnético; (a) – Momentos magnéticos imediatamente antes do pulso de RF; (b) Aplicação de RF perpendicularmente ao campo magnético principal; (c e d) – Rotação do vetor de magnetização M durante o tempo de duração do pulso.	33
Figura 3 – Secador de leito fixo com convecção forçada – Planta de secagem/IBILCE	36
Figura 4 – a: Microcontrolador ATmega 328p, placa Arduino Uno Rev3, b: IHM, c: sensor de temperatura e d: Relê de estado sólido	37
Figura 5 – Vista posterior do secador convectivo – Montagem do sistema de controle. a: sensor de temperatura (LM35), b: Controlador PI, c: relê de estado sólido.....	40
Figura 6 – Câmara de secagem do secador convectivo com a posição das fatias de maçã durante o monitoramento da temperatura da superfície por termopares.	41
Figura 7 – Diagrama esquemático do secador. (a) inversor de frequência; (b) disjuntor geral e acionadores das resistências; (c) controlador de temperatura; (p) PT 100; (H) higrômetro; (L) sensor de temperatura acoplado ao controlador.	46
Figura 8 – Acomodação das fatias de maçã desidratada para análise de cor	49
Figura 9 – Teste de penetração em maçã desidratada, <i>probe</i> cilíndrica de 2 mm.....	50
Figura 10 – Sinal de FID de ^1H para solução de metanol contendo compostos fenólicos de maçã Fuji desidratada.	52
Figura 11 – Comportamento da média das temperaturas dos quatro PT100 do secador com controlador PI e controlador ON/OFF.....	55
Figura 12 – Comportamento de temperatura do secador com controladores ON/OFF e PI.....	56
Figura 13 – Comportamento da potência da resistência do secador com controlador PID (a) e ON/OFF (b).	57
Figura 14 – Temperatura média da superfície de maçãs em fatias em função do tempo, quando expostas a temperaturas de ar secagem de 75, 85 e 95 °C, a 2 m·s ⁻¹	59
Figura 15 – Curvas de secagem contínua e intermitente com base em valores experimentais (exp.) e calculados conforme o modelo baseado na equação de Fick (calc.)....	63
Figura 16 – Taxas de secagens intermitentes e contínuas. (a) Efeito da temperatura do primeiro estágio de secagem intermitente; (b) Efeito do tempo do primeiro estágio de secagem intermitente; (c) Comparação da secagem intermitente (85 °C/45 min /70 °C)	

com contínua à 70 °C; (d) Comparação da secagem intermitente (85 °C/45 min /50 °C) com contínua à 50 °C.	67
Figura 17 - Consumo de energia em função do tempo de secagem para secagem contínua considerando dois intervalos de secagem, da umidade inicial até 75% (b.u.) e de 75% (b.u.) até a umidade final em função do tempo.	69
Figura 18 - Consumo de energia dos primeiros estágios de secagem intermitente em função do tempo de secagem.....	70
Figura 19 - Consumos de energia (kWh) dos tratamentos de secagem contínua (hachurado) e intermitente mensurados pelo balanço de energia e pelo analisador. (a) – Consumo dos tratamentos de secagem intermitente com segundo estágio conduzidos à 60 °C e da secagem contínua à 60 °C; (b) – Consumo da secagem intermitente com segundo estágio à 70 °C e da secagem contínua à 70 °C; (c) - Consumo da secagem intermitente com segundo estágio à 50 °C e da secagem contínua à 50 °C.	71
Figura 20 – Consumo de energia (kWh) calculado pelo balanço de energia e o consumo medido pelo analisador de energia de secagens contínuas e intermitentes.	74
Figura 21 – Espectro de H ¹ RMN de maçã desidratada (Tratamento 1).....	85
Figura 22 – Picos relativos ao ácido clorogênico de maçãs Fuji desidratadas no espectro de H ¹ RMN (Tratamento 1). Linhas cinzas: espectro original; Linhas azuis: espectros característicos do banco de dados.....	86
Figura 23 – Fórmula estrutural do ácido clorogênico e regiões de picos de átomos de hidrogênio no espectro de H ¹ RMN	87
Figura 24 - Espectro de H ¹ RMN de maçã desidratada (Tratamento 1) com adição de ácido clorogênico.....	88
Figura 25 – Picos relativos ao ácido clorogênico em amostras (a) com e sem ácido clorogênico puro adicionado na concentração de 0,0135 g/ml (b).....	89
Figura 26 – Picos relativos ao ácido clorogênico em concentrações diferentes em espectro de H ¹ RMN.....	90
Figura 27 – Retenções de ácido clorogênico em tratamentos de secagem.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de temperatura e tempo de secagem intermitente e contínua	42
Tabela 2 – Estatísticas descritivas de medidas de temperaturas do secador controlado por controladores ON/OFF e PI.....	56
Tabela 3 – Tempo de secagem e difusividade efetiva da água para processos controlados por controladores ON/OFF e PI.	58
Tabela 4 – Temperatura média da superfície de fatias de maçã, submetidas a ar aquecido a $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nas temperaturas de 75 °C, 85 °C e 95 °C, em diferentes tempos de secagem.	60
Tabela 5 - Umidade ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$) das fatias de maçã antes da secagem (<i>in natura</i>), após o processo de secagem (seca) e após atingir o equilíbrio com o ar de secagem ao final do segundo estágio.	61
Tabela 6 – Valores de atividade de água de maçãs desidratadas por tratamentos de secagem intermitente distintos.....	62
Tabela 7 – Coeficientes de difusão efetivos, R^2 , $P(\%)$ e $RQMR$ de secagens contínuas e intermitentes	65
Tabela 8 - Potência média e consumo dos tratamentos de secagem contínuas e intermitentes calculados pelo balanço de energia (B.E.) e mensurados pelo analisador de energia (A.E.)	72
Tabela 9 – Densidade das fatias de maçã Fuji desidratadas	77
Tabela 10 – Valores de dureza para fatias de maçã Fuji desidratada	78
Tabela 11 – Parâmetros de cor no sistema CIELAB para fatias de maçã Fuji desidratada em secagem contínua e diferentes tratamentos de secagem intermitente.....	82
Tabela 12 – Retenções de ácido clorogênico em amostras de maçã Fuji desidratada por diferentes configurações de secagem	91

LISTA DE SÍMBOLOS

ACG	Ácido clorogênico
B	Campo magnético (Tesla)
D	Coeficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_{ef}	Coeficiente de difusão efetivo ($m^2 \cdot s^{-1}$)
$\dot{E}$	Taxa de água evaporada ($kg \text{ vapor} \cdot s^{-1}$)
H_i	Entalpia do ar na posição i do secador ($J \cdot kg^{-1}$ ar seco)
l	Meia espessura da fatia de maçã (m)
$\dot{m}_i$	Taxa de ar seco que escoar na posição i do secador ($kg \text{ ar seco} \cdot s^{-1}$)
MR	Adimensional de concentração de água
MR^{calc}	Adimensional de concentração de água calculado
MR^{exp}	Adimensional de concentração de água experimental
$P(\%)$	Média relativa do erro
$\dot{Q}$	Vazão de ar da mistura ($m^3 \text{ mistura} \cdot s^{-1}$)
RQMR	Raiz quadrada da média do quadrado dos resíduos
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
t	Tempo (s)
X_{ACG}^S	Fração mássica de ácido clorogênico nas amostras secas, ($kg \cdot kg^{-1}$ matéria seca)
X_{ACG}^N	Fração mássica de ácido clorogênico nas amostras <i>in natura</i> , ($kg \cdot kg^{-1}$ matéria seca)
X^{exp}	Fração mássica, em base seca, experimental ($kg \cdot kg^{-1}$ matéria seca)
X^{calc}	Fração mássica de água, em base seca, calculada ($kg \cdot kg^{-1}$ matéria seca)
X_w	Fração mássica de água em base seca ($kg \cdot kg^{-1}$ matéria seca)
X_w^{eq}	Fração mássica de água no equilíbrio em base seca ($kg \cdot kg^{-1}$ matéria seca)

X_w^0	Fração mássica inicial de água em base seca ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ matéria seca)
$\bar{X}_w$	Fração mássica média de água em base seca ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ matéria seca) no tempo t
Y	Umidade absoluta do ar ($\text{kg vapor} \cdot \text{kg ar seco}^{-1}$)
δ	Parâmetro de deslocamento químico (adimensional)
λ	Fator giromagnético
ρ_w	Concentração mássica de água ($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)
σ_a	Frequência de ressonância do composto de interesse (Hz)
σ_r	Frequência de um composto de referência (Hz)
ν	Volume úmido (m^3 de mistura $\cdot \text{kg ar seco}^{-1}$)
ω	Frequência de precessão ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	OBJETIVO	22
2.1.	Objetivo Geral	22
2.2.	Objetivos específicos	22
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1.	Maçã	23
3.2.	Ácido clorogênico	24
3.3.	Secagem	26
3.3.1.	Comportamento Geral	26
3.3.2.	Secagem Intermitente	27
3.4.	Atributos de qualidade	30
3.5.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	31
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1.	Materiais	35
4.2.	Equipamentos	36
4.2.1.	Secador	36
4.2.2.	Alteração no sistema de controle	37
4.2.3.	Implementação no sistema de aquisição de dados	38
4.3.	Métodos	38
4.3.1.	Alteração do controlador	38
4.3.2.	Comportamento da temperatura de superfície das fatias de maçã	40
4.3.3.	Ensaio de secagem	41
4.3.4.	Modelo matemático	43
4.3.5.	Balço de energia	45
4.3.6.	Análise de energia	48
4.3.7.	Métodos analíticos	48
4.3.8.	Análise estatística	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	Alteração do sistema de controle dos secadores	55
5.2.	Temperatura de superfície	58
5.3.	Umidade	60

5.4. Atividade de água.....	61
5.5. Secagem	63
5.5.1. Cinética de secagem.....	63
5.5.2. Coeficiente de difusão efetivo.....	64
5.5.3. Taxas de secagem.....	67
5.6. Análise e balanço de energia.....	69
5.6.1. Dados de consumo do analisador	69
5.6.2. Análise do consumo de energia das secagens contínuas e intermitentes	70
5.6.3. Análise do consumo de energia obtido pelo balanço de energia e pelo analisador	74
5.6.4. Avaliação do consumo de energia entre as secagens intermitentes	76
5.7. Densidade.....	77
5.8. Textura	78
5.9. Cor.....	81
5.10. Ressonância magnética nuclear.....	84
5.10.1. Análise geral dos espectros obtidos.....	85
5.10.2. Detecção do Ácido clorogênico no pH da solução resultante da extração.....	86
5.10.3. Quantificação do Ácido Clorogênico	91
6. CONCLUSÕES	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
8. REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE A	108
APÊNDICE B.....	109

1. INTRODUÇÃO

As maçãs (*Malus domestica*) pertencem a uma das culturas de frutas mais amplamente cultivadas e economicamente importantes de todo o mundo. Segundo a Secretaria de Política Agrícola do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2013), o Brasil se classifica como 9º (nono) maior produtor mundial de maçãs, tendo produzido, em 2011, 1,3 milhão de toneladas da fruta, o que, conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, gerou um valor de produção de R\$ 851,7 milhões. A produção de maçãs no Brasil ocupa cerca de 38 mil hectares, sendo 96% desses pertencentes aos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

As maçãs apresentam considerável capacidade antioxidante por possuírem uma grande variedade de compostos fenólicos. Esses podem ser classificados em várias subclasses: as procianidinas, ácidos hidroxicinâmicos, dihidrocalcolonas, flavonóis, antocianinas e flavan-3-óis (KHANIZADEH et al., 2008). Entre os fenólicos da maçã, o ácido clorogênico tem se destacado por seus resultados positivos na redução de risco de doenças e de estresse oxidativo, obtidos em pesquisas in vivo (HUANG et al., 1988; KASAI et al., 2000; FENG et al., 2005; WANG et al., 2015). Formado a partir da união do ácido cafeico e ácido quínico, o ácido clorogênico (5-cafeoilquínico), é um poderoso antioxidante encontrado na polpa e também na casca de maçãs, variando sua concentração em uma ou em outra conforme a variedade da fruta (KALINOWSKA et al., 2014). Na literatura, são encontradas várias técnicas para a identificação e quantificação do ácido clorogênico (WANG; WANG; YANG, 2007), porém, a ressonância magnética nuclear tem uma posição de destaque no campo da análise química de produtos alimentares, pois é capaz de detectar, simultaneamente, um grande número de produtos químicos (açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos, compostos fenólicos, etc.) em um único espectro. A RMN é baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética numa região de radiofrequência (4-900 MHz) por um núcleo atômico submetido a um campo magnético, e além de ser uma técnica rápida, apresenta simplicidade na preparação de amostras (BERREGI et al., 2003a).

Sabe-se que a ingestão de frutas está fortemente ligada à uma alimentação saudável e à prevenção de doenças. Entretanto, por apresentarem alto teor de umidade, as frutas deterioram-se em períodos curtos, fazendo com que o emprego de técnicas de conservação seja fundamental para a cadeia de produção. Um dos principais métodos para conservação é a secagem, durante a qual ocorre a movimentação da água de zonas de alta umidade para zonas de baixa umidade, onde a água é removida sob a forma de vapor (TREYBAL, 1980). A secagem é

um método antigo e frequentemente usado na conservação de alimentos, uma vez que proporciona maior estabilidade dos mesmos e aumento de sua vida de prateleira. Esse incremento na conservação é dado através da diminuição considerável da atividade de água do material, com consequente inibição do crescimento microbiano e minimização das alterações químicas e físicas durante o armazenamento. Além disso, a secagem reduz significativamente o peso e volume do produto, o que facilita o transporte e manuseio de quantidades grandes de alimentos (MAYOR; SERENO, 2004; MUJUMDAR; LAW, 2010; DEMARCHI et al., 2013). Especialmente no caso das maçãs, a secagem é uma prática que se torna cada vez mais frequente, visto que maçãs secas são ingredientes de vários alimentos preparados (VEGA-GALVEZ et al., 2012)

No entanto, temperaturas elevadas e longos tempos de secagem favorecem mudanças indesejáveis em algumas características que são parâmetros de qualidade para o consumidor, como sabor, cor e valor nutricional do alimento (VELIC et al., 2004; DEMARCHI et al., 2013). Essas mudanças são oriundas dos danos que o tecido vegetal sofre durante a secagem, devido à temperatura, encolhimento e tensões internas. Além do mais, a remoção de água provoca aumento na concentração dos solutos, o que aumenta a rigidez e diminui a capacidade de deformação do tecido (LEWICKI; JAKUBCZYK, 2004; WITROWA-RAJCHERT; RZAÇA, 2009).

Sob o ponto de vista energético, a secagem apresenta uma elevada demanda de energia, que representa cerca de 20-25% de toda energia consumida pela indústria de processamento de alimentos (KUMAR et al., 2014), e pode chegar a representar 35%, como no caso da indústria de papel (MUJUNDAR, 2006). E, embora a secagem seja uma operação unitária bem estabelecida na indústria, em geral, os secadores atuais não são projetados considerando uma realidade na qual encoraja-se o uso consciente de energia. Por conta da expansão industrial e demográfica em economias em desenvolvimento, houve aumento considerável no consumo global de energia, o qual, associado à quantidade limitada de recursos naturais para produção da mesma, torna-se um fator preocupante. Somado à isso, o aumento do custo da energia e o surgimento de políticas ambientais mais rígidas, têm intensificado a busca por novas técnicas de secagem que propiciam economia (DEFRAEYE, 2014)

Uma das propostas para a redução do consumo energético é a secagem intermitente, na qual as condições de operação são alteradas com o tempo. A intermitência pode ser alcançada de várias maneiras, seja através da variação da temperatura de secagem do ar, seja variando a umidade, a pressão, ou até mesmo o modo de fornecimento de calor (CIHAN et al., 2007;

VÁQUIRO et al., 2009; KUMAR et al., 2014). Ao se utilizar temperaturas diferentes no decorrer da operação, observa-se que, além da economia no consumo líquido de energia durante a secagem, esse método pode proporcionar mais proteção aos compostos antioxidantes presentes no produto (CHUA et al. 2000; HO et al., 2002; KOWALSKI et al., 2013). As alterações na temperatura devem ocorrer de forma que, enquanto a superfície do produto encontra-se predominantemente saturada, aplica-se uma temperatura de secagem maior e, a partir da umidade crítica, quando a superfície do produto encontra-se parcialmente insaturada, a temperatura de secagem é diminuída. Dessa forma, no início da secagem, a temperatura superficial do alimento se mantém próxima da temperatura de bulbo úmido, de modo que não atinge valores elevados (TREYBAL, 1980). Portanto, reduzindo o fornecimento de calor conforme a umidade diminui, é possível garantir que a temperatura de produtos sensíveis ao calor, como frutas e hortaliças, não exceda um valor admissível pré-estabelecido durante a secagem (MUJUMDAR, 2004).

Um sistema de secagem pode ser caracterizado por diversos parâmetros, como taxa de evaporação volumétrica, consumo de calor específico, consumo de energia, dentre outros. Entretanto, para avaliar o desempenho energético de um secador, os parâmetros mais utilizados são a eficiência energética e o consumo de energia específico. Este último é um parâmetro vantajoso em relação à eficiência energética, uma vez que as condições adiabáticas podem ser usadas como referência, enquanto que a eficiência energética requer o conhecimento de seu valor máximo, o que dependerá do material a ser seco e das condições de secagem (KUDRA, 2012). Por exemplo, Anderson et al. (2014) utilizaram o consumo de energia específico para comparar diferentes tecnologias para recuperação de energia e avaliar a melhoria da eficiência energética dos sistemas de secagem de serragem. O consumo de energia na secagem convectiva é frequentemente calculado através de equações baseadas na energia fornecida pelo ar aquecido para a operação de secagem (AGHBASHLO et al., 2008; VIEIRA et al, 2007; MOTEVALI et al., 2011; BEIGI, 2016), assim como em equipamentos medidores de consumo (ALIBAS, 2007; MARTYNENKO; ZHENG, 2016).

Tendo em vista a importância e a necessidade da operação de secagem na indústria de alimentos, e sabendo que a secagem intermitente apresenta-se como uma alternativa promissora para a redução do gasto energético, a proposta deste trabalho é a investigação dos efeitos da aplicação da intermitência térmica na secagem convectiva de fatias de maçã Fuji sobre a cinética de secagem, o consumo de energia e os parâmetros de qualidade física e nutricional do alimento, em relação ao processo convencional.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Determinar condições de processo para a secagem contínua e intermitente de fatias de maçã Fuji, e investigar os efeitos da aplicação da intermitência térmica na cinética de secagem, consumo energético do secador, parâmetros físicos (cor e densidade), mecânicos (textura) e nutricionais (ácido clorogênico).

2.2. Objetivos específicos

- Realizar a implementação de controladores PI para cada um dos dois secadores, sendo ambos construídos no laboratório e programados especificamente para as condições de secagem deste trabalho;
- Determinar os tempos de secagem para a primeira etapa de secagem através de medidas de temperatura na superfície das amostras em três temperaturas (75 °C, 85 °C e 95 °C);
- Determinar as curvas de secagem e coeficientes de difusão efetivos nas diferentes condições de secagem;
- Avaliar a influência da aplicação da intermitência térmica sobre a cinética de secagem, propriedades físicas, mecânicas e nutricionais da maçã, em relação ao processo convencional de secagem;
- Comparar o consumo de energia dos secadores durante secagens contínuas e intermitentes através de medidas por analisador de energia e balanços de energia;
- Detectar picos relativos ao ácido clorogênico nos espectros 1D de ^1H RMN (espectroscopia de ressonância magnética nuclear) e realizar a integração dos mesmos para determinar a concentração deste composto nas amostras desidratadas por diferentes condições de secagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Maçã

As maçãs (*Malus Domestica*) tornam-se cada vez mais atrativas e, particularmente, a variedade Fuji tem atraído o interesse não só de produtores, mas também de consumidores pelo mundo. Devido a sua textura crocante e suculenta e seu sabor, essa variedade tem conquistado espaço junto a variedades de maçã mais tradicionais, como a *Golden Delicious* e *Red Delicious* (IGLESIAS; ECHEVERRÍA; LOPEZ, 2012).

A produção e, conseqüentemente, o consumo de maçãs, mostra-se crescente em termos mundiais. A China, responsável por cerca de 56% da produção mundial, teve crescimento de 53% na sua produção nas últimas 6 safras (MAPA, 2013). O Brasil, por sua vez, aumentou 29% da área plantada em relação a 2001, o que refletiu num aumento de 50% da sua produção. No entanto, nas últimas 6 safras houve a redução da área de pomares do Sul do Brasil de 6,6 %, devido ao ingresso de lavouras de grãos. Todavia, essa redução afetou pouco a produção (5,7%) em virtude da maior produtividade (KIST et al, 2015). Embora o Brasil seja um grande produtor de maçãs, o seu consumo aparente ainda é baixo, visto que seu consumo per capita em 2012 esteve em torno de 5,8 kg/pessoa/ano e em 2014, o consumo foi cerca de 6,1 kg/pessoa/ano (MAPA, 2013; KIST et al., 2015). Segundo Wu et al. (2007), cerca de 70% da produção de maçãs da China é destinada para consumo direto, enquanto os outros 30%, para processamento. Situação semelhante ocorre no Canadá, onde cerca de 65% da produção de maçã é consumida fresca e o restante é processado (KHANIZADEH et al., 2008). Em países produtores tradicionais de maçã, como alguns países europeus, o consumo da fruta pode chegar a até 60 kg/pessoa/ano (KIST et al., 2015).

As maçãs são parte importante da dieta humana, pois são fontes de monissacarídeos, minerais e fibras dietéticas (WU et al., 2007). Além disso, contêm diferentes classes de compostos bioativos, sendo que sua considerável capacidade antioxidante é atribuída, principalmente, à grande variedade de compostos fenólicos (LATA; TRAMPCZYNSKA; PACZESNA, 2009). Estes podem ser classificados em várias subclasses: as procianidinas, ácidos hidroxicinâmicos, dihidrocalcolonas, flavonóis, antocianinas e flavan-3-óis (KHANIZADEH et al., 2008). A maçã ainda contém um flavonóide encontrado exclusivamente nela e em seus derivados, conhecido como floretina, que está presente como livre e em sua forma glucosídica, floridzina (SHAO et al., 2008, CRESPIY et al., 2001). A

subclasse dos ácidos hidroxocinâmicos é representada, na maçã, principalmente pelo ácido clorogênico (AWAD; JAGER; VAN WESTING, 2000), considerado o principal composto fenólico nessa fruta (WU et al., 2007).

Lata, Trampczynska e Paczesna (2009) estudaram os compostos fenólicos de 19 variedades de maçã e observaram que, com excessão do ácido clorogênico, a maior concentração de compostos fenólicos está na casca. Os autores também detectaram grande variação na quantidade desses compostos, ao compararem as diferentes variedades. Kalinowska et al. (2014) revisaram a literatura e chegaram a conclusão semelhante ao verificarem que compostos tais como quercetina, catequina, epicatequina, floridzina, procianidinas B2 e C1 são encontrados em maior quantidade na casca da fruta, independentemente da variedade, mas que o ácido clorogênico apresenta concentrações distintas na polpa e na casca, em função da variedade da maçã. Esses autores reportaram que o ácido clorogênico é encontrado em maior proporção na casca de maçãs das variedades *Fuji*, *Elstar*, *McIntosh*, *Pinova* e *Red Delicious*, enquanto que nas variedades *Idared*, *Golden Delicious* e *Granny Smith* esse composto apresenta maiores quantidades na polpa da fruta. Wu et al. (2007) caracterizaram a composição química de 8 cultivares de macieira e verificaram, assim como Lata, Trampczynska e Paczesna (2009), que há uma variação quantitativa nos constituintes de cada variedade de maçã, principalmente em relação aos compostos fenólicos.

De modo geral, as maçãs são uma das principais fontes de polifenóis da dieta humana e, portanto, o hábito de comê-las traz benefícios à saúde. Boyer e Liu (2004) revisaram a literatura em busca desses benefícios trazidos pelos compostos fitoquímicos da maçã e encontraram relação entre o consumo da mesma e a redução do risco de câncer (especialmente no pulmão) e de doenças cardiovasculares, redução do risco de asma e diminuição de sensibilidade brônquica, e menor risco de diabetes. Como exemplo, um estudo mostrou que as mulheres que consomem uma ou mais maçãs por dia, apresentam a redução de 28% do risco de ter diabetes do tipo II em comparação com aquelas que não as consomem (SHAO et al, 2008).

3.2. Ácido clorogênico

Os ácidos clorogênicos (ACG) são compostos fenólicos formados a partir da esterificação de alguns ácidos hidroxicinâmicos, tais como os ácidos cafeico (AC), ferúlicos (AF) e p-cumarico (ACo), com ácido quínico. (CLIFFORD, 1999). Em específico, quando o

ácido cafeico, um dos principais ácidos hidroxicinâmicos, se une ao ácido quínico forma-se o ácido 5-cafeoilquínico, conhecido como ácido clorogênico (NARDINI et al, 2002).

Presente em vários alimentos, como café, cacau, peras, chás, e maçãs, o ácido clorogênico têm despertado o interesse de muitos pesquisadores que investigam os efeitos desse composto fenólico sobre a saúde. Os resultados positivos se justificam por sua capacidade antioxidante, considerada, segundo Feng et al. (2005), mais forte que a do ácido ascórbico, um antioxidante convencional. Estudos *in vivo* atribuem outras propriedades benéficas ao ácido clorogênico, tais como ação anticarcinogênica (HUANG et al., 1988; KASAI et al., 2000; FENG et al., 2005), anti-fúngica (MA et al., 2007; Lee et al., 2008) e anti-artrítica (Lee et al., 2008) antiobesidade (HSU et al., 2006; CHO et al, 2010), antibacteriana (LUIS et al., 2013) e ainda com ação protetora contra o estresse oxidativo (TSUCHIYA et al., 1996). Além disso, Andrade-Cetto e Wiedenfeld (2001) mostraram que o ácido clorogênico pode ser responsável pela atividade hipoglicêmica do extrato de *Cecropia obtusifolia* testada em ratos diabéticos. Ainda nesse contexto, Tuomilehto et al. (2004) encontraram relação entre o alto consumo de café e o baixo risco de diabetes tipo II em homens e mulheres finlandesas, justificada por um efeito regulador da glicose que pode ser atribuído ao ácido clorogênico.

Outros estudos *in vivo* foram feitos baseados na capacidade antioxidante do ácido clorogênico. Como exemplo, Wang et al. (2015) estudaram os efeitos de uma dieta com suplementação de ácido clorogênico em camarões brancos (*Litopenaeus vannamei*) submetidos a condições normais de criação e também submetidos ao estresse pela combinação de baixa salinidade e concentração de nitrito na água. Os autores observaram que a suplementação de ácido clorogênico conferiu aos camarões maior resistência ao estresse causado pela alteração do seu *habitat*, visto que ocorreu uma maior taxa de sobrevivência, além do aumento de índices biológicos nesses animais, indicando que o ACG possui efeitos modeladores sobre sua capacidade antioxidante. Visto isso, os autores concluíram que o ACG pode servir como um aditivo na alimentação de camarões com função de ajudá-los a superar o estresse causado por alterações ambientais.

Wang, Wang e Yang (2007) pesquisaram na literatura os métodos analíticos usados para a quantificação do ácido clorogênico e encontraram métodos como espectrometria de infra-vermelho, cromatografia em camada fina, espectrofotometria, cromatografia líquida, cromatografia gasosa, quimioluminescência e espectroscopia de ressonância magnética nuclear, sendo esse último o método proposto nesse trabalho.

3.3. Secagem

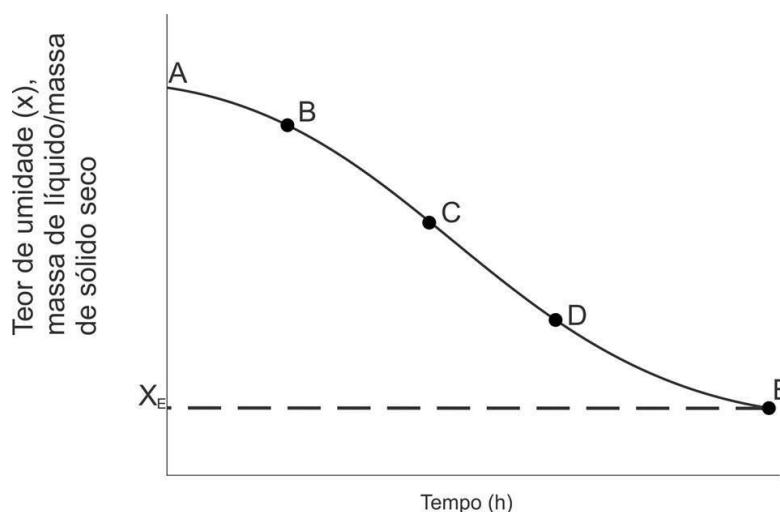
3.3.1. Comportamento Geral

A secagem é uma operação unitária durante a qual ocorre a movimentação da água de zonas de alta umidade (interior do sólido) para zonas de baixa umidade, características da superfície do sólido, onde a água é removida sob forma de vapor (TREYBAL, 1980).

Na secagem de um sólido úmido com um ar de secagem com temperatura e umidade fixas, a temperatura do sólido sofre alteração imediatamente após o contato entre a amostra e o meio secante. Se a temperatura da superfície do sólido molhado atingir um valor constante, essa temperatura corresponderá ao valor da temperatura de bulbo-úmido do meio secante. Enquanto a temperatura permanece estável e a taxa de secagem se mantém constante, esta fase é denominada de *período de secagem a taxa constante*. Poucos alimentos apresentam esse período e, quando apresentam, ele costuma ser relativamente curto em relação aos demais.

Quando o movimento de migração de água dentro do sólido não é mais suficiente para compensar a evaporação e manter a condição de saturação na superfície, o sólido atinge o *teor de umidade crítico*. Além desse ponto, ocorre o aumento da temperatura do sólido e a diminuição da taxa de secagem, caracterizando o *período de taxa decrescente*, onde taxa de remoção de umidade é menor. A taxa de secagem é nula quando o sólido atinge o *teor de umidade de equilíbrio* (FOUST et al., 2008). A Figura 1 ilustra uma curva de secagem típica determinada sob condições constantes de temperatura, umidade relativa e velocidade do ar de secagem.

Figura 1 - Curva de secagem em condições constantes de secagem



O Segmento AB da Figura 1 representa o período no qual a temperatura do sólido varia até atingir o seu valor de regime permanente, quando então ela será constante. O período de taxa de secagem constante é representado pelo segmento BC, durante o qual toda a superfície exposta do sólido está saturada de água. Nesse período, a secagem ocorre como uma evaporação de uma massa de líquido e o sólido não influencia diretamente na taxa de secagem. A temperatura da superfície, neste caso, corresponde à temperatura de bulbo-úmido. No ponto C, o teor de água, no sólido, é insuficiente para manter sua superfície saturada, de forma que surgem zonas de insaturação na superfície. Dessa forma, o segmento da curva CD representa a secagem a partir de uma superfície que se torna, aos poucos, cada vez mais pobre em líquidos, diminuindo a taxa de saída de água. No ponto D, a superfície do produto está praticamente insaturada, pois não se encontra área significativamente saturada de líquido, e então, toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. O teor de umidade continua a cair lentamente, até atingir a umidade de equilíbrio, onde cessa a secagem (FOUST et al., 2008).

Segundo Oetterer, Regitano-d'Arce e Spoto (2006), se um alimento apresenta período de velocidade constante, sua temperatura permanecerá próxima da temperatura de bulbo úmido, devido ao efeito de resfriamento pela evaporação da água. Já no período de redução de velocidade, a quantidade de água evaporada diminui e, portanto, a temperatura da superfície se eleva até atingir a temperatura do ar de secagem. Por essa razão, no caso de secagem de alimentos, os maiores danos físicos e nutricionais ocorrem no período de taxa decrescente de secagem.

3.3.2. Secagem Intermitente

A secagem é uma operação unitária que demanda grande valor energético, e nesse contexto, uma alternativa que vem sendo estudada é a secagem intermitente, na qual se submete o produto a condições de secagem distintas. A intermitência, então, pode ser alcançada através da variação do fluxo de ar de entrada, da temperatura, da umidade ou da pressão de operação (MUJUNDAR; LAW, 2010). Além disso, pode-se alterar também o modo de fornecimento de energia ao produto, seja por convecção, condução, radiação ou micro-ondas (KUMAR et al, 2014). É válido ressaltar que essas variações podem ser aplicadas individualmente ou em conjunto.

De um modo geral, Mujundar e Law (2010) separam em dois grupos as maneiras de se aplicar a intermitência. O primeiro grupo é composto por operações de secagem nas quais o fornecimento de calor é intermitente, ou seja, nessas situações, a secagem intermitente consiste em submeter materiais a períodos de secagem alternados que podem ser definidos como secagem ativa e não-ativa. Durante a secagem ativa, ocorre o fornecimento de calor ao produto, enquanto que durante o período de secagem não ativa esse fornecimento é interrompido. Este tempo no qual o produto não tem fornecimento de calor, é chamado de período de *têmpera*, e nele ocorre a redistribuição da umidade, que migra do interior para a superfície do sólido, proporcionando assim uma redução do gradiente de umidade no produto (NISHIYAMA et al., 2006; CIHAN et al., 2007). As vantagens do emprego desse modo de intermitência se devem ao fato de que, com a migração da água do interior do sólido durante a *têmpera*, sua superfície passa a ter maior concentração de água, fazendo que com que no próximo estágio da operação, ocorra maior evaporação e, portanto, maior taxa de secagem (MUJUNDAR; LAW, 2010). No entanto, o uso da *têmpera* exige um maior tempo total de processamento, mesmo que proporcione uma elevação na taxa de secagem, devido ao tempo de interrompimento do fornecimento de calor, no qual o produto “descansa” para que haja atenuação dos gradientes de água no sólido. Além disso, a aplicação desse método é concentrada em grãos e cereais (CAO et al., 2004; VÁQUIRO et al., 2009).

O segundo método descrito por Mujundar e Law (2010) para obter uma secagem intermitente, consiste em modificar gradualmente as condições de processo durante a secagem, sendo que a partir dessa mudança, ocorre a diminuição da sua demanda energética. Uma maneira de aplicar essa mudança gradual é através da intermitência térmica, na qual a temperatura do ar de secagem sofre alteração durante o processo. Essa alteração deve ocorrer de forma que, enquanto a superfície do produto encontra-se predominantemente saturada de água, aplica-se uma temperatura de secagem alta. A partir da umidade crítica, quando se inicia o período de taxa de secagem decrescente e a superfície do produto encontra-se parcialmente insaturada, a temperatura do ar de secagem é diminuída. Dessa forma, no início da secagem, mesmo quando a temperatura do ar está alta, a temperatura superficial do alimento se mantém próxima da temperatura de bulbo úmido, preservando as propriedades e estrutura do produto (TREYBAL, 1980). Outra maneira para alcançar a intermitência, proposta por Chua et al. (2003), é através da inversão da direção do fluxo de ar. Nesse método de secagem, o ar teria sua direção invertida por um tempo, e depois retornaria a sua direção original.

Encontram-se poucos estudos sobre a secagem intermitente quando se trata de alimentos de alta umidade (CAO et al., 2004), ainda mais quando se refere à intermitência

térmica. Os trabalhos de secagem intermitente encontrados usam, em sua maioria, a têmpera. Destacam-se os trabalhos de Pan et al. (1997), que secaram cenouras em secadores de leito fluidizado a altas temperaturas com períodos de têmpera e obtiveram economia de 30 a 40% de energia. Pan, Zhao e Hu (1998), que avaliaram seu efeito na secagem intermitente de abóbora em secador de leito vibrofluidizado e constataram a redução do tempo de secagem, do gasto energético e da degradação de β -caroteno. Em 1999, Pan e colaboradores continuaram os estudos da aplicação da intermitência na secagem de cenouras, e obtiveram maior retenção de beta caroteno nas cenouras secas com intermitência, quando comparada à retenção obtida na secagem contínua. Resultados semelhantes foram obtidos por Kowalski et al. (2013) que também avaliaram o efeito da intermitência na secagem de cenouras. Cao et al. (2004) usaram a intermitência na secagem de cogumelos Maitake, através da variação da temperatura (30, 40 e 50°C) com períodos de têmpera (20 minutos) e obtiveram melhora na taxa de secagem, assim como Váquiro et al. (2009), que com a intermitência, obtiveram significativa elevação das taxas de secagem de manga. Da Silva et al. (2015) estudaram a intermitência na secagem convectiva com ar quente em fluxo vertical de bananas inteiras e seus resultados mostraram que com essa técnica, é possível reduzir o tempo de secagem, e portanto, economizar energia. Yang et al. (2013) usaram a intermitência na secagem de sementes de couve chinesa em secador de bomba de calor, e obtiveram economia de 48,1% de energia, quando comparado a secagem convectiva contínua em sua melhor condição, na qual a proporção da intermitência foi de 400 segundos de aplicação de calor e 800 segundos de têmpera.

A secagem intermitente não é aplicável somente a matrizes alimentares, nas quais há uma maior preocupação quanto às suas propriedades nutricionais e sensoriais. Kowalski e Pawłowski (2011) se dedicaram a estudar a influência da secagem intermitente na qualidade do produto quando esta é aplicada a materiais quebradiços, como a argila. Os autores realizaram a intermitência de duas maneiras, através da mudança periódica de temperatura e de umidade do ar de secagem, e verificaram que nos dois processos, ocorreu melhora na qualidade do material. Entretanto, foi observado que na secagem intermitente com variação da umidade do ar de secagem, a qualidade do produto foi sempre superior à qualidade dos produtos secos com intermitência de temperatura ou pela secagem convencional. Por outro lado, esse processo de secagem teve o maior consumo energético devido à elevada umidade relativa, superior até mesmo ao de secagem convencional. Por outro lado, a intermitência da temperatura forneceu produtos com qualidade superior àqueles secos pelo processo convencional e, o mais relevante, registrou o menor consumo de energia. Os autores ainda

concluíram que a secagem intermitente pode ser recomendada para outros materiais que podem apresentar fissuras quando expostos à operação de secagem, como a cerâmica e a madeira.

3.4. Atributos de qualidade

Nos alimentos, parâmetros de qualidade, como cor e textura, são essenciais para definir a escolha do produto pelo consumidor. É fato que os consumidores têm certas expectativas no que se refere a alimentos secos, especialmente quanto ao seu aspecto visual. Segundo Sturm, Hofacker e Hensel (2012), os consumidores tendem a associar a cor do produto e outras propriedades visuais com outros atributos como sabor e valor nutricional, ou ainda com a higiene e o prazo de validade. Por isso, a cor é um dos principais critérios a ser avaliado quando se trata de aceitação de frutas secas no mercado.

Além da cor, a textura, considerada como uma manifestação das propriedades reológicas, é um atributo primordial para aceitação do consumidor e, em certos alimentos, pode ser ainda mais importante do que o sabor (POMERANZ; MELOAN, 1971). De forma geral, a estrutura de frutas e vegetais é formada principalmente de celulose, de forma que o comportamento de fratura desse material é parte vital para o comportamento de fratura do vegetal. Sendo assim, visto que o comportamento da celulose é dramaticamente afetado pela quantidade de água presente no material, infere-se que a secagem influencia na sua estrutura, uma vez que reduz o teor e umidade (ROSENTHAL, 1999). Numerosas publicações indicam que a secagem afeta as propriedades reológicas do material, de forma que, quando este está úmido, tem comportamento visco elástico, mas ao ter sua umidade reduzida, passa a ter comportamento plástico (LEWICKI; JAKUBCZYK, 2004). Portanto, a velocidade e a temperatura do ar utilizadas na secagem convectiva possuem efeito substancial na textura dos alimentos, visto que ocorre a formação de gradientes de umidade e temperatura pela transferência simultânea de calor e massa, que resultam num acúmulo de tensões internas (LEWICKI; JAKUBCZYK, 2004). Neste contexto, a secagem rápida com temperaturas altas provoca maiores alterações na estrutura dos alimentos do que taxas de secagem moderadas, dado que em temperaturas mais altas ocorrem alterações químicas e físicas complexas na superfície e a formação de crostas endurecidas (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

Outro atributo relacionado à estrutura do alimento é a densidade, que muda devido ao encolhimento, sendo esta uma das principais mudanças físicas que ocorrem durante o processo de secagem (WITROWA-RAJCHERT; RZAÇA, 2009). O encolhimento tem uma consequência negativa sobre a qualidade do produto desidratado, pois a perda de volume causa, na maioria dos casos, um aumento não desejável na dureza no produto a ser consumido. Outra consequência do encolhimento é a redução da capacidade de reidratação do produto seco (MAYOR; SERENO, 2004).

A atividade de água também é um parâmetro importante no que diz respeito à qualidade de produtos alimentícios, pois sabe-se que a estabilidade dos mesmos tem relação inversa à atividade de água (KOWALSKI; SZADZIŃSKA, 2014). Definida como a razão entre a pressão parcial da água associada ao alimento e a pressão de vapor da água pura, na mesma temperatura, a atividade de água tem influência na vida de prateleira, segurança, textura, sabor e cheiro dos alimentos, além de permitir prever a estabilidade dos mesmos no que diz respeito às propriedades físicas, às taxas de reações de deterioração e ao crescimento microbiano (JANGAM; LAW; MUJUNDAR, 2010).

3.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética tem uma posição de destaque no campo da análise química de produtos alimentares, uma vez que é capaz de detectar, simultaneamente, um grande número de produtos químicos (açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos, compostos fenólicos, etc.) em um único espectro. Além disso, é rápida e apresenta simplicidade na preparação de amostras (BERREGI et al., 2003a). A ressonância magnética nuclear ainda tem chamado atenção em relação à área de controle de qualidade, devido à demanda das indústrias e agências de regulamentação por procedimentos analíticos mais rápidos, potentes e limpos (AMARAL, 2005). Alguns autores reportam a utilização da ressonância magnética nuclear para analisar ou caracterizar flavonóis, em sucos de maçã (BELTON et al., 1997, BERREGI et al., 2003a, 2003b, DEL CAMPO et al., 2006, HE; LIU, 2008), extrato da casca de maçã (LOMMEM et al., 2000), ou ainda em folhas de *Toona sinensis* (YANG et al., 2014) utilizadas para fabricação de chás. Segundo Marcone et al. (2013), que fizeram uma revisão sobre as diversas aplicações da ressonância magnética nuclear, essa técnica expandiu rapidamente no campo da ciência e tecnologia de alimentos devido ao aprimoramento de programas e instrumentação para coleta e análise dos dados, e

por isso tem sido usada em várias áreas, como a microbiologia de alimentos, química de alimentos, embalagens e na engenharia de alimentos. As aplicações da RMN na literatura são diversas, que vão desde análises qualitativas, controle de qualidade e de processo, até análise de aspectos funcionais ou nutricionais (MARCONE et al., 2013).

A base teórica da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi proposta por W. Pauli em 1924, quando sugeriu que certos núcleos atômicos deveriam possuir propriedades de *spin* e magnéticas. No entanto, somente em 1946 Felix Block e Eduard Purcell, trabalhando independentemente, demonstraram que os núcleos absorvem radiação eletromagnética em um campo magnético intenso devido ao desdobramento dos níveis de energia induzidos por esse campo. A RMN, então, está baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética numa região de radiofrequência (4-900 MHz) por um núcleo atômico submetido a um campo magnético (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

De forma geral, a proporção de prótons/nêutrons em um átomo resulta numa propriedade quântica denominada *spin*, que implica num momento magnético μ , característico de cada núcleo que, por sua vez, produz um campo magnético dipolar (LENS; HEMMINGA, 1998).

Nessa condição, qualquer isótopo que apresente números quânticos de spin, $I > 0$, ou seja, isótopos de números ímpares de prótons e/ou nêutrons, possibilita o fenômeno de ressonância magnética (AMARAL, 2005).

Os cinco núcleos de maior interesse para químicos e bioquímicos são o ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F e ^{31}P , e todos têm número quântico de spin igual a $\frac{1}{2}$. Entre esses, o isótopo do ^1H é o mais usado na análise de alimentos, devido sua abundância isotópica de 99,98%. Quando um núcleo de spin = $\frac{1}{2}$ é exposto a um campo magnético externo B_0 , seu momento magnético se orienta para alguma das duas direções com respeito ao campo (paralelo ou antiparalelo), dependendo de seu estado quântico magnético (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

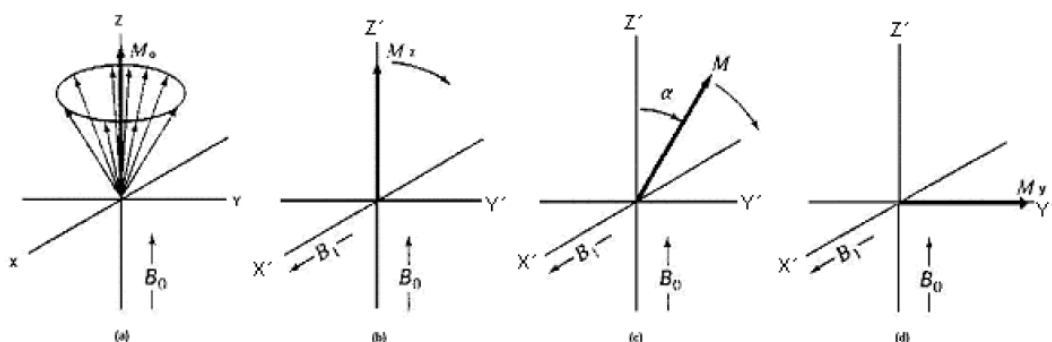
Para que ocorra o fenômeno de ressonância magnética nuclear é necessário causar perturbação ao sistema, o que é feito através da aplicação de um pulso de radiofrequência (RF) perpendicularmente ao campo magnético, conforme Figura 2. Na Figura 2a a molécula está exposta ao campo magnético (B_0) e exibe um movimento de precessão, no qual o seu eixo rotacional precessa em torno do vetor que representa o campo magnético aplicado (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Esta frequência de precessão (ω) é proporcional ao campo magnético externo (B), característica de cada núcleo e dada por

$$\omega = \lambda \cdot B \quad (1)$$

onde λ é uma propriedade particular de cada isótopo chamada fator giromagnético. Esta é a chamada frequência de Larmor.

Nesse caso, o momento magnético dos núcleos está representado pelo vetor M_0 . Já na Figura 2b a somatória dos vetores do momento magnético dos núcleos é demonstrada pelo vetor de magnetização M_z e está alinhado ao eixo Z no instante em que é aplicado um pulso de RF perpendicular ao campo magnético principal (B_1). Ao absorver a energia de RF adicionada ao sistema, a magnetização tem seu ângulo α modificado, rotacionando ao redor do eixo B_1 (AMARAL, 2005). Essa extensão da rotação depende da intensidade e da duração do pulso. Para muitos experimentos de ressonância magnética nuclear, a largura desse pico é selecionada de forma que α seja 90° , para que então, se obtenha a intensidade máxima no espectro (Figura 2d).

Figura 2 – Comportamento dos momentos magnéticos de núcleos em um campo magnético; (a) – Momentos magnéticos imediatamente antes do pulso de RF; (b) Aplicação de RF perpendicularmente ao campo magnético principal; (c e d) – Rotação do vetor de magnetização M durante o tempo de duração do pulso.



Após cessar o pulso de RF, o núcleo retorna ao seu estado de menor energia, por um processo chamado relaxação. Durante esse processo, que ocorre no intervalo de tempo após a aplicação de cada pulso, os núcleos emitem um sinal, no domínio do tempo, denominado Decaimento por Indução Livre, ou FID do inglês *Free Induction Decay*. Conforme o processo de relaxação ocorre, o sinal decresce até que a componente transversal do vetor magnético aproxima-se de zero (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). O sinal de FID é dado, então, no domínio do tempo, e embora ele comporte informações sobre os spins nucleares importantes como frequências de ressonância e abundância relativa, ele não pode ser avaliado diretamente. Para isso, é necessário transformar esse sinal para o domínio das frequências (espectro) através da transformada de Fourier (DA SILVA, 2008).

Núcleos magnéticos de mesmas espécies podem ressoar em frequências distintas, visto que a frequência de ressonância de cada núcleo depende do ambiente químico no qual está inserido. Esse fenômeno é denominado deslocamento químico, e ocorre a partir de campos magnéticos secundários produzidos pelo movimento dos elétrons em torno do núcleo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). O deslocamento químico, apesar de ser dependente do campo magnético principal, é definido de acordo com um parâmetro adimensional δ que expressa o deslocamento relativo em ppm (partes por milhão) conforme a Equação 2:

$$\delta = \frac{(\sigma_r - \sigma_a)}{\sigma_r} \cdot 10^6 \quad (2)$$

onde σ_a é a frequência de ressonância do composto de interesse e σ_r é a frequência de um composto de referência. O composto de referência deve ser quimicamente inerte, e seu sinal deve ser intenso e afastado dos picos do composto de interesse (BERREGI et al., 2003b). Um dos compostos de referência mais utilizados é o TMS (tetrametilsilano) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009), que tem deslocamento $\delta = 0$ ppm. Outros compostos de referência também podem ser usados, como o TSP (ácido 3-(trimetilsilil) propionico-2,2,3) (BELTON et al., 1997; DA SILVA, 2008; TYNKKYNNEN et al. 2008), TSS (ácido 3-(trimetilsilil)propanossulfônico) (BERRIGI et al., 2003b; DEL CAMPO et al., 2006) e DSS (sal sódico de ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanossulfônico) (TYNKKYNNEN et al. 2008; BESSLER et al., 2010), sendo este último o padrão interno selecionado para esse trabalho.

Em análises de ressonância magnética cuja a extração do composto de interesse seja feita com solvente, ocorre que a concentração de solvente é superior à concentração de soluto, fazendo com que o espectro resultante da análise seja dominado pelo sinal do solvente. Dessa forma, os sinais do soluto têm sua análise dificultada, uma vez que seus picos aparecem muito próximos ou abaixo dos picos do solvente, que são mais intensos e largos. Outro problema relacionado à concentração elevada de solvente é a saturação do receptor, causando distorções na linha de base (ZHENG; PRICE, 2010).

Uma maneira de se minimizar os efeitos dos solventes, é através do uso de solventes deuterados, ao invés de protonados (ZHENG; PRICE, 2010). Entretanto, solventes deuterados apresentam custos excessivamente elevados, o que muitas vezes inviabiliza seu uso. Dessa forma, é necessário suprimir o sinal do solvente. O método ideal seria aquele que pudesse fazê-lo sem causar qualquer modificação no espectro, porém, isso é muito difícil, e talvez não seja possível. Existem várias técnicas para supressão de sinal de solvente e novas técnicas

estão sendo estudadas (ZHENG; PRICE, 2010; POULLET; PINTELON; VAN HUFFEL, 2009), sendo que, geralmente, se dividem em métodos de sequência de pulsos e métodos de pós-processamento (ZHENG; PRICE, 2010). Os métodos pós-processamento consistem em um tratamento matemático dos sinais, e são empregados após o espectro ser obtido. Esses métodos apresentam dificuldades, pois nem sempre é possível descrever o sinal do solvente através de uma função analítica, o que possibilitaria mudanças no sinal e na fase. Além disso, é uma técnica que se aplica a espectrômetros com eletrônica mais sofisticadas, que nem sempre são disponíveis em laboratórios. Os métodos de sequência de pulsos consistem em uma série de pulsos e gradientes de radiofrequências que conseguem afetar os spins das amostras. Uma supressão ideal, nesse caso, seria se todos os spins do solvente fossem afetados pela mesma radiofrequência, mas a heterogeneidade dos campos magnéticos torna isso pouco provável. Dentre os métodos de sequência de pulsos, está a saturação do sinal do solvente, na qual a técnica mais simples é a pre-saturação do mesmo, utilizada neste trabalho. O método envolve a aplicação de dois pulsos na frequência do solvente: o primeiro pulso é longo e de baixa potência, e promove a excitação dos spins em uma banda de 1 Hz, o segundo pulso é menor, porém, de intensidade mais elevada. Se a velocidade de excitação do segundo pulso exceder o tempo de relaxação longitudinal do núcleo, o sinal do solvente não será observado no espectro, visto que os níveis populacionais tornaram-se iguais (DUARTE, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Nesse trabalho foram utilizadas maçãs da variedade Fuji, produzidas em São Joaquim, no estado de Santa Catarina, pela produtora Sanjo, da marca Dádiva. As frutas foram adquiridas na CEAGESP (Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo) de São José do Rio Preto.

Os reagentes utilizados nas análises propostas no trabalho foram: Tolueno P.A da marca Dinâmica (PubChem CID: 1140), Metanol P.A da marca Synth (PubChem CID: 1140), Ácido Clorídrico da marca Dinâmica (PubChem CID: 313), Ácido clorogênico cristalino da marca Sigma Aldrich (PubChem CID: 1794427), Óxido de deutério (Água deuterada) da

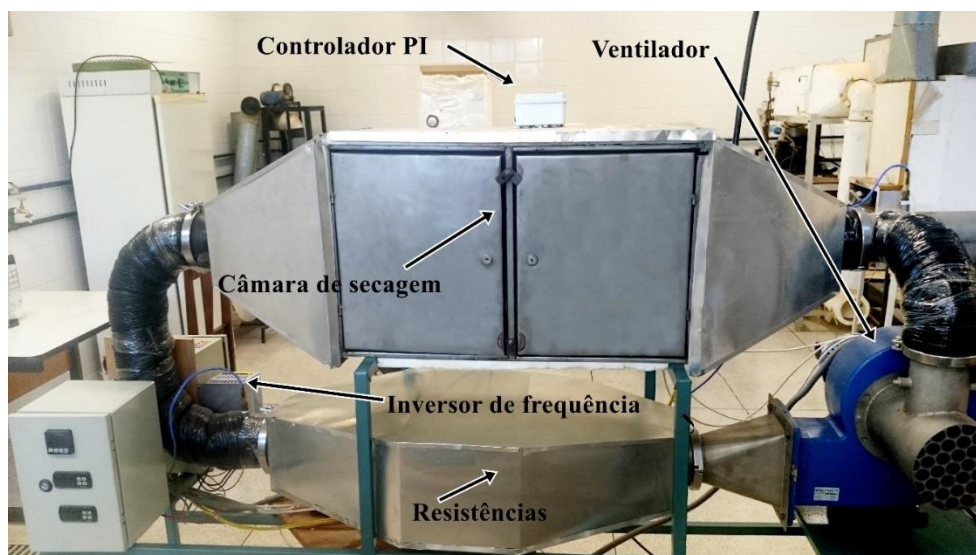
Sigma Aldrich (PubChem CID: 24602); DSS (2,2-Dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate sodium salt) da marca Sigma Aldrich (PubChem CID: 5167273).

4.2. Equipamentos

4.2.1. Secador

Os experimentos de secagem foram conduzidos em dois secadores idênticos de leito fixo com convecção forçada de ar aquecido, equipados com ventilador centrífugo (modelo Siroco VSI 195, marca Ibran, São Paulo, Brasil), com motor de 2.0 CV, 3400 rpm, vazão máxima de 42,9 m³/min, pressão máxima de 171 mmH₂O e velocidade do ar controlada por um inversor de frequência (modelo CWF10, marca WEG, Santa Catarina, Brasil) conectado ao motor do ventilador. O ar é aquecido através de resistências elétricas. Um controlador tipo PI é utilizado para controlar a temperatura do ar de secagem. A câmara de secagem tem área seccional de 13,86×10⁻² m², e o fluxo de ar incide paralelamente às amostras, dispostas entre as bandejas teladas construídas em aço inox. A Figura 3 ilustra o secador 2.

Figura 3 – Secador de leito fixo com convecção forçada – Planta de secagem/IBILCE



Cada secador possui quatro sensores tipo PT100 e um sensor de umidade (modelo DO9861T-R, marca ImPac®, Itália) que estão conectados a um sistema de aquisição de dados (ImPac®) para transmissão dos dados a um computador, onde temperatura e umidade relativa

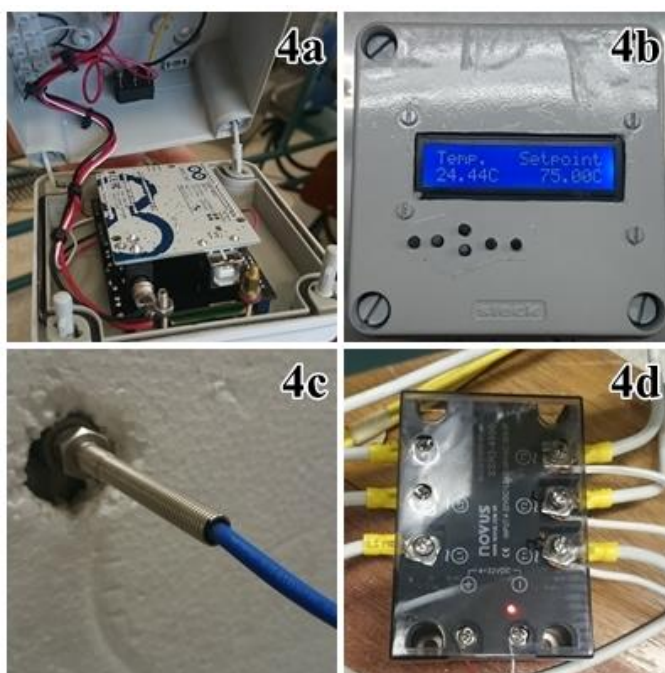
são registrados ao longo do tempo num programa compatível com planilhas eletrônicas Excel da Microsoft.

Durante a execução deste projeto foram realizadas várias montagens e adaptações nesses equipamentos, desde a substituição dos ventiladores, o nivelamento do corpo do equipamento, através de cortes e soldagem de peças de aço inoxidável, a substituição dos apoios das bandejas por hastes finas de aço inoxidável e, o mais importante, adição de novos controladores de temperatura. Isso melhorou o desempenho do equipamento, ampliou a faixa de velocidades e proporcionou grande estabilidade das temperaturas.

4.2.2. *Alteração no sistema de controle*

O novo sistema de controle foi composto por um microcontrolador AVR ATmega 328P (Figura 4a) acoplado à uma IHM (Interface homem máquina) LCD 16x2cm (Figura 4b), uma placa para o microcontrolador (Arduino Uno Rev3) (Figura 4a), Sensor de temperatura LM 35 (0-10mV/°C) encapsulado, com rosca NTP 1/4" INOX (Marca ADD Therm, São Paulo, Brasil) (Figura 4c), relê de estado sólido trifásico (modelo SSR3 4890, marca Novus) (Figura 4d).

Figura 4 – a: Microcontrolador ATmega 328p, placa Arduino Uno Rev3, b: IHM, c: sensor de temperatura e d: Relê de estado sólido



4.2.3. Implementação no sistema de aquisição de dados

No estudo da intermitência térmica é importante que se acompanhe a temperatura da superfície do material que está exposto ao ar de secagem. Para tornar possível o monitoramento da temperatura de superfície das maçãs em fatias, foi instalado um módulo de aquisição de dados para 8 termopares, de maneira a medir a temperatura diretamente nas amostras. Esse módulo foi configurado para leitura direta de termopares do tipo T (cobre-constantan) que foram construídos com bainha de 1,5 mm de diâmetro, permitindo que sejam facilmente inseridos nas proximidades da superfície das amostras. Os cabos desses sensores são de PVC, e por isso, apresentam limitada resistência a temperaturas acima de 70 °C. Para evitar danos aos cabos, esses foram envolvidos com fita autoclavável, e introduzidos nos secadores.

Mais dois termopares ainda foram instalados em outros dois módulos, com o auxílio de sensores de temperatura tipo T para permitir a leitura dos mesmos. Esses outros dois módulos dispõem de canais para quatro sensores PT 100, com seus respectivos transmissores de temperatura, cujos sensores, dispostos em cada secador, são responsáveis pelo mapeamento da temperatura nas câmaras de secagem. A um desses módulos está ligado um anemômetro de fio quente, que permite determinar a velocidade do ar nos secadores. Também há dois higrômetros conectados ao sistema de aquisição de dados, um em cada secador.

As alterações no sistema realizadas para adicionar termopares adequados foram conduzidas durante este projeto, de tal forma que a tomada de temperatura superficial das amostras pudesse ser realizada, uma vez que a etapa preliminar de monitoramento dessa temperatura seria crucial para o delineamento experimental deste estudo de intermitência.

4.3. Métodos

4.3.1. Alteração do controlador

4.3.1.1. Procedimento preliminar

Para estudar a intermitência térmica é necessário um controle refinado da temperatura, uma vez que a mesma influencia a difusão da água e consequentemente, as taxas de secagem. O secador utilizado neste trabalho era equipado com um controlador com saída de controle

tipo ON/OFF (modelo N440, marca Novus, Rio Grande do Sul, Brasil). O funcionamento desse tipo de controle é básico, e consiste em comparar o sinal de entrada com dois sinais diferentes, chamados de limites inferior e superior. Quando o sinal de entrada assume valor menor que o limite inferior, o controlador aciona a potência máxima do equipamento, e quando o sinal de entrada chega ou excede o valor superior, o sinal de saída passa ser o mínimo (ou zero), fazendo com que nenhuma potência seja aplicada. A principal desvantagem desse tipo de controlador é a variação permanente do valor de saída em torno do valor de referência, que faz com que seu uso não seja satisfatório. Uma solução foi a implantação de controlador tipo PI (Proporcional e Integral), um tipo de controlador mais elaborado que tem seu funcionamento baseado na leitura do erro (diferença entre o *set point* e o sinal de entrada), que é corrigida pela multiplicação de uma constante de proporcionalidade. À ação proporcional, é somada a ação integral, que elimina o erro em regime estacionário (CAON JUNIOR, 1999).

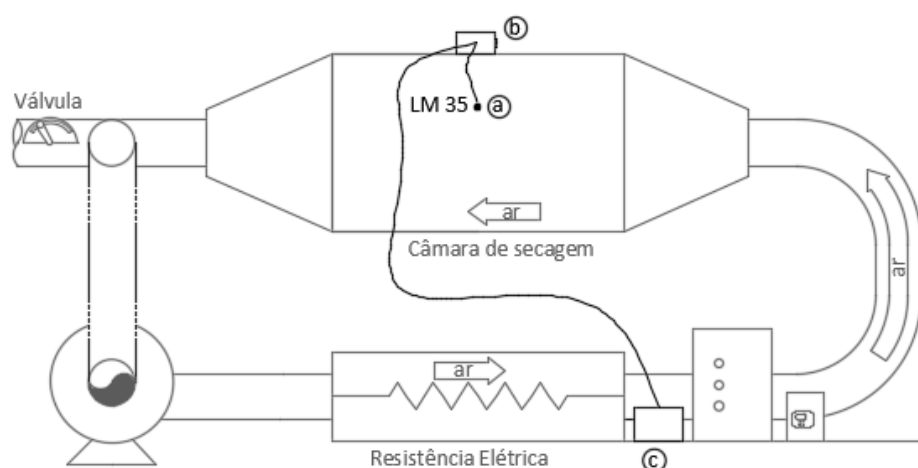
Contudo, um diferencial da implantação desse novo controle foi a montagem desse sistema, ao invés de utilizar um controlador pronto, o que personalizou o controle considerando a realidade dos secadores e resultou num ajuste fino de temperaturas. Para isso, as resistências elétricas do secador foram caracterizadas com leituras de temperatura (0 a 100 °C), através das quais determinou-se a equação da resposta da resistência. Foi utilizado o mesmo sensor designado para controle do processo, cuja equação de caracterização foi disponibilizada no manual do produto. Considerou-se a planta como um sistema de malha fechada (realimentado) e embora o secador seja equipado com um ventilador, a velocidade do ar não foi considerada uma perturbação no sistema durante o ensaio de secagem, pois foi mantida constante. Para determinar os valores de K_p e K_i foi utilizada a segunda regra de Ziegler e Nichols (OGATA, 2004). Os valores encontrados para os ganhos proporcional e integral foram $K_p = 10$ e $K_i = 0,59$ respectivamente.

4.3.1.2. Montagem do sistema de controle

O sensor de temperatura (LM 35) foi instalado próximo ao centro da câmara de secagem, como mostra a Figura 5 (a). Dessa forma, o sensor lê a medida de temperatura e envia o sinal ao controlador (b), que ao receber o sinal de entrada, envia um sinal de comando ao relê de estado sólido (c). Com o sinal recebido em corrente contínua (DC), o relê atua sobre a resistência do secador, que está ligada em corrente alternada (AC). Dessa forma, o relê efetua o chaveamento, ligando e desligando a alimentação das resistências rapidamente,

conforme o sinal do controlador, modificando assim a quantidade de energia recebida por elas. Utilizou-se o sistema operacional *open source* e programação em linguagem C/C++.

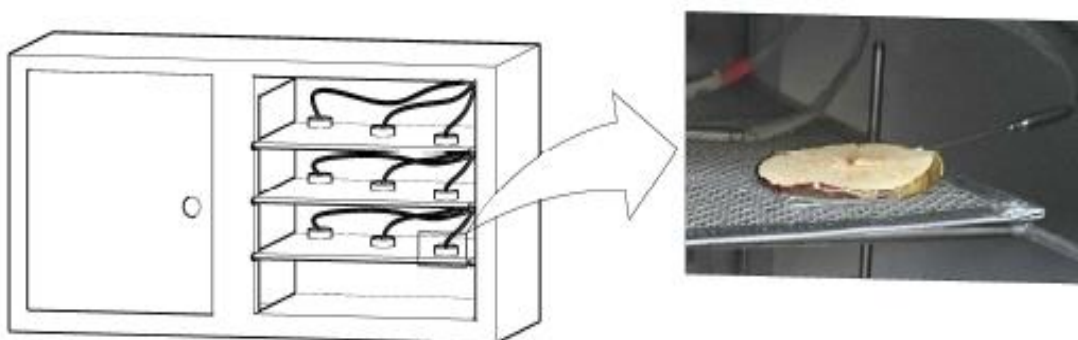
Figura 5 – Vista posterior do secador convectivo – Montagem do sistema de controle. a: sensor de temperatura (LM35), b: Controlador PI, c: relê de estado sólido



4.3.2. Comportamento da temperatura de superfície das fatias de maçã

A temperatura da superfície das fatias da maçã foi monitorada durante secagens conduzidas nas temperaturas de 75 °C, 85 °C e 95 °C, com auxílio de nove termopares tipo T com bainha de 1,5 mm de diâmetro, os quais foram inseridos cuidadosamente e tão próximo quanto possível da superfície da maçã, fatiada com espessura de 5 mm, sem que houvesse exposição direta do sensor de temperatura ao ar de secagem. Os termopares foram previamente calibrados em banho termostático baseados na aferiação de termômetros padrão, na faixa de temperatura de 23 °C a 96 °C. Posteriormente as fatias de maçã foram acomodadas em pontos específicos das bandejas do secador, previamente demarcados. A distribuição de fatias com termopares no secador foi feita de modo a eliminar possíveis fontes de variabilidade nas determinações de temperatura devido às possíveis heterogeneidades das condições de secagem para cada secador. Dessa forma, foram distribuídas 3 fatias em cada uma das 3 bandejas utilizáveis do secador. Em cada bandeja, as fatias foram posicionadas, no canto superior esquerdo, no centro e no canto inferior direito das bandejas, como ilustra a Figura 6.

Figura 6 – Câmara de secagem do secador convectivo com a posição das fatias de maçã durante o monitoramento da temperatura da superfície por termopares.



As maçãs foram retiradas do refrigerador no dia anterior aos ensaios afim de garantir temperaturas iniciais homogêneas e próximas da temperatura ambiente. Foram realizadas três secagens que duraram cerca de 60 minutos em cada uma das temperaturas (75 °C, 85 °C e 95 °C) e os dados obtidos pelos termopares foram registrados a cada 2 segundos pelo sistema de aquisição de dados.

4.3.3. Ensaios de secagem

4.3.3.1. Preparação da amostra

As maçãs Fuji foram armazenadas em refrigerador com temperatura controlada (aproximadamente 2° C) . No fim do dia anterior à secagem, as maçãs foram retiradas do refrigerador e mantidas em temperatura ambiente. No dia da secagem, as maçãs foram higienizadas em água corrente e sanitizadas em um banho de 10 minutos em solução de água sanitária (8 mL/L de água). A seguir, as maçãs foram fatiadas, com espessura de 5 mm, em um fatiador de frios (Marca ECO, São Paulo). Após fatiadas, as maçãs foram imersas em água destilada por, no máximo, cinco minutos, para minimização do escurecimento enzimático, muito característico da maçã. Finalizado o fatiamento, as maçãs foram retiradas da água, dispostas em papel absorvente para retirada da água em excesso e então, acomodadas nas bandejas teladas do secador. Sobre elas foi fixada outra bandeja com fechos de tal forma que as fatias se mantiveram o aproximadamente planas durante toda a secagem. Feito isso, as bandejas foram pesadas e colocadas no secador já estabilizado na temperatura selecionada para o processo. O uso de uma bandeja telada sobre as fatias da maçã se fez necessário pois,

com a ausência da mesma, o ar de secagem arrastaria as fatias no decorrer do processo. Além disso, a deformação das fatias foi mais intensa na ausência da mesma sobre as maçãs.

4.3.3.2. Secagem intermitente e contínua

Foram realizados 7 ensaios de secagem intermitente, e 3 ensaios de secagem contínua, em duplicata, totalizando 13 secagens. Os valores de tempo do primeiro estágio de secagem intermitente temperatura de todos os ensaios são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de temperatura e tempo de secagem intermitente e contínua

Secagem	Temperatura Estágio 1	Tempo	Temperatura Estágio 2
Intermitente	85 °C	45 min	60 °C
	85 °C	45 min	70 °C
	95 °C	45 min	60 °C
	85 °C	60 min	60 °C
	85 °C	30 min	60 °C
	75 °C	45 min	60 °C
	85 °C	45 min	50 °C
Contínua	50 °C	-	50 °C
	60 °C	-	60 °C
	70 °C	-	70 °C

Os ensaios de secagem intermitente foram realizados utilizando-se dois secadores convectivos idênticos. O secador 1 foi escolhido para operar nas temperaturas mais altas, de forma que o primeiro estágio de todos os ensaios de secagem intermitente foram realizadas nesse equipamento. Consequentemente, o secador 2 foi utilizado no segundo estágio de secagem intermitente, em temperaturas mais amenas. Os ensaios de secagem intermitente ocorreram de forma que, durante o primeiro período de secagem, a uma temperatura mais alta, as bandejas eram colocadas no secador 1. Decorrido o tempo de secagem na temperatura alta, as bandejas eram retiradas do secador 1 e imediatamente inseridas no secador 2, onde permaneciam até peso constante, o que corresponde a uma umidade final das amostras entre 4 e 0,05 kg·kg⁻¹. A velocidade do ar de secagem foi 2 m·s⁻¹ em ambos os secadores, permanecendo constante durante todos os ensaios de secagem deste trabalho. Os dois secadores eram ligados antes de iniciar cada ensaio, para somente receberem as bandejas com as fatias de maçã quando sua temperatura atingisse o regime estacionário. Pesagens sucessivas

foram realizadas durante as secagens em uma balança semi-analítica (modelo BK 4000, marca Gehaka, São Paulo, Brasil).

Os ensaios de secagem contínua ocorreram de forma semelhante às secagens intermitentes, com a excessão da troca de secadores.

4.3.4. Modelo matemático

A secagem de frutas e hortaliças geralmente não apresenta período de taxa de secagem constante, e mesmo quando este período é detectado, costuma ser bastante curto quando comparado ao período total de secagem. Desse modo, a maior parte do processo de secagem transcorre no período de taxa decrescente, que pode ser representado pela lei de Fick, conforme a Equação 3 (CRESMASCO, 1998; BIRD et al., 2001)

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D \nabla^2 \rho_w \quad (3)$$

onde D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ρ_w é concentração mássica de água ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e t é o tempo (s).

Numa forma aproximada, onde se assume que a concentração de sólidos é constante ao longo do sistema, a Equação 3 pode ser escrita em termos de fração mássica, em base seca:

$$\frac{\partial X_w}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 X_w \quad (4)$$

onde D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), X_w é a fração mássica ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$), em base seca, e t é o tempo (s).

Aplica-se então, a condição inicial e as condições de contorno, considerando a aproximação das fatias de maçã à geometria de uma placa infinita com dimensões $-l < z < l$:

$$t \leq 0, \quad X_w = X_w^0 \quad (5)$$

$$t > 0, \quad \left. \frac{\partial X_w}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (6)$$

$$t > 0, \quad z = \pm l, \quad X_w = X_w^{eq} \quad (7)$$

onde X_w^0 é a fração mássica inicial de água em base seca ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), e X_w^{eq} é a fração mássica de água no equilíbrio em base seca ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

A solução analítica da equação de difusão, integrada ao longo da distância z para uma placa infinita, considerando resistência externa desprezível e cuja espessura é descrita segundo $-l < z < l$, é apresentada pela Equação 8 (CRANK, 1975)

$$MR = \frac{\bar{X}_w - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4l^2}\right] \quad (8)$$

onde MR é o adimensional de concentração de água, $\bar{X}_w$ representa a fração mássica de água média em base seca ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$) num tempo t (s), D_{ef} representa o coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Portanto, nesse trabalho os dados de coeficientes de difusão efetivos, foram obtidos com base na segunda Lei de Fick, utilizando-se a solução analítica para uma placa infinita, integrada na distância, com doze termos da série (Equação 8). Apesar da equação ter sido integrada sobre a espessura da fatia, utilizou-se um método aproximado para consideração do encolhimento do sólido, que foi a inserção de uma espessura variável para a fatia de maçã ($2 \times l$), para cada tempo de secagem, determinada como uma função linear com a umidade da amostra, em base seca, na Equação 8 (GARCIA et al., 2007; MOLINA FILHO et al., 2016), resultando na Equação 9.

$$MR = \frac{\bar{X}_w - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{(aX + b)^2}\right] \quad (9)$$

onde a representa o coeficiente angular da reta, b o coeficiente linear e X , a umidade em base seca para cada tempo t de secagem (APÊNDICE A).

Para determinar a função, considerou-se que o encolhimento foi proporcional à perda de água durante a secagem. Para tanto, tomou-se o valor inicial da espessura das fatias de maçã, tido como a média das espessuras de fatias escolhidas aleatoriamente no lote preparado para cada secagem e descartadas depois dessa medida (≈ 5 mm). A espessura também foi medida ao final de cada ensaio. Assim, com espessura e umidade inicial e espessura e umidade final, foi determinada uma função dessa dimensão, linear com a umidade do alimento, a qual foi aplicada ao primeiro e ao segundo estágio de secagem.

A determinação dos coeficientes de secagem foi realizada para cada uma das etapas, separadamente. Na primeira etapa, para a determinação das condições da equação diferencial parabólica, a umidade inicial foi tomada como a da maçã *in natura*, enquanto que a de equilíbrio foi considerada a umidade de equilíbrio do segundo estágio de secagem. Como a utilização da equação semelhante à equação de Fick na primeira etapa de secagem é uma aproximação, visto que a superfície da maçã apresenta alguma saturação e sua temperatura é mais baixa que a do ar de secagem, estabeleceu-se utilizar um valor de equilíbrio a uma temperatura mais baixa.

A umidade de equilíbrio foi determinada em amostras que permaneceram nas condições de secagem até atingirem peso aproximadamente constante. Como os valores de umidade de equilíbrio resultaram muito similares em todas as secagens, utilizou-se a umidade de equilíbrio do próprio ensaio.

Os coeficientes de difusão foram determinados segundo o ajuste da equação de Fick aos dados experimentais, com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963) usado na estimativa dos parâmetros não lineares pelos mínimos quadrados.

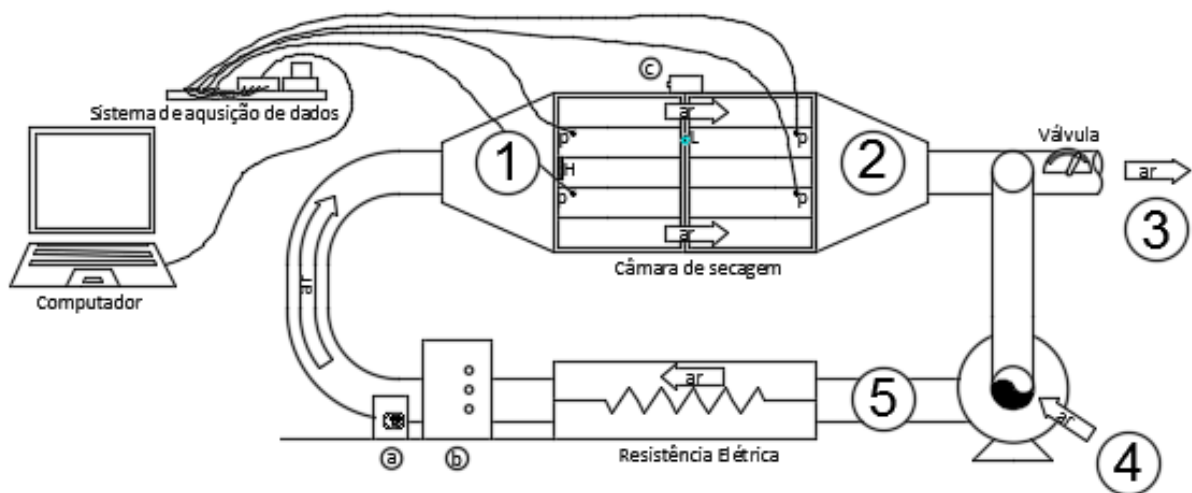
4.3.5. *Balanco de energia*

Foram realizados balanços de energia considerando a secagem adiabática e, partindo-se do princípio de um equilíbrio perfeito entre o ar removido do secador e o ar que realimenta o equipamento, considerou-se a massa total de ar no interior do secador constante. Por isso, o balanço de energia foi escrito em termos de taxa de ar seco, o que permite desconsiderar o efeito da densidade do ar devido à temperatura e umidade relativa (PERRÉ et al., 2012). As propriedades do ar ambiente e aquecido (entalpia e umidade absoluta) foram determinadas através de uma carta psicrométrica considerando a altitude de São José do Rio Preto (498 m). Os valores de entalpia e umidade absoluta do ar ambiente foram padronizadas para todos os balanços, e foram obtidos utilizando-se a média dos valores de temperatura e umidade relativa do ar registrados em cada dia de secagem. O volume úmido foi calculado de acordo com a Equação 10 (TREYBAL, 1980):

$$v_i = (0,00287 + 0,00462 \times Y) \times (T + 273) \quad (10)$$

onde v é o volume úmido, dado em m^3 de mistura $\cdot \text{kg ar seco}^{-1}$, Y é a umidade absoluta do ar ($\text{kg vapor} \cdot \text{kg ar seco}^{-1}$) e T a temperatura, em $^{\circ}\text{C}$, e i representa a posição dentro do secador conforme ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Diagrama esquemático do secador. (a) inversor de frequência; (b) disjuntor geral e acionadores das resistências; (c) controlador de temperatura; (p) PT 100; (H) higrômetro; (L) sensor de temperatura acoplado ao controlador.



A vazão de ar seco na posição 1 (Figura 7) pode ser calculada baseada na velocidade do ar medida instrumentalmente dentro do secador, sua área transversal e o volume úmido, conforme a Equação 11.

$$\dot{m}_1 = \frac{v \cdot S}{v_1} = \frac{\dot{Q}_1}{v_1} \quad (11)$$

onde $\dot{m}_1$ é a taxa de ar seco que escoar na posição (1) do secador ($\text{kg ar seco} \cdot \text{s}^{-1}$), $\dot{Q}_1$ é a vazão de ar da mistura ($\text{m}^3 \text{ mistura} \cdot \text{s}^{-1}$) e v_1 é o volume úmido (m^3 de mistura $\cdot \text{kg ar seco}^{-1}$) na posição (1) do secador.

Considerando que a massa de o ar seco que chega às bandejas seja a mesma que sai das bandejas, então:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (12)$$

onde $\dot{m}$ é a taxa de ar seco que escoar pelo secador ($\text{kg ar seco} \cdot \text{s}^{-1}$) e o subíndice representa a posição no secador.

A umidade absoluta do ar que deixa as bandejas (posição 2) foi determinada segundo:

$$Y_2 = Y_1 + \frac{\dot{E}}{\dot{m}_1} \quad (13)$$

onde Y é a umidade absoluta do ar ($\text{kg vapor} \cdot \text{kg}^{-1}$ ar seco) e $\dot{E}$ representa a taxa de água evaporada, em $\text{kg vapor} \cdot \text{s}^{-1}$, calculada a partir das curvas de secagem experimentais.

A massa de ar seco que sai do secador a uma taxa $\dot{m}_3$ (posição 3) pode ser encontrada através da Equação 14, resultante de um balanço de massa simples:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 \cdot \left(\frac{Y_2 - Y_1}{Y_2 - Y_4} \right) \quad (14)$$

A massa de ar fresco que entra (posição 4) é equivalente à massa de ar que deixa o secador (posição 3), logo:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 \quad (15)$$

onde $\dot{m}_3$ e $\dot{m}_4$ são as taxas de ar seco nas posições 3 e 4 respectivamente.

A porcentagem de ar reciclado em relação ao ar que deixa o secador, variou entre 95 e 97%, sendo estimada através da Equação 16, e com medições de vazão feitas nos secadores. Pequenas diferenças resultaram das condições do ar de secagem e seu correspondente volume úmido.

$$\text{Reciclo (\%)} = \frac{(\dot{Q}_1 - \dot{Q}_3)}{\dot{Q}_1} = \frac{(\dot{m}_1 v_1 - \dot{m}_3 v_3) \cdot 100}{\dot{m}_1 v_1} \quad (16)$$

Considerando uma secagem adiabática, a entalpia do ar que passa pelas resistências pode ser calculada segundo:

$$H_5 = \frac{(\dot{m}_1 - \dot{m}_3)H_1 + \dot{m}_4 H_4}{(\dot{m}_1 - \dot{m}_3) + \dot{m}_4} \quad (17)$$

onde H é a entalpia do ar aquecido ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ar seco). Dessa forma, a quantidade de energia necessária para aquecer o ar pode ser calculada pela diferença entre a energia antes e depois das resistências:

$$\dot{q} = \dot{m}_1 H_1 - \dot{m}_1 H_5 \quad (18)$$

Dado que a taxa de secagem decresce durante o processo, a energia requerida para aquecer o ar foi calculada para cada período entre pesagens sucessivas, sob a hipótese de que a evaporação ocorria regime estacionário dentro de cada um dos períodos.

4.3.6. *Análise de energia*

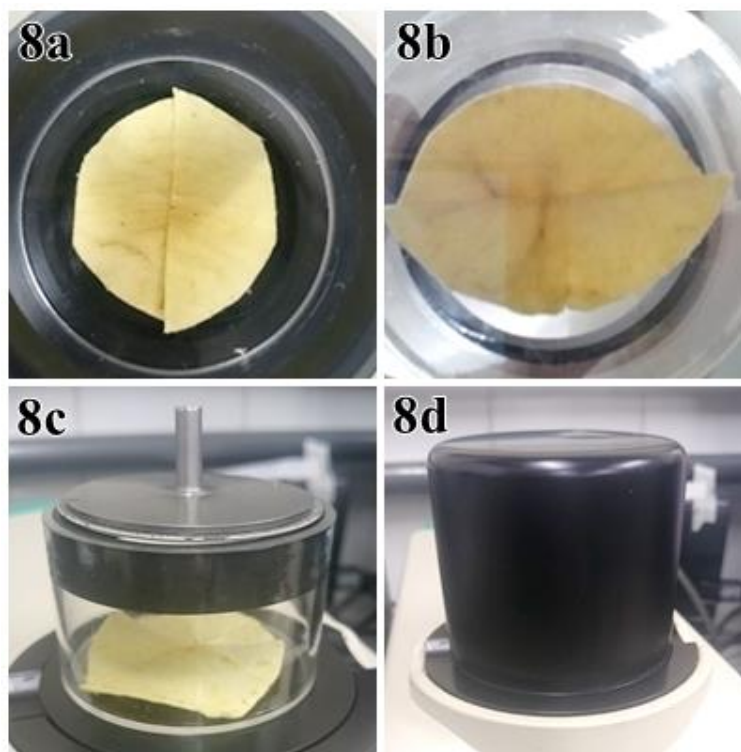
A análise de energia foi feita através de um analisador de energia (Marca Embrasul, modelo RE 7000/Pt portátil, Rio Grande do Sul, Brasil) instalado nos fios de alimentação elétrica dos blocos de resistências do secador durante determinado tempo de secagem. O primeiro estágio da secagem intermitente foi medido em tempo integral, isto é durante os 45 minutos de cada temperatura (75, 85 e 95 °C). No caso em que o primeiro estágio durou 60 minutos, o consumo foi calculado através da extrapolação dos dados do analisador. Para o segundo estágio, foram conduzidas secagens às temperaturas de 50, 60 e 70 °C, durante as quais o analisador registrou valores de consumo por 6, 4 e 4 horas respectivamente. Esses registros foram utilizados nos cálculos de consumo energético das secagens intermitentes e correspondentes secagens contínuas. Os valores de consumo das secagens completas foram obtidos pela extrapolação dos dados registrados pelo analisador.

4.3.7. *Métodos analíticos*

4.3.7.1. *Análise da cor*

A cor das fatias de maçãs foi determinada através de um espectrofotômetro de bancada (Marca HunterLab, modelo ColorFlex45/0, Estados Unidos). Fatias de maçã sem casca e sem semente foram acomodadas em um copo de quartzo próprio do equipamento, de forma que não sobrassem espaços não preenchidos na área de leitura, conforme Figura 8a e 8b. Após a acomodação, o copo foi fechado com uma tampa de metal com fundo branco (Figura 8c), apropriada para esta medida, e o conjunto foi colocado sobre a porta apropriada do espectrofotômetro, com abertura de 32 mm. Antes da análise, o copo de quartzo ainda foi coberto por outro copo preto, invertido (Figura 8d).

Figura 8 – Acomodação das fatias de maçã desidratada para análise de cor



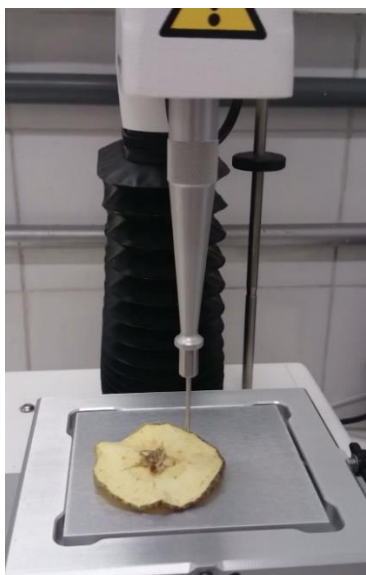
Para a leitura dos parâmetros de cor, foi utilizado o software Universal versão 4.10 configurado com o iluminante D65 e observador a 10°.

As análises foram feitas utilizando o sistema CIELAB, no qual L^* é a dimensão da claridade (lightness), onde $L^* = 100$ representa o branco e $L^* = 0$ representa o preto. O valor de a^* representa a variação de cores entre verde, quando a^* é negativo, e vermelho, quando a^* é positivo, enquanto os valores de b^* representam a variação de cor entre o azul, quando b^* é negativo, e o amarelo, quando b^* é positivo. Além desses, outros parâmetros de cor foram analisados, como o ângulo hue (h^*), que representa o grau de tonalidade, e o chroma (C^*), indicando o grau de saturação. Foram analisadas 8 fatias de cada tratamento, sendo que para cada análise, a leitura foi registrada em oito posições, ou seja, nos ângulos de 0°, 90°, 180° e 270° de cada face. Para análise das amostras in natura foram utilizadas 10 fatias de maçãs aleatórias pertencentes ao lote utilizado nas secagens, com registros em oito posições.

4.3.7.2. Análise de textura

A textura de maçãs desidratadas foi analisada através de um analisador de textura (Marca Stable Micro Systems, modelo TA.XT plus - Londres) devidamente calibrado antes da realização de cada análise. Na realização das análises de textura, a informação que se buscou foi a dureza, definida como resistência de um material à penetração, que foi medida como a quantidade máxima de força necessária para romper a amostra. Dessa forma, esse teste de penetração foi feito com um *probe* de penetração cilíndrico de 2 mm de diâmetro (P/2) (Figura 9), e os parâmetros de teste foram: *pre-speed* e *post-speed* = $5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, velocidade de teste = $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, *trigger* = 20 G e distância = 10 mm (DENG; ZHAO, 2008). Para cada tratamento, foram analisadas 8 fatias de maçã desidratada, sendo que em cada uma, foram realizados 4 testes de penetração, em pontos cuja posição formava uma cruz sobre sua polpa. As análises de textura foram realizadas no dia posterior ao dia de secagem, sempre dentro de uma mesma faixa de horário. Durante o intervalo de tempo entre a secagem e a análise de textura, as fatias de maçã permaneceram armazenadas em dessecador.

Figura 9 – Teste de penetração em maçã desidratada, *probe* cilíndrica de 2 mm.



4.3.7.3. Análise de densidade

A análise de densidade foi realizada utilizando-se um picnômetro contruído para acomodar massas e volumes maiores, com tolueno como fluido de preenchimento. O tolueno

foi escolhido para essa análise por sua capacidade de penetrar nos poros finos da superfície do material, sem dissolvê-lo (SCHULTZ et al., 2007; CAPARINO et al., 2012; NOWACKA, 2012). Para essa análise, o frasco picnometro foi calibrado antes de cada medição. Determinado o volume de tolueno inserido no picnômetro, cada fatia de maçã cuidadosamente cortada e pesada foi adicionada ao fluido. A densidade então, foi dada, pela massa de cada fatia dividida pela sua variação de volume. Para cada tratamento, foram realizadas 4 réplicas.

4.3.7.4. Atividade de água

A atividade de água das amostras secas foi determinada por um equipamento analisador (Marca Novasina, modelo Aw Sprint - Suíça), operando a 25°C. Para essa análise, as fatias de maçã foram cortadas em pequenos cubos e acomodadas nas cápsulas exclusivas do equipamento no dia posterior ao dia de sua secagem. As análises foram feitas em triplicata.

4.3.7.5. Análise de umidade

Para determinação da umidade da maçãs in natura e desidratadas, foram pesadas cerca de 3 gramas de cada amostra, em pesa-filtros de vidro com tampa. As amostras foram submetidas a uma secagem prévia em estufa de secagem com recirculação de ar a 70 °C, seguida de secagem em estufa a vácuo a 60 °C, até atingir peso constante.

4.3.7.6. Análise de ressonância magnética nuclear de ^1H

A análise de ressonância magnética nuclear foi feita em um espectrômetro Bruker Avance 600 MHz (Alemanha). Para a correção da fase e da linha de base dos espectros, assim como a calibração do padrão interno e utilizou-se o programa Mestre Nova (Mestrelab Research S.L., Versão 10.0.2). Para calibração do pH e identificação das ressonâncias e quantificação relativa do ácido clorogênico nas amostras utilizou-se o programa Chenomx NMR Suite 8.1 (Chenomx Inc., Edmonton, Canadá).

4.3.7.6.1. Coleta de dados

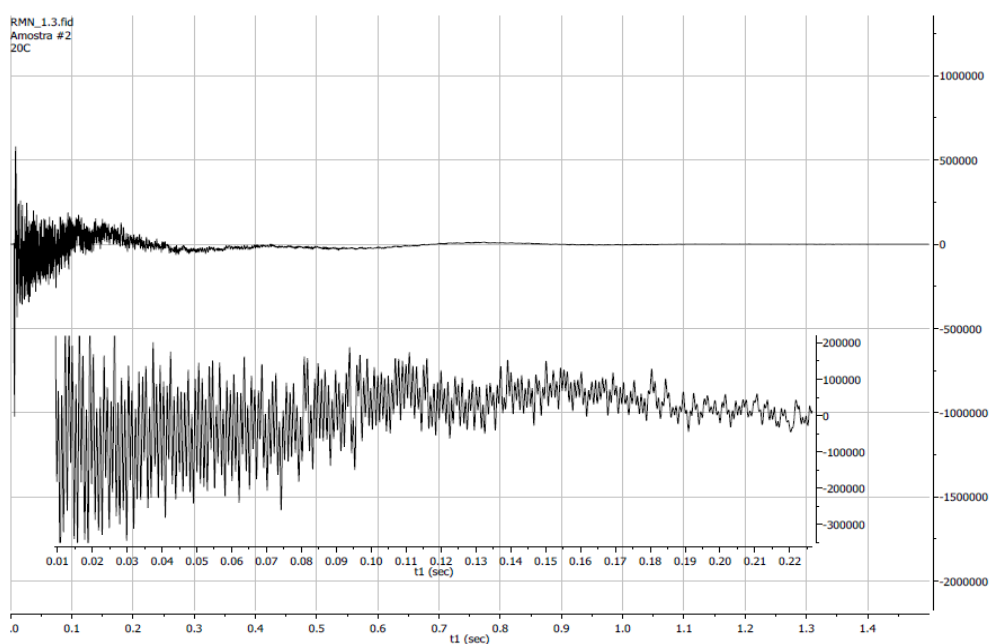
Foram coletados 9 espectros unidimensionais de ^1H de cada tratamento de secagem (com exceção dos tratamentos 4, 6, 8 e 10, dos quais foram coletados 6 espectros), a 20 °C. As amostras foram pré-saturadas na frequência da água ($\cong 4,7$ ppm) e na frequência do grupo metil do metanol ($\cong 3,35$ ppm) (a hidroxila ($\cong 4,8$ ppm) é saturada junto com a água). Os parâmetros utilizados para aquisição foram: janela espectral de 20,03 ppm, 64 *scans*, tempo de espera entre os pulsos (*relaxation delay*) de 5 segundos. Esses valores de janela espectral e número de *scans* foi definido como padrão, podendo ter sido alterados conforme conveniência.

As concentrações relativas foram medidas em relação à concentração fixa de DSS de 0,522 mM. As amostras enviadas para coleta de dados tinham pH de aproximadamente 0,81.

4.3.7.6.2. Processamento de dados

O sinal detectado, chamado de (FID – *free-induction decay*), é uma medida da tensão induzida pela evolução temporal da magnetização da amostra e, portanto, está no domínio do tempo e apresenta-se com a forma ilustrada na Figura 10.

Figura 10 – Sinal de FID de ^1H para solução de metanol contendo compostos fenólicos de maçã Fuji desidratada.



No primeiro passo do processamento de dados, faz-se a conversão do sinal no domínio do tempo para sinal no domínio das frequências (o chamado espectro), através da transformada de Fourier. Em seguida é fundamental fazer a correção de fase do espectro, necessária para que o espectro se apresente com picos positivos de forma lorentziana. A seguir, corrige-se a linha de base do espectro, procedimento importante para a integração correta do mesmo, e calibra-se o espectro utilizando-se o padrão interno para a ressonância em 0 ppm. Nesta fase, é possível também se fazer computacionalmente correções de *Shim*, mas de alcance limitado. Todos estes procedimentos foram aplicados aos espectros obtidos.

4.3.7.6.3. *Extração de ácido clorogênico para RMN*

Após a secagem, as maçãs desidratadas foram trituradas em um microprocessador de alimentos (Marca Black e Decker, modelo HC31, 120W) por 1 minuto. Pesaram-se 3 gramas, em triplicata, de maçã triturada e adicionaram-se 15 mL de uma solução de metanol com 1% (v/v) de HCl em temperatura ambiente (JAKOPIC et al., 2009). A solução contendo o solvente e o pó da maçã foi armazenada em um refrigerador (± 2 °C) até o outro dia. Então, a solução foi sonificada (modelo Maxiclean 750, marca Unique, São Paulo, Brasil) com frequência 25 kHz por 30 minutos e, centrifugada com rotação de 9.000 rpm por 15 minutos à temperatura ambiente. Após a sonificação, as soluções tiveram seus pHs medidos através de um phmetro (modelo MA 210, marca TecnoPON, São Paulo, Brasil)

4.3.7.6.4. *Preparação da solução para RMN*

O sobrenadante da solução centrifugada, conforme descrito no item anterior, foi coletado, em triplicata, e reservado em tubo eppendorf® de 2 mL de volume, o qual foi novamente centrifugado, desta vez em rotação de 15.000 rpm por 20 minutos à -4 °C. A seguir, 0,9 mL do sobrenadante resultante dessa última centrifugação foi transferido para tubo eppendorf® de volume 1,5 mL, no qual foi adicionado 0,1 mL de uma solução de 5 mM de DSS em água deuterada e misturados, de forma que a concentração de DSS na solução final passou a ser 0,522 mM.

4.3.7.6.5. Cálculo da retenção de Ácido clorogênico

A retenção do ácido clorogênico nas amostras desidratadas foi calculada através da Equação 19, considerando a propagação de erros de operações de divisão.

$$R(\%) = \left(\frac{X_{ACG}^S \pm \Delta X_{ACG}^S}{X_{ACG}^N \pm \Delta X_{ACG}^N} \right) \cdot 100 = \left(\frac{X_{ACG}^S}{X_{ACG}^N} \pm \frac{X_{ACG}^S \cdot \Delta X_{ACG}^N + X_{ACG}^N \cdot \Delta X_{ACG}^S}{(X_{ACG}^N)^2} \right) \cdot 100 \quad (19)$$

onde R é a retenção do ácido clorogênico, X_{ACG}^S e X_{ACG}^N representam a concentração, em base seca, do ácido clorogênico nas amostras secas e *in natura*, respectivamente, e ΔX_{ACG}^S e ΔX_{ACG}^N representam os desvios padrão das concentrações das amostras secas e *in natura*.

4.3.8. Análise estatística

Foram feitas análises de variâncias (ANOVA), e ao se encontrarem evidências de diferenças significativas ao nível de 5% de significância entre os tratamentos, foi utilizado para comparação de médias o teste Tukey.

A eficiência do ajuste do modelo de Fick foi verificada com base no coeficiente de determinação (R^2), na média relativa do erro (P%) (LOMAURO et al., 1985), como descrito pela Equação 20, e raiz quadrada da média do quadrado dos resíduos (RQMR), definida na Equação 21

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum_1^N \frac{|X^{\text{exp}} - X^{\text{calc}}|}{X^{\text{exp}}} \quad (20)$$

$$RQMR = \left[\frac{1}{N} \sum_1^N (MR^{\text{calc}} - MR^{\text{exp}})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

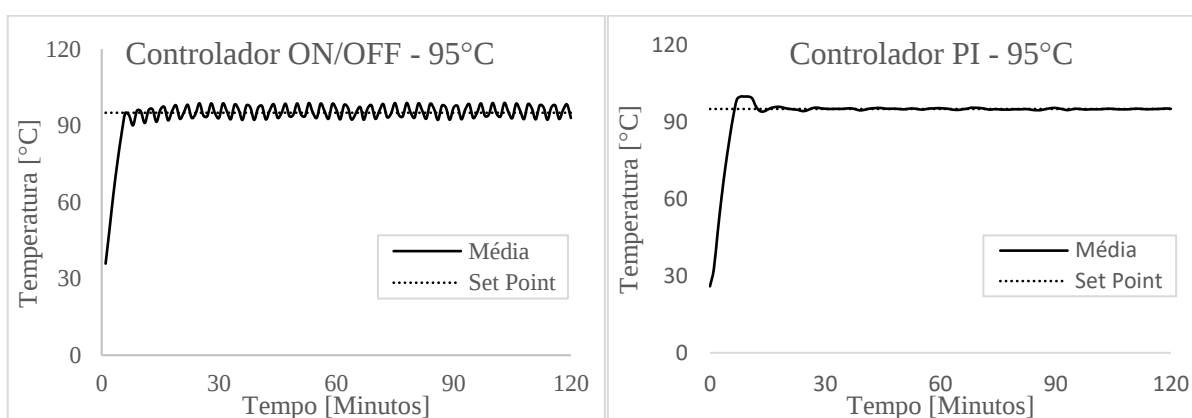
onde X^{calc} representa a umidade em base seca calculada, X^{exp} a umidade em base seca experimental, MR^{calc} e MR^{exp} representam o adimensional de umidade calculado e experimental, respectivamente, e N representa o número de observações ou resíduos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

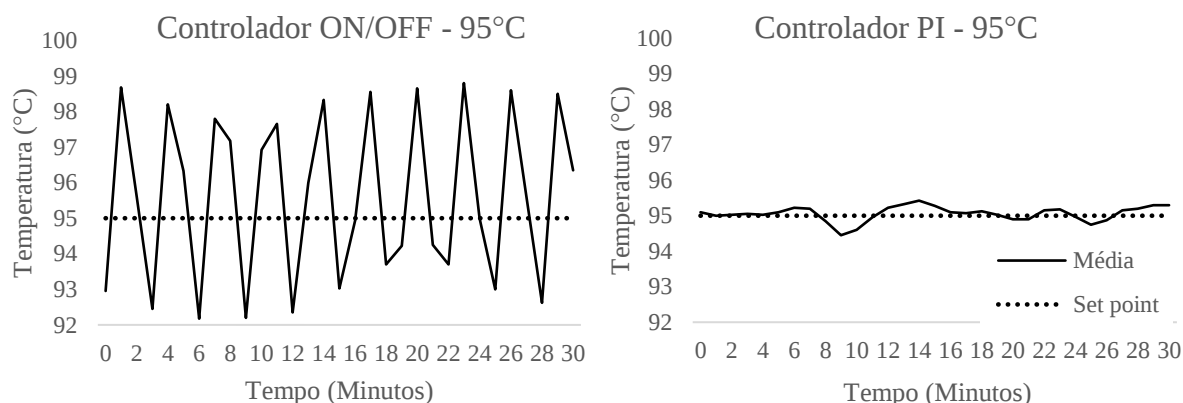
5.1. Alteração do sistema de controle dos secadores

A mudança no sistema de controle dos secadores, possibilitou uma estabilidade maior quanto à temperatura do ar de secagem, como mostra a Figura 11.

Figura 11 – Comportamento da média das temperaturas dos quatro PT100 do secador com controlador PI e controlador ON/OFF.



Na Figura 11, as curvas foram construídas com dados registrados em ensaios feitos num mesmo dia, a partir do secador frio e vazio, configurado com *set point* em 95 °C. O valor da temperatura média, foi obtido pela média dos dados registrados pelos 4 sensores de temperatura (PT 100) existentes no secador. Além da diferença visível no comportamento da temperatura em função do tempo de secagem, é possível verificar o comportamento distinto dos dois controladores no aquecimento do secador. Inicialmente, a temperatura sobe rapidamente com os dois controladores, pois ambos acionam o máximo das resistências enquanto o sinal de entrada está longe do *set point*. Ao alcançar o *set point*, o controlador ON/OFF bloqueia imediatamente o fornecimento de energia para as resistências, fazendo com que a temperatura caia até seu limite inferior. Já o controlador PI permite que a temperatura suba além do *set point*, e então, ele calcula o erro e acerta o ganho. A Figura 12 permite a visualização da variação de temperatura em uma escala maior que a Figura 11.

Figura 12 – Comportamento de temperatura do secador com controladores ON/OFF e PI.

Na Figura 12, o secador já aquecido, está operando em regime estável. Portanto, as variações de temperatura mostradas permitem comparar o desempenho dos dois controladores. Uma outra maneira de verificar a redução da variação de temperatura, é através da análise de estatísticas descritivas básicas em cada um dos 4 sensores de temperatura (PT 100) do secador, conforme mostra a Tabela 2. Observa-se uma redução significativa dos valores de desvio padrão entre o controlador ON/OFF e o PI, sendo que o desvio padrão com o controlador PI é, em média, quase 10 vezes menor que o valor do desvio padrão com o controlador ON/OFF.

Tabela 2 – Estatísticas descritivas de medidas de temperaturas do secador controlado por controladores ON/OFF e PI

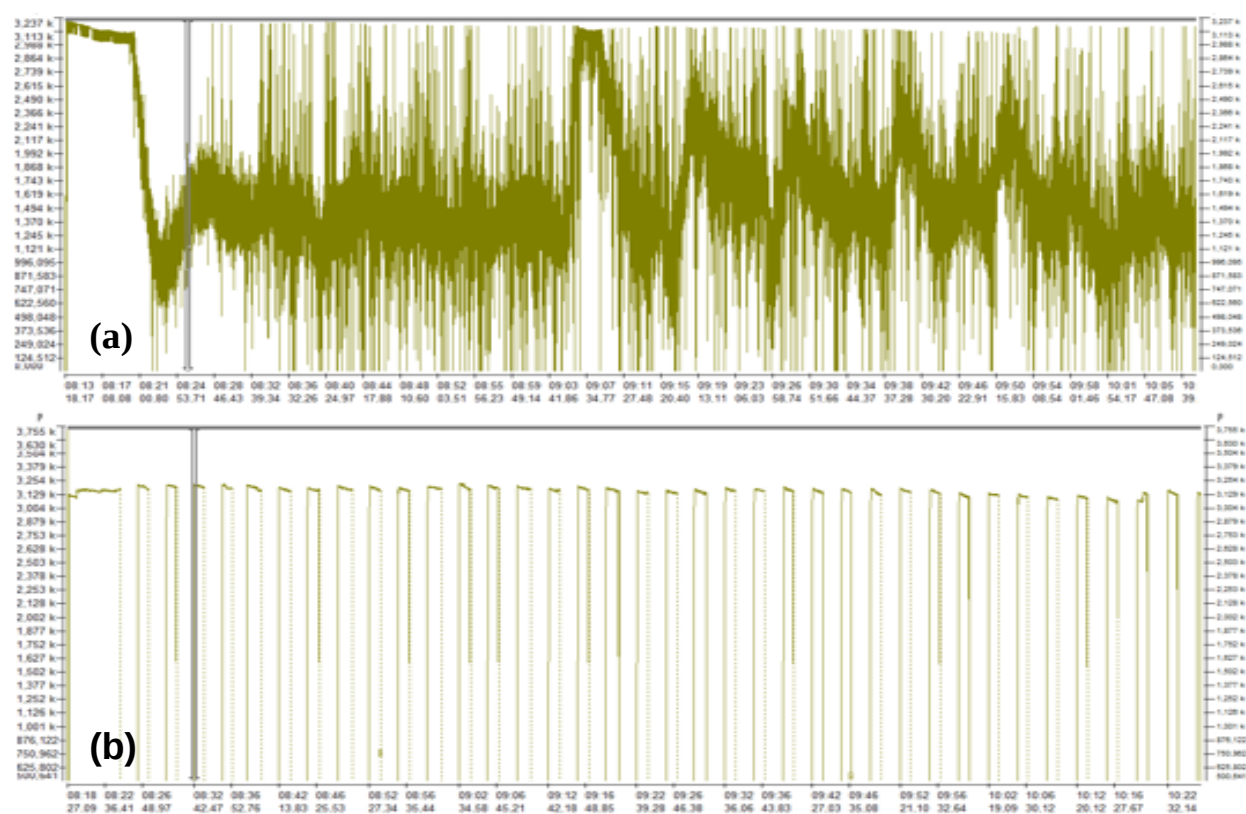
Controlador		Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Média
ON/OFF	Média	95,6	96,1	95,0	96,0	6,0
	Desvio Padrão	2,2	2,7	1,9	2,7	2,4
	Máximo	98,8	100,0	97,7	99,9	99,1
	Mínimo	92,2	92,0	92,1	91,9	92,1
	Amplitude	6,6	8,0	5,6	8,0	7,1
PI	Média	94,9	95,5	94,3	95,3	95,0
	Desvio Padrão	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
	Máximo	95,4	96,1	94,7	95,8	95,5
	Mínimo	94,4	94,9	93,9	94,6	94,5
	Amplitude	1	1,2	0,8	1,2	1,1

Verifica-se também, que a amplitude do conjunto de dados do secador com o controlador ON/OFF, é sete vezes maior que a amplitude quando o secador opera com o

controlador PI. Além disso, o controlador ON/OFF permite que o secador atinja temperaturas muito superiores ao *set point*, como no caso do sensor 2 que atingiu 100 °C, temperatura excessivamente alta para alimentos sensíveis como frutas e hortaliças.

A Figura 13 mostra que o comportamento da temperatura é reflexo do comportamento da potência do bloco de resistências do secador.

Figura 13 – Comportamento da potência da resistência do secador com controlador PID (a) e ON/OFF (b).



Na figura 13, percebe-se o acionamento contínuo do relê de estado sólido em torno de 1,6 kW com o controle PI, apresentando algumas elevações de potência que correspondem à abertura da porta do secador, pertinentes à simulação da operação, como giros das bandejas. Quando o secador é controlado pelo controlador ON/OFF, são constatadas interrupções bruscas da alimentação de energia (em aproximadamente 3,2 kW), características do controlador. Segundo o analisador de energia, em 127 minutos e 55 segundos de análise, o controlador ON/OFF provocou 37 interrupções que duraram em torno de 2 minutos. Dessa forma, em 58% do tempo de análise as resistências permanecem desligadas (74 minutos). Dados do analisador de energia mostram o gasto energético do mesmo secador operando com os dois tipos de controladores. Durante uma hora de análise feita com o controlador ON/OFF,

o secador gastou 1,2 kWh, enquanto que no mesmo tempo com o controlador PI o gasto foi de 1,6 kWh. Esse resultado indica que para essas condições de processo, o controlador ON/OFF aciona o máximo das resistências mas tem um consumo de energia menor que o controlador PI, por permanecer mais tempo desligado. Como fornece menos energia para um mesmo período de tempo, afeta a eficiência do processo, como será comentado a seguir.

A Tabela 3 compara os métodos de controle aplicados a secagens de fatias de maçã (espessura= 5×10^{-3} m), conduzidas de maneira contínua à temperatura de 60 °C, assim como de secagens com intermitência térmica, realizadas em dois estágios de temperatura, um primeiro a 95 °C por 45 minutos e um segundo, a 60° até umidade de 5 kg água·100 kg⁻¹.

Tabela 3 – Tempo de secagem e difusividade efetiva da água para processos controlados por controladores ON/OFF e PI.

Secagem	Temp.	$D_{ef} \times 10^{10}$ (m ² /s)		Tempo de Secagem (min)	
		ON/OFF	PI	ON/OFF	PI
Contínua	60 °C	1,33 ± 0,03	1,28 ± 0,01	475 ± 7	442 ± 39
Intermitente	95 °C	2,97 ± 0,01	3,31	360 ± 35	283
	60 °C	1,65 ± 0,06	1,92		

Em ambas as secagens, o tempo necessário para o produto atingir a umidade desejada foi maior com o controlador ON/OFF. No caso da secagem intermitente com o controlador PI, houve redução de cerca de 22% do tempo (77 minutos) necessário em comparação à secagem controlada pelo dispositivo ON/OFF. Além disso, embora a difusividade da secagem contínua não tenha apresentado diferença entre os métodos de controle, na secagem intermitente as diferenças foram consideráveis. Utilizando o controlador PI, o primeiro estágio (95 °C) teve um aumento 10% no coeficiente de difusão efetivo, enquanto que no segundo estágio (60 °C) esse aumento foi de 14%. Dessa forma, foi possível demonstrar que a oscilação na manutenção da temperatura do ar aquecido afeta a eficiência do processo, de modo que, quanto maior a oscilação, menor é a eficiência.

5.2. Temperatura de superfície

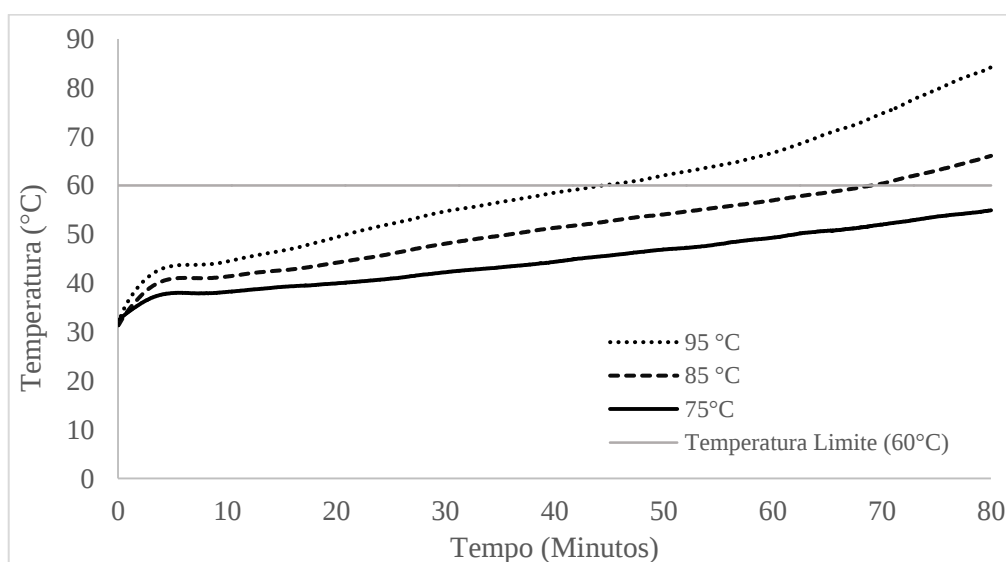
O conhecimento da temperatura da superfície do alimento que passa por um processo de secagem é importante, visto que até determinado momento da secagem, esta permanece próxima da temperatura de bulbo úmido, de forma que a temperatura do ar, mesmo que alta,

não exerce tanta influência sobre o material (FOUST et al., 2008). Entretanto, quando, na superfície do alimento, começam a surgir espaços sem água, isto é, quando a superfície se torna parcialmente insaturada, a temperatura da superfície sofre elevação, podendo causar a degradação de compostos de interesse ou provocar danos que afetarão parâmetros de qualidade do produto. Por isso, especialmente no caso da secagem com intermitência térmica, é necessária a preocupação com o tempo de exposição do alimento às condições de secagem do primeiro estágio, no qual o secador opera com as temperaturas mais altas, para que se obtenha uma taxa de secagem elevada sem expor a superfície do alimento à temperatura de bulbo seco.

Nesse trabalho, para determinação do tempo máximo de secagem no primeiro estágio, a temperatura da superfície do alimento no primeiro período de secagem foi limitada a 60 °C.

A Figura 14 mostra o comportamento da temperatura da superfície da maçã em função do tempo de secagem, em três temperaturas altas de secagem (75, 85 e 95 °C). Os valores médios de temperatura para cada tempo, foram obtidos através da média dos 9 termopares distribuídos em fatias dispostas em nove posições do secador, em três repetições de cada ensaio.

Figura 14 – Temperatura média da superfície de maçãs em fatias em função do tempo, quando expostas a temperaturas de ar secagem de 75, 85 e 95 °C, a 2 m·s⁻¹.



Na Figura 14, é possível verificar que não há um período de temperatura constante bem definido em nenhum dos ensaios, uma vez que as temperaturas foram sempre crescentes com o tempo de secagem. Entretanto, percebe-se que na maior temperatura (95 °C), até cerca

de 45 minutos a temperatura da superfície não excede a temperatura limite previamente estipulada (60 °C). Além disso, também é possível observar que na condição mais amena, com ar de secagem a 75 °C, a temperatura da superfície mantém-se bem inferior à temperatura limite durante todo o ensaio.

A Tabela 4, mostra as médias da temperatura da superfície das fatias de maçã em função do tempo de secagem.

Tabela 4 – Temperatura média da superfície de fatias de maçã, submetidas a ar aquecido a 2 m·s⁻¹ nas temperaturas de 75 °C, 85 °C e 95 °C, em diferentes tempos de secagem.

Tempo (min)	Temperatura do ar de secagem		
	75 °C	85 °C	95 °C
0	32,4 ± 0,6	31,4 ± 0,6	31,7 ± 1,1
10	40,3 ± 0,1	41,4 ± 0,8	44,4 ± 0,2
20	36,9 ± 0,8	44,2 ± 0,8	49,4 ± 0,2
30	40,0 ± 0,5	48,1 ± 0,7	54,7 ± 0,5
40	41,5 ± 0,6	51,3 ± 0,6	58,5 ± 0,4
50	43,2 ± 0,6	54,1 ± 0,6	62,0 ± 0,4
60	44,9 ± 0,3	57,0 ± 0,7	66,7 ± 1,3
70	46,9 ± 0,8	61,4 ± 0,9	74,7 ± 1,6

Observou-se que a temperatura da superfície excedeu a temperatura limite após 50 minutos de secagem à 95 °C e 70 minutos de secagem à 85 °C. Dessa forma, optou-se por limitar o tempo do estágio de secagem à 95 °C a 45 minutos. No caso da secagem conduzida à 85 °C, determinou-se que a duração do estágio seria, no máximo, 60 minutos.

Verificou-se que em tempos inferiores a 30 minutos de secagem, as temperaturas superficiais das fatias de maçã permaneceram baixas e, portanto, não corresponderam ao objetivo da intermitência térmica que é justamente obter uma melhor taxa de secagem no primeiro estágio de secagem. Visto isso, o tempo de 30 minutos foi estabelecido como o limite inferior de tempo de secagem para o primeiro estágio.

5.3. Umidade

A umidade, em base úmida, das fatias de maçã *in natura* de todos os tratamentos de secagem foi, em média, $0,860 \pm 0,003 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, apresentando um coeficiente de variação (CV) de 0,4%, o que mostra pouca variação entre os tratamentos, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Umidade ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$) das fatias de maçã antes da secagem (*in natura*), após o processo de secagem (seca) e após atingir o equilíbrio com o ar de secagem ao final do segundo estágio.

Trat.	Temp.	Tempo	Temp.	Umidade (Base úmida)		
	Estágio 1 (°C)	Estágio 1 (min)	Estágio 2 (°C)	Maça <i>in natura</i>	Maça seca	Umidade de Equilíbrio
1	85	45	60	$0,860 \pm 0,002$	$0,043 \pm 0,001$	$0,032 \pm 0,001$
2	85	45	70	$0,855 \pm 0,002$	$0,042 \pm 0,001$	$0,032 \pm 0,001$
3	95	45	60	$0,863 \pm 0,002$	$0,050 \pm 0,001$	$0,032 \pm 0,002$
4	85	60	60	$0,860 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,001$	$0,034 \pm 0,007$
5	85	30	60	$0,864 \pm 0,002$	$0,037 \pm 0,002$	$0,032 \pm 0,001$
6	75	45	60	$0,869 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,001$
7	85	45	50	$0,852 \pm 0,002$	$0,051 \pm 0,001$	$0,031 \pm 0,001$
8	50	-	50	$0,861 \pm 0,005$	$0,061 \pm 0,001$	$0,056 \pm 0,001$
	50	-	50	$0,861 \pm 0,005$	$0,061 \pm 0,001$	$0,051 \pm 0,001$
9	60	-	60	$0,862 \pm 0,002$	$0,040 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,001$
	60	-	60	$0,862 \pm 0,002$	$0,040 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,001$
10	70	-	70	$0,857 \pm 0,001$	$0,025 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,001$
	70	-	70	$0,857 \pm 0,001$	$0,025 \pm 0,001$	$0,015 \pm 0,001$

Além disso, os baixos desvios padrão de cada valor médio também mostram que as amostragens e as análises de umidade da maçã *in natura* apresentaram homogeneidade e boa repetibilidade entre as triplicatas.

O valor da umidade das maçãs secas nos tratamentos de secagem intermitente foi, em média, $0,045 \pm 0,005 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, o que satisfaz a proposta de encerrar as secagens quando a maçã atinge umidades entre 0,04 e $0,05 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$. No caso das secagens contínuas, as umidades da maçã seca variaram entre 0,025 e $0,061 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (b.u.), em função da temperatura de secagem. Os valores de umidade de equilíbrio das secagens intermitentes, obtidos após um longo tempo de secagem nas condições previstas no segundo estágio, mantiveram-se entre 0,031 e $0,034 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (b.u.), enquanto que as secagens contínuas evidenciaram alguma variação em função da temperatura de secagem.

5.4. Atividade de água

A atividade de água, considerada mais importante na qualidade e estabilidade de um alimento do que a quantidade de água total presente (MALTINI et al., 2003), foi medida nas

amostras desidratadas para cada tratamento de secagem. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de atividade de água de maçãs desidratadas por tratamentos de secagem intermitente distintos.

Tratamento	Temperatura Estágio 1 (°C)	Tempo (min)	Temperatura Estágio 2 (°C)	Atividade de água
1	85	45	60	0,237 ^a ± 0,013
2	85	45	70	0,245 ^a ± 0,024
3	95	45	60	0,248 ^a ± 0,016
4	85	60	60	0,212 ^a ± 0,096
5	85	30	60	0,212 ^a ± 0,096
6	75	45	60	0,263 ^a ± 0,026
7	85	45	50	0,275 ^a ± 0,016
8	50	-	50	0,274 ^a ± 0,049
	50	-	50	0,261 ^a ± 0,005
9	60	-	60	0,202 ^a ± 0,001
	60	-	60	0,242 ^a ± 0,006
10	70	-	70	0,227 ^a ± 0,057
	70	-	70	0,203 ^a ± 0,023

*letras iguais na mesma coluna não se diferem estatisticamente e uma significância de 5 %

Os valores de atividade de água não apresentaram diferença significativa, e se apresentam dentro um de intervalo estreito que vai de 0,2 a 0,275. Esses níveis de atividade de água são satisfatórios sob o ponto de vista de segurança microbiológica, uma vez que níveis inferiores a 0,6 proporcionam segurança ao alimento no que se refere ao desenvolvimento de microrganismos (YAN et al., 2008). Portanto, a faixa selecionada de 0,04 e 0,05 kg·kg⁻¹ de água nas maçãs apresentou valores de atividade de água similares e baixos, o que proporciona estabilidade química e bioquímica, pois reduz bastante a velocidade da maioria das reações. Entretanto, apenas a medida da viabilidade da água não é suficiente para garantir outros atributos do produto associados à textura.

A atividade de água de todos os tratamentos resultou, em média, 0,24 ± 0,03, próximo ao valor de 0,25 ± 0,01 encontrado por Nowacka et al. (2012) em cubos de maçã secos a 70 °C. Janowicz e Lenart (2015) também secaram maçãs em cubos a 70 °C, e obtiveram o valor de 0,210 ± 0,007. Lewicki e Jakubczyk (2004) realizaram secagem convectiva de maçãs fatiadas em 5 mm em 4 temperaturas (50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C), e obtiveram atividades de água superiores às encontradas nesse trabalho, 0,393, 0,381, 0,385 e 0,368, respectivamente. Por outro lado, embora Deng e Zhao (2008) tenham secado maçãs Fuji em secagem convectiva com pré tratamento osmótico em xarope de frutose, com adição de cálcio, suas

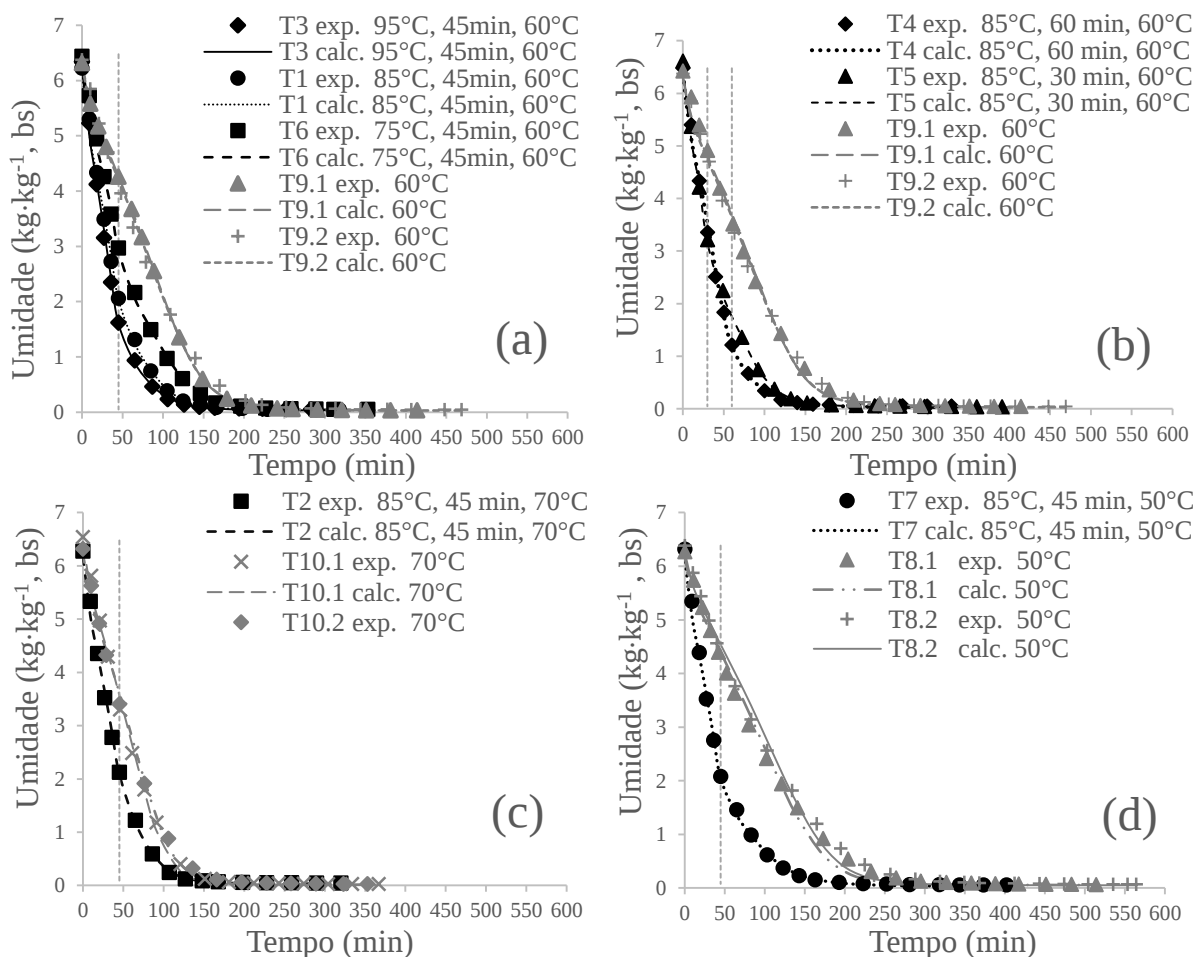
atividades de água se apresentam nos mesmos níveis da Tabela 6, mesmo quando o pré tratamento fora acompanhado de agitação ($0,282 \pm 0,003$), vácuo pulsado ($0,275 \pm 0,002$) ou ultrassom ($0,25 \pm 0,01$). Farris et al. (2008) também secaram maçãs fatiadas após aplicação de pré tratamentos osmóticos, utilizando três temperaturas, 70 °C, 80 °C e 90 °C, e seus valores são respectivamente 0,280, 0,240 e 0,186 para a variedade de maçã *Pink Lady*, e 0,263, 0,197 e 0,155 para a *Golden Delicious*.

5.5. Secagem

5.5.1. Cinética de secagem

A Figura 14 mostra as curvas experimentais de secagens contínuas e intermitentes bem como as curvas construídas com os valores preditos de acordo com a Equação 9.

Figura 15 – Curvas de secagem contínua e intermitente com base em valores experimentais (exp.) e calculados conforme o modelo baseado na equação de Fick (calc.)



Na Figura 15.a são mostradas as curvas das secagens intermitentes cujos primeiros estágios foram conduzidos à 95, 85 e 75 °C por 45 minutos e o segundo estágio à 60 °C. Na mesma Figura as secagens intermitentes são comparadas com as contínuas conduzidas também à 60 °C. A Figura 15.b mostra as secagens intermitentes cujos primeiros estágios foram conduzidos à 85 °C por 30 e 60 minutos e segundo estágio a 60 °C e as secagens contínuas conduzidas nessa mesma temperatura. A Figura 15.c e 15.d mostram as curvas das secagens intermitentes cujos primeiros estágios foram conduzidos à 85 °C por 45 minutos, e os segundos estágios à 50 e 70 °C, respectivamente, e as secagens contínuas, nessas últimas temperaturas.

As curvas da Figura 15 mostram que a aplicação da intermitência térmica na secagem convectiva acelerou significativamente a redução de umidade em todos os tratamentos. Quando comparadas às curvas das secagens contínuas, as secagens intermitentes exibem um formato diferente, atribuído às descontinuidades das taxas de secagem entre o primeiro e segundo estágio de secagem. É possível verificar que mesmo após o término do primeiro estágio de secagem (indicado pelas linhas tracejadas), o perfil de umidade em função do tempo indica que a queda do teor de água ainda é mais rápida do que a mostrada pelo perfil de umidade da secagem contínua. Somente após cerca de 250 minutos de secagem é que os perfis dos dois métodos de secagem se assemelham, contudo, nesse momento do processo, a umidade do produto já está próxima da umidade final.

5.5.2. *Coefficiente de difusão efetivo*

Os coeficientes de difusão efetivos dos tratamentos de secagem são apresentados na Tabela 7, que também mostra os coeficientes de variação (R^2), erros relativos (P%) e *RQMR* (raiz do quadrado médio do resíduo).

Uma avaliação estatística mostra que os valores de P(%) foram baixos para os primeiros estágios de secagem intermitente mas para segundos estágios e para secagens contínuas foram altos, superiores a 10%, que é um valor de referência para considerar o ajuste satisfatório (LOMAURO et al., 1988). Contudo, por se tratar de uma medida relativa, percebe-se que conforme a secagem avança, o valor da umidade torna-se muito pequeno e, por ser o denominador da Equação 20 amplifica esses erros. Quando se utiliza um parâmetro estatístico não relativo, como o *RQMR*, verifica-se que os valores são baixos para ambos os estágios de secagem intermitente e para as secagens contínuas. Além disso, os coeficientes de

determinação (R^2) também indicam um bom ajuste, uma vez que todos foram maiores que 0,99. De modo geral, o ajuste das secagens contínuas e intermitentes ao modelo proposto foi considerado satisfatório.

Tabela 7 – Coeficientes de difusão efetivos, R^2 , $P(\%)$ e $RQMR$ de secagens contínuas e intermitentes

Trat.	Tempo de secagem (min)	Coeficientes de Difusão efetivo $\times 10^{10}$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)											
		Estágio 1				Estágio 2				Secagem contínua			
		D_{ef}	R^2	$P\%$	$RQMR$	D_{ef}	R^2	$P\%$	$RQMR$	D_{ef}	R^2	$P\%$	$RQMR$
T1	318	2,9	0,995	2,61	0,023	1,7	0,999	14,95	0,013	-	-	-	-
T2	320	2,9	0,996	2,45	0,022	2,1	0,999	17,21	0,010	-	-	-	-
T3	283	3,3	0,997	2,61	0,021	1,9	0,998	19,53	0,014	-	-	-	-
T4	329	2,8	0,996	3,19	0,022	1,7	0,996	20,65	0,017	-	-	-	-
T5	391	3,1	0,995	2,16	0,021	1,7	0,999	13,40	0,008	-	-	-	-
T6	376	2,1	0,990	2,49	0,026	1,3	0,999	10,10	0,012	-	-	-	-
T7	402	3,0	0,996	2,48	0,021	1,3	0,998	17,53	0,015	-	-	-	-
T8	514	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,998	19,22	0,024
	564	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,998	23,57	0,023
T9	414	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	0,998	17,51	0,021
	469	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	0,998	20,85	0,019
T10	367	-	-	-	-	-	-	-	-	1,9	0,999	25,72	0,018
	353	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8	0,999	24,76	0,018

T1 – 85 °C/45 min/60 °C; T2 – 85 °C/ 45 min/70 °C; T3 – 95 °C/ 45 min/60 °C; T4 – 85 °C/60 min/60 °C; T5 – 85 °C/30 min/60 °C; T6 – 75 °C/45 min/60 °C; T7 – 85 °C/45 min/50 °C; T8 – Cont. 50 °C; T9 – Cont. 60 °C; T10 – Cont. 70 °C.

A dependência das difusividades com a temperatura pode ser observada entre os coeficientes de difusão do primeiro estágio, quando conduzidos por 45 minutos, pelo seu aumento com a crescente temperatura (75, 85 e 95 °C). Esse comportamento se repete nas secagens contínuas e também é apresentado pelos coeficientes de difusão dos segundos estágios das secagens cujo primeiro estágio foi conduzido à 85 por 45 minutos (Tratamentos 1, 2 e 7), que são maiores quanto maior for a temperatura de secagem (Tabela 7). A relação entre as difusividades e temperatura do ar de secagem já foi reportada por diversos autores na literatura (NIETO; CASTRO; ALZAMORA, 2001; MRAD et al., 2012; GOLESTANI; RAISI; AROUJALIAN, 2013; ZLATANOVIC; KOMATINA; ANTONIJEVIC, 2013). Além disso, observou-se que a temperatura do primeiro estágio (75, 85 e 95 °C) afetou os coeficientes de difusão do segundo estágio (60 °C), que aumentaram de 1,3 até $1,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, quando o primeiro estágio, com duração de 45 minutos, aumentou de 75 até 95 °C. Portanto, embora as temperaturas do segundo estágio sejam iguais (60 °C), as temperaturas do primeiro estágio exerceram influência sobre a difusividade do segundo estágio, variando

proporcionalmente com o aumento da mesma, provavelmente por afetarem a estrutura do vegetal, facilitando uma posterior secagem.

Um outro ponto importante a ser destacado em relação aos efeitos da temperatura do primeiro estágio sobre os coeficientes efetivos de difusão do segundo, foi evidenciado através da comparação das secagens intermitentes com as correspondentes secagens contínuas. Percebe-se que os valores de difusividade das secagens contínuas foram inferiores a todos os coeficientes determinados nos segundos estágios dos tratamentos de secagem intermitente que tiveram altas temperaturas no primeiro estágio (95 e 85 °C). No tratamento 1 (85 °C/45 min/60 °C), o coeficiente de difusão do segundo estágio (60 °C) foi 24% maior que o apresentado na secagem contínua realizada na mesma temperatura (60 °C), e no 3 (95 °C/45 min/60 °C), a difusividade do segundo estágio chegou a ser 31% maior. Esses resultados sugerem que a aplicação da intermitência térmica nas temperaturas de 95 e 85 °C, além de acelerar o início da secagem, favoreceu a eficiência do estágio de temperatura menor, ambos contribuindo para a redução do tempo total de secagem. Isso, entretanto, não ocorreu quando o primeiro estágio foi conduzido a 75 °C (tratamento 6), mostrando que a temperatura de 75 °C não é capaz de conferir grandes ganhos na eficiência da secagem intermitente

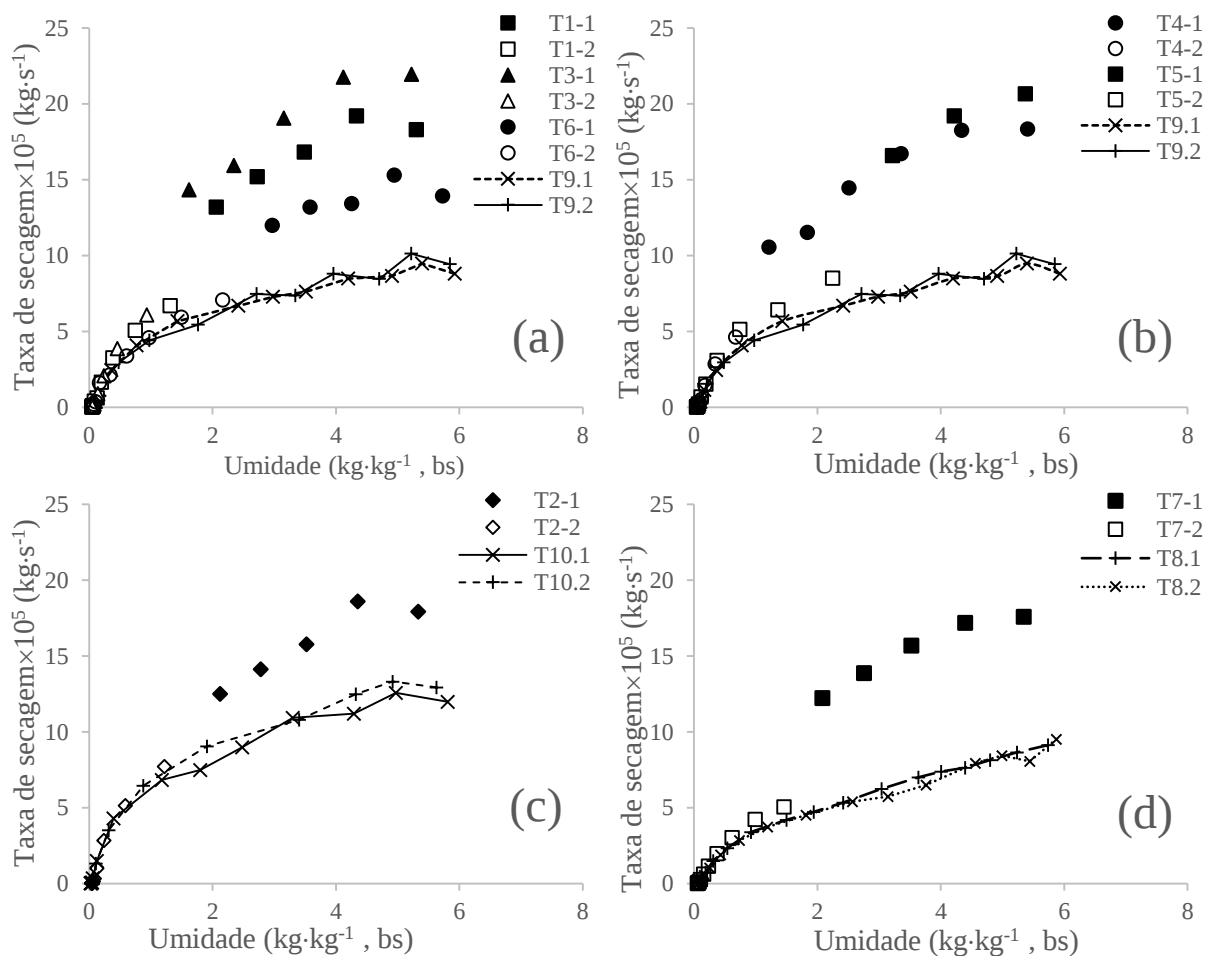
Com relação ao primeiro estágio, quando os tratamentos apresentam a mesma temperatura e tempo de secagem (85 °C/45 min) (Tratamentos 1, 2 e 7), os coeficientes mostraram grande concordância, cuja média e desvio padrão resultaram em $2,94 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \pm 0,05 \times 10^{-10}$. Essa concordância também foi observada nos coeficientes difusivos do segundo estágio, em tratamentos que foram realizados com as mesmas temperaturas, tanto no primeiro (85 °C) quanto no segundo estágio (60 °C), mas com tempos diferentes no primeiro estágio (Tratamentos 1, 4 e 5). Verificou-se, portanto, que a duração do primeiro estágio não influenciou o valor da difusividade do segundo, que manteve-se sempre próxima ao valor de $1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Por outro lado, apesar de constatar-se um pequeno desvio entre os valores das difusividades dos primeiros estágios dos ensaios conduzidos a 85 °C durante 30 e 60 minutos (tratamentos 4 e 5), eles ainda estão próximos da média encontrada para essa temperatura, que foi $2,94 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Alguma influência do tempo poderia ser esperada se houvesse predominância de um período de taxa de secagem constante. Entretanto, pelos ensaios prévios nos quais registrou-se a temperatura superficial das amostras (item 5.2), constatou-se que a maçã não apresentou período de taxa de secagem constante nas temperaturas do primeiro estágio, uma vez que as temperaturas foram sempre crescentes com o tempo de secagem.

5.5.3. Taxas de secagem

As taxas de secagem em função da umidade em base seca, para cada tratamento, são mostradas na Figura 16. As secagens contínuas apresentam linhas ligando seus pontos, para distingui-las das intermitentes. A Figura 16.a compara as taxas das secagens contínuas conduzidas à 60 °C com as intermitentes, cujos primeiros estágios foram conduzidos à 95, 85 e 75 °C por 45 minutos e os segundos estágios à 60 °C. A Figura 16.b compara as taxas de secagem contínua com as intermitentes cujos primeiros estágios foram conduzidos à 85 °C por 30 e 60 minutos, e o segundo estágio à 60 °C. As Figuras 16.c e 16.d comparam as taxas das secagens intermitentes cujo primeiro estágio ocorreu à 85 °C por 45 minutos e os segundos à 70 e 50 °C, respectivamente, com as suas correspondentes secagens contínuas.

Figura 16 – Taxas de secagens intermitentes e contínuas. (a) Efeito da temperatura do primeiro estágio de secagem intermitente; (b) Efeito do tempo do primeiro estágio de secagem intermitente; (c) Comparação da secagem intermitente (85 °C/45 min /70 °C) com contínua à 70 °C; (d) Comparação da secagem intermitente (85 °C/45 min /50 °C) com contínua à 50 °C.



As taxas de secagem dos primeiros estágios de secagem intermitente são superiores às taxas do segundo, devido à temperatura do ar de secagem. Ao comparar as taxas dos segundos estágios de secagem intermitente com as secagens contínuas, na mesma temperatura, verifica-se que as mesmas apresentam-se superiores, em concordância com coeficientes de difusão efetivo (Tabela 7).

As taxas de secagem também poderiam confirmar a ausência de período de taxa constante, mas esse período seria muito curto e os valores correspondentes ao início das secagens foram tomados a cada 9 ou 10 minutos. Além disso, há um período de adaptação das amostras, que em geral apresenta taxas baixas (TREYBAL, 1980), o não permitiu interpretar o mecanismo nos primeiros minutos da secagem. Sabe-se, no entanto, que no primeiro estágio de secagem, a superfície da maçã se manteve parcialmente saturada, razão pela qual a temperatura de superfície sempre ficou abaixo da temperatura do ar de secagem, o que significa que o controle não foi totalmente interno.

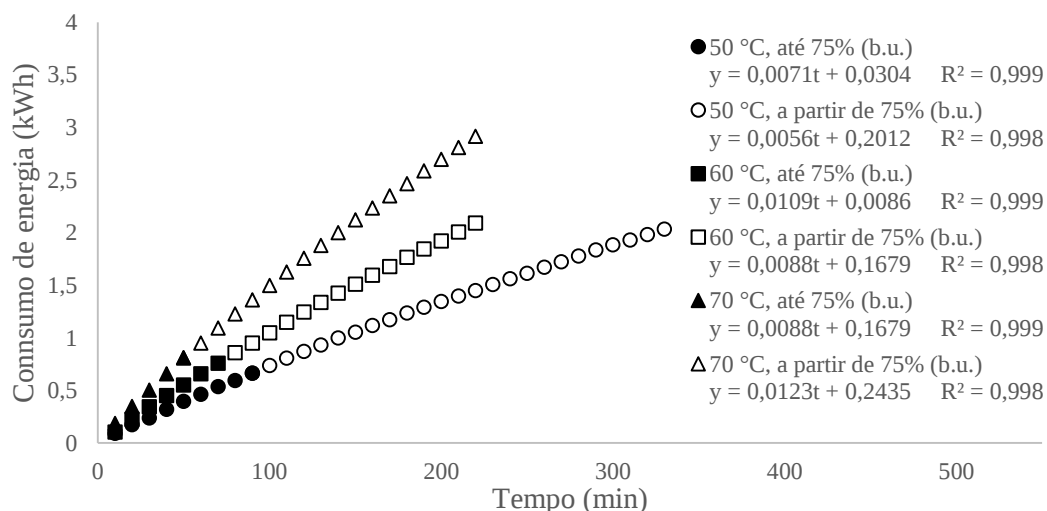
Uma avaliação do tempo total de secagem, permite verificar que a intermitência térmica proporcionou uma redução considerável na duração de todos os ensaios de secagem intermitente (quando comparados às secagens contínuas conduzidas à mesma temperatura do segundo estágio). Os casos com menores reduções de tempo total de operação, em média 11%, ocorreram nos tratamentos 2 (85 °C no primeiro estágio e 70 °C no segundo) e 5% (85 °C no primeiro estágio por 30 minutos e segundo estágio à 60 °C). No entanto, a redução do tempo de secagem chegou a ser 35% no tratamento 3 (primeiro estágio à 95 °C). Neste contexto, Schultz et al. (2006), que desidrataram maçãs aplicando um pré-tratamento a alta temperatura e tempo curto (120 e 140 °C, 15 min) seguido de secagem a 60 e 80 °C, também alcançaram redução de 56% do tempo total de secagem, no caso da secagem à 80 °C com pré-tratamento à 140 °C. A redução do tempo de secagem ocasionada pela intermitência também foi relatada por outros autores, contudo, nesses casos, a intermitência foi estabelecida por períodos de têmpera. (RAMALLO, LOVERA E SCHMALKO, 2010; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2016)

5.6. Análise e balanço de energia

5.6.1. Dados de consumo do analisador

Os valores de consumo de energia, cujos dados foram tomados a cada intervalo de 10 minutos, são apresentados na Figura 17. As secagens contínuas conduzidas à 50, 60 e 70 °C apresentaram comportamento linear, contudo, foram melhor decritas por duas diferentes retas.

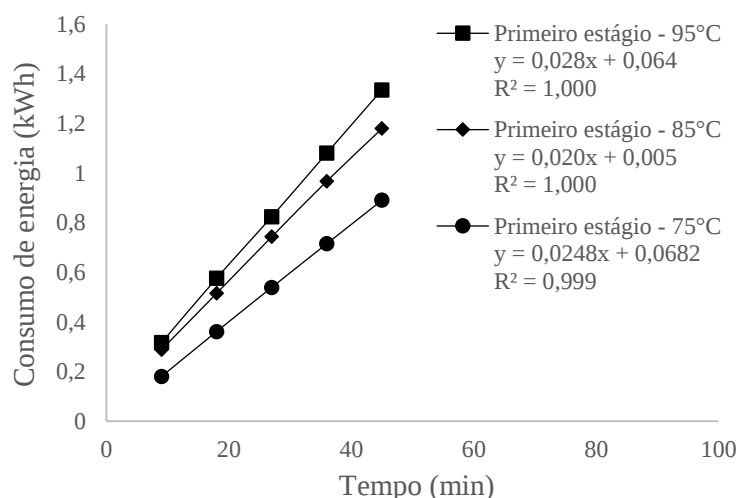
Figura 17 - Consumo de energia em função do tempo de secagem para secagem contínua considerando dois intervalos de secagem, da umidade inicial até 75% (b.u.) e de 75% (b.u.) até a umidade final em função do tempo.



A diferença entre as retas, para uma mesma temperatura, deve-se ao teor de água encontrado nas fatias de maçã, que é alto no início da secagem e, por isso, exige mais das resistências elétricas do secador. Conforme o tempo de secagem passa, a umidade diminui e afeta menos o consumo de energia. Em função disso, para determinar os valores de consumo e potência a cada intervalo de tempo das secagens contínuas, foram estabelecidas duas equações de reta, uma que descreve o consumo na secagem até que as fatias de maçã atinjam umidade em torno de 75% (b.u.), e outra que descreve o consumo a partir dessa umidade até o fim da secagem. As equações utilizadas para determinar o consumo de energia em cada operação de secagem, bem como seus coeficientes de determinação (R^2), foram mostradas na Figura 17.

Nas secagens intermitentes, os primeiros estágios tiveram seus consumos medidos, os quais apresentaram comportamento linear, tal como descreve e Figura 18.

Figura 18 - Consumo de energia dos primeiros estágios de secagem intermitente em função do tempo de secagem

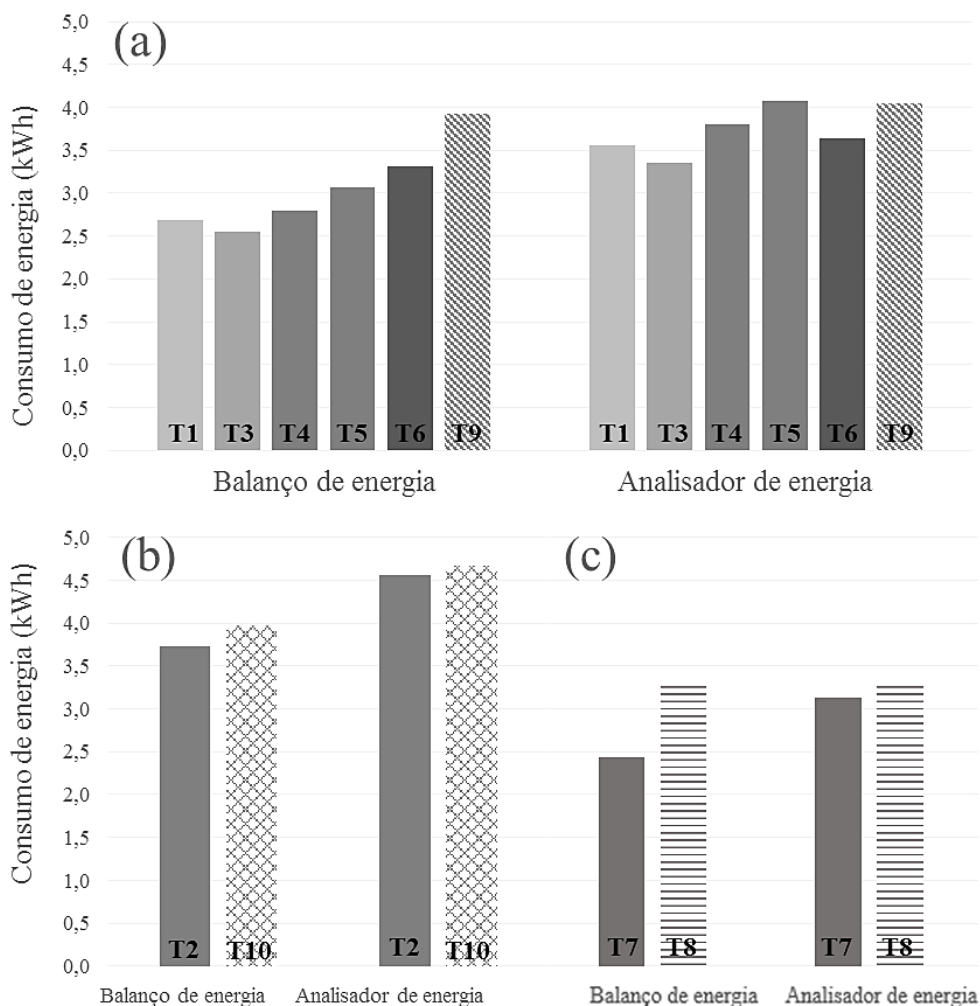


Nos segundos estágios (temperatura menor), as fatias de maçã iniciam sua secagem com umidades menores, as quais são função da temperatura e tempo no primeiro estágio. Quando o primeiro estágio foi conduzido à 85 °C e durou 30 minutos, a umidade atingiu aproximadamente 76% (b.u.), quando durou 45 minutos, 67% (b.u.) e quando durou 60 minutos, 54% (b.u.). Quando o primeiro estágio foi conduzido à 95 °C, a umidade foi 62% (b.u.) e quando o primeiro estágio ocorreu à 75 °C, a umidade foi 75% (b.u.). Por isso para determinar as retas de consumo dos segundos estágios de secagem intermitente, foram utilizados os dados de consumo da Figura 17, tomando os valores correspondentes à umidade inicial do segundo estágio de cada tratamento.

5.6.2. Análise do consumo de energia das secagens contínuas e intermitentes

Embora a demanda energética das resistências aumente com a elevação da temperatura, os cálculos do balanço de energia e os valores medidos pelo analisador mostram que houve redução do consumo energético da secagem intermitente, quando comparados à secagem contínua conduzida à mesma temperatura do segundo estágio de secagem intermitente, como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Consumos de energia (kWh) dos tratamentos de secagem contínua (hachurado) e intermitente mensurados pelo balanço de energia e pelo analisador. (a) – Consumo dos tratamentos de secagem intermitente com segundo estágio conduzidos à 60 °C e da secagem contínua à 60 °C; (b) – Consumo da secagem intermitente com segundo estágio à 70 °C e da secagem contínua à 70 °C; (c) - Consumo da secagem intermitente com segundo estágio à 50 °C e da secagem contínua à 50 °C.



T1 – 85 °C/45 min/60 °C; T2 – 85 °C/ 45 min/70°C; T3 – 95 °C/ 45 min/60 °C; T4 – 85 °C/60 min/60 °C; T5 – 85 °C/30 min/60 °C; T6 – 75 °C/45 min/60 °C; T7 – 85 °C/45 min/50 °C, T8 – Contínua à 50 °C; T9 – Contínua à 60 °C; e T10 – Contínua à 70 °C.

Nota-se, na Figura 19, que segundo o balanço de energia, todas as secagens intermitentes consumiram menos energia que as secagens contínuas conduzidas na mesma temperatura do segundo estágio de secagem intermitente. Esse evento também foi reproduzido pelo analisador, exceto no tratamento 5, que apresentou praticamente o mesmo consumo que a secagem contínua correspondente. Nesse sentido, Golmohammadi et al. (2015), através de um balanço de energia, também verificaram redução do consumo de energia (cerca de 64%) quando compararam a secagem intermitente de arroz com a contínua em um secador de leito fluidizado. Contudo, a intermitência, nesse caso, foi alcançada com 3

períodos de têmpera de 30 minutos. Utilizando-se da têmpera, outros autores também obtiveram redução do consumo de energia na secagem intermitente (PAN, ZHAO E HU, 1998; HOLOWATY, 2012).

Os dados de potência e consumo dos estágios das secagens intermitentes e das secagens contínuas são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Potência média e consumo dos tratamentos de secagem contínuas e intermitentes calculados pelo balanço de energia (B.E.) e mensurados pelo analisador de energia (A.E.)

Trat.	Estágio	Temp. média no secador	UR% nos secadores	Tempo Total (min)	Potência média (kW)		Consumo Médio (kWh)			
					B. E	A. E	B.E.	A.E.	B.E (total)	A.E (total)
Secagem intermitente										
1	85�C/45min	85,23 � 0,56	6,27 � 0,14	318	1,126	1,572	0,845	1,179	2,688	3,562
	60�C	60,67 � 0,25	7,63 � 0,32		0,408	0,516	1,843	2,383		
2	85�C/45min	86,92 � 0,77	6,52 � 0,16	320	0,980	1,572	0,735	1,179	3,767	4,564
	70�C	70,48 � 0,37	7,11 � 0,30		0,663	0,771	3,032	3,385		
3	95�C/45min	96,37 � 0,69	5,32 � 0,25	283	1,143	1,780	0,857	1,335	2,543	3,358
	60�C	60,57 � 0,25	8,08 � 0,07		0,427	0,524	1,685	2,023		
4	85�C/60min	85,76 � 1,18	6,22 � 0,18	329	1,056	1,655	0,880	1,556	2,797	3,803
	60�C	60,51 � 0,25	7,56 � 0,22		0,430	0,510	1,918	2,247		
5	85�C/30min	85,56 � 1,19	6,32 � 0,21	391	1,241	1,738	0,621	0,812	3,069	4,073
	60�C	60,61 � 0,03	7,74 � 0,17		0,411	0,566	2,448	3,261		
6	75�C/45min	78,29 � 0,67	6,52 � 0,26	353	0,822	1,187	0,616	0,890	3,309	3,635
	60�C	60,24 � 0,29	10,65 � 0,47		0,528	0,554	2,693	2,745		
7	85�C/45min	86,96 � 1,45	5,69 � 0,36	402	1,038	1,572	0,779	1,179	2,434	3,124
	50�C	50,55 � 0,32	10,36 � 0,31		0,281	0,336	1,656	1,945		
Secagem contínua										
8	50�C	50,56 � 0,65	13,57 � 0,79	514	0,379	0,425	3,067	3,150	3,067	3,150
	50�C	49,66 � 0,40	14,54 � 0,95	564	0,375	0,418	3,497	3,440	3,497	3,440
9	60�C	61,00 � 0,88	10,60 � 0,49	414	0,548	0,610	3,620	3,811	3,620	3,811
	60�C	60,88 � 0,52	11,02 � 0,53	448	0,561	0,603	4,235	4,295	4,235	4,295
10	70�C	70,42 � 1,43	7,50 � 0,49	367	0,671	0,888	3,907	4,758	3,907	4,758
	70�C	70,49 � 1,25	7,91 � 0,44	353	0,712	0,885	4,055	4,585	4,055	4,585

T1 – 85  C/45 min/60  C; T2 – 85  C/ 45 min/70 C; T3 – 95  C/ 45 min/60  C; T4 – 85  C/60 min/60  C; T5 – 85  C/30 min/60  C; T6 – 75  C/45 min/60  C; T7 – 85  C/45 min/50  C, T8 – Contínua   50  C; T9 – Contínua   60  C; e T10 – Contínua   70  C.

Tanto os dados do analisador, quanto as equações do balanço de energia, mostraram que a maior redução de consumo foi encontrada no tratamento 3 (95 °C/45 min/60 °C), ainda que a potência requerida para que o secador operar à 95 °C tenha sido quase 3 vezes maior que a potência requerida para a secagem à 60 °C. Segundo o analisador, nestas condições a intermitência térmica ocasionou economia de 17% em relação à secagem contínua, o que correspondeu à uma redução de aproximadamente 0,7 kWh no consumo. Entretanto, com base no balanço energético, a economia poderia ser 35%. A segunda maior redução de energia, apontada pelos dois métodos de mensuração, foi encontrada no tratamento 1 (85 °C/45 min/60 °C), que possibilitou a economia de cerca de 12% segundo as medidas do analisador de energia e 31 % segundo os balanços. Quando a temperatura do primeiro estágio foi 75 °C (75°C/45 min/60 °C), observa-se economia de 10%, segundo as medidas do analisador. Essa redução assume valor de 16% se determinada pelo balanço de energia.

Comparando o consumo dos tratamentos 1 (85 °C/45 min/60 °C) 4 (85 °C/60 min/60 °C) e 5 (85 °C/30 min/60 °C), nos quais os tempos de duração do primeiro estágio foram diferentes, com o consumo das secagens contínuas à 60 °C, verificou-se que aumentando o tempo de duração do primeiro estágio (de 45 para 60 minutos) a economia de energia se reduziu à metade (6,2%) quando medida pela analisador. Já quando o tempo de duração do primeiro estágio diminuiu (de 45 para 30 minutos), os consumos mensurados pelo analisador nas secagens intermitente e contínua foram praticamente os mesmos, indicando que a redução de cerca 40 minutos de secagem total proporcionada pela intermitência foi suficiente somente para equilibrar o gasto adicional no primeiro estágio à 85 °C. Segundo o balanço de energia, que desconsidera as perdas de calor, os tratamentos 4 e 5 obtiveram 28% e 21% de economia de energia, respectivamente.

Nos tratamentos nos quais o primeiro estágio de secagem foi conduzido à 85 °C durante 45 minutos, mas as temperaturas do segundo estágio foram diferentes (tratamentos 1, 2 e 7), observa-se que tanto o aumento (de 60 para 70 °C) quanto a diminuição da temperatura (de 60 para 50 °C) resultaram em ganhos energéticos, contudo, não muito substanciais. Quando a temperatura do segundo estágio foi 70 °C (tratamento 2) a economia de energia em relação à secagem contínua na mesma temperatura, foi de 2,3% segundo o analisador, e 6,3% segundo o balanço de energia. Já quando a temperatura foi 50 °C, a economia em relação à secagem contínua correspondente (50 °C) foi 5,2%, segundo o analisador. Neste caso específico, a secagem intermitente foi conduzida durante um dia bastante seco enquanto que nas contínuas, a umidade relativa estava mais alta (Tabela 8). Como consequência, além da

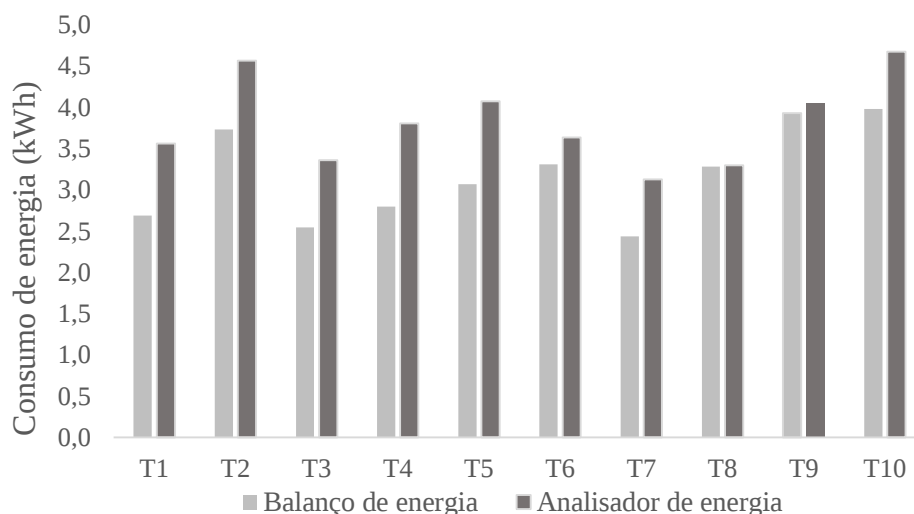
redução considerável de 140 minutos no tempo de secagem intermitente, o balanço energético expressou uma economia alta, cerca de 26%.

5.6.3. *Análise do consumo de energia obtido pelo balanço de energia e pelo analisador*

As diferenças entre as medidas obtidas pelo analisador e os balanços de energia mostram o quanto o sistema de secagem consumiu de energia e o quanto ele poderia consumir, caso o sistema fosse adiabático, isto é, quando todo o calor fornecido pelo ar aquecido fosse utilizado na operação de secagem. Com isso, pode-se avaliar o potencial das condições de secagem propostas e as condições em que as perdas de calor para o ambiente foram mais significativas.

Os valores de consumo de energia medidos pelo analisador durante as secagens contínuas conduzidas à 50 e 60 °C, foram próximos aos calculados pelo balanço de energia, variando no máximo 5%. Isto indica que as equações do balanço foram capazes de descrever o consumo nessas condições, refletindo baixas perdas de calor do sistema enquanto os gradientes de temperatura entre interior e exterior do secador não superaram 30 °C. Entretanto, quando a secagem ocorreu à 70 °C, a diferença entre os métodos de determinação do consumo energético se mostrou relevante (17%), distanciando-se da condição adiabática assumida nos cálculos do balanço de energia, conforme mostra a Figura 20.

Figura 20 – Consumo de energia (kWh) calculado pelo balanço de energia e o consumo medido pelo analisador de energia de secagens contínuas e intermitentes.



T1 – 85 °C/45 min/60 °C; T2 – 85 °C/ 45 min/70°C; T3 – 95 °C/ 45 min/60 °C; T4 – 85 °C/60 min/60 °C; T5 – 85 °C/30 min/60 °C; T6 – 75 °C/45 min/60 °C; T7 – 85 °C/45 min/50 °C, T8 – Contínua à 50 °C; T9 – Contínua à 60 °C; e T10 – Contínua à 70 °C.

Durante as secagens intermitentes, as diferenças entre o balanço de energia e as medidas do analisador foram maiores, tendo em vista que o primeiro estágio de secagem foi conduzido com temperaturas mais altas. Por exemplo, no tratamento 3 (95 °C/45 min/60 °C) os valores medidos pelo analisador foram cerca de 24% maiores que os encontrados com as equações do balanço de energia. Investigando, separadamente, os dois estágios deste tratamento, verificou-se que a maior divergência entre os métodos se deu no primeiro estágio de secagem, no qual o analisador apresentou um consumo 36% superior ao calculado pelo balanço de energia, o que correspondeu a cerca de 0,64 kWh.

As secagens cujo primeiro estágio foi conduzido à 85 °C (tratamentos 1, 2, 4, 5 e 7) também apresentaram diferenças de consumo de energia importantes entre os dados do analisador e do balanço de energia, cuja diferença média foi de $23\% \pm 3$. Novamente, o primeiro estágio foi o que mais afetou esse valor, apresentando diferença de $33\% \pm 4,7$ entre os métodos de determinação de consumo. Quando o primeiro estágio foi mais curto (30 minutos, tratamento 5), a divergência caiu para 25%, e quando o tempo de duração foi mais longo (60 minutos, tratamento 4), aumentou para 43%. Por outro lado, a secagem cujo primeiro estágio ocorreu à 75 °C apresentou diferença de apenas 9% no consumo energético entre o valor obtido pelo analisador e pelo balanço de energia, refletindo menores perdas em relação às temperaturas anteriores

Os segundos estágios das secagens intermitentes mostram valores mais próximos entre os dois métodos de mensuração de consumo energético, sendo que, em geral, as diferenças entre as medidas são superiores às observadas nas secagens contínuas, com exceção do tratamento 2 (85 °C/45 min/ 70 °C), que diferiu 12% no segundo estágio (3,0 e 3,4 kWh) enquanto que nas secagens contínuas diferiu 17% (4,0 e 4,7 kWh). Como no segundo estágio as demandas energéticas para a operação de secagem são mais baixas, tendo em vista que as amostras iniciam o segundo estágio com menor umidade, as diferenças entre analisador e balanço energético tendem a ser, proporcionalmente, mais discrepantes, já que potência requerida para compensar as perdas de calor do sistema tende a se manter enquanto que para a evaporação da água, diminui conforme a secagem avança.

Conclui-se que as duas medidas, quando analisadas simultaneamente, permitem avaliar as perdas de calor do sistema e o potencial de economia de energia resultante da aplicação do método de intermitência térmica. Também foi possível observar que no segundo estágio, conforme a secagem avança, a demanda energética para compensar as perdas de calor torna-se proporcionalmente mais significativa do que a demanda energética para a evaporação, quando os conteúdos de água são baixos. Esse resultado sublinha o elevado

consumo energético necessário para desidratar produtos até umidades bastante baixas, encorajando a investigação de métodos combinados que façam uso de vácuo na finalização das secagens.

5.6.4. Avaliação do consumo de energia entre as secagens intermitentes

Aqui são avaliadas as combinações mais vantajosas para as secagens intermitentes sob a perspectiva de economia de energia. Comparando-se o consumo energético das secagens intermitentes com base no tempo de duração do primeiro estágio a 85 °C (tratamentos 1, 4 e 5), verifica-se que o maior gasto é pertinente à secagem com primeiro estágio de menor duração (30 minutos, tratamento 5), enquanto que o menor corresponde à secagem com 45 minutos de duração do primeiro estágio (tratamento 1). Nesse caso, o tratamento 5 teve consumo 14% superior ao consumo do tratamento 1. Por outro lado, o consumo energético da secagem com 60 minutos de duração no primeiro estágio (tratamento 4) foi intermediário aos dois tratamentos anteriores.

Ainda referente as secagens a 85 °C, avaliando-se os consumos das secagens que tiveram variação nas temperaturas do segundo estágio (tratamentos 1, 2 e 7), nota-se que o menor consumo de energia ocorreu na secagem que foi finalizada em menor temperatura (85 °C/45 min/50 °C), ainda que o tempo de secagem tenha sido o mais longo, dentre todas as secagens intermitentes. Quando comparada ao tratamento 1 (85 °C/45 min/60 °C), essa secagem foi 12% mais econômica, e quando comparada ao tratamento 2 (85 °C/45 min/60°C), apresentou economia de 31%.

Quando se analisa o consumo comparando-se a temperatura na qual se conduz o primeiro estágio de secagem intermitente (tratamentos 1, 3 e 6), verifica-se que a secagem conduzida com primeiro estágio à maior temperatura (95 °C, tratamento 3) é a mais vantajosa, sendo 6% mais econômica que o tratamento 1 (85 °C/45 min/60 °C) e 8% mais econômica que tratamento 6 (75 °C/45min/60 °C), além de apresentar o menor tempo de secagem entre todos os tratamentos.

Numa comparação global entre todas as configurações de secagem intermitentes testadas, a que consumiu menos energia para aquecimento do ar foi a finalizada com menor temperatura (85 °C/45 min/50 °C) e a que mais consumiu, foi a finalizada na temperatura maior (85 °C/45 min/70 °C). Entretanto, a primeira foi a que apresentou maior tempo total de secagem. Observa-se, por outro lado, que o tratamento 3 (95 °C/45 min/60 °C) que apresentou

o segundo menor consumo de energia, 7,5% superior ao tratamento 7 (85 °C/45 min/50 °C), proporcionou uma redução de 30% do tempo total de secagem, que corresponde a 120 minutos de operação. Sublinha-se que esse é um tempo considerável de secagem, envolvendo consumo de outros recursos para a fabricação do produto desidratado, além do consumo energético envolvido para insuflamento do ar de secagem, o qual não foi avaliado neste estudo. Portanto, concluiu-se que a configuração de secagem intermitente mais vantajosa foi a do tratamento T3 (95 °C/45 min/60 °C).

5.7. Densidade

A densidade é um parâmetro importante para determinação de condições de armazenagem, transporte e embalagem de alimentos. Além do mais, fenômenos de transferência de calor e massa dependem desse valor (MAYOR; MOREIRA; MORENO, 2011).

Os valores de densidade das fatias de maçã seca dos ensaios de secagens contínua e intermitente estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Densidade das fatias de maçã Fuji desidratadas

Tratamento	Temperatura Estágio 1 (°C)	Tempo (min)	Temperatura Estágio 2 (°C)	Densidade (g/cm ³)	CV
1	85	45	60	0,742 ^a ± 0,004	0,6%
2	85	45	70	0,701 ^a ± 0,041	5,8%
3	95	45	60	0,738 ^a ± 0,036	4,9%
4	85	60	60	0,737 ^a ± 0,027	3,6%
5	85	30	60	0,703 ^a ± 0,033	4,8%
6	75	45	60	0,772 ^a ± 0,051	6,6%
7	85	45	50	0,736 ^a ± 0,044	6,0%
8	50	-	50	0,731 ^a ± 0,014	1,9%
9	60	-	60	0,769 ^a ± 0,013	1,6%
10	70	-	70	0,757 ^a ± 0,035	4,6%

*letras iguais na mesma coluna não se diferem estatisticamente e uma significância de 5 %

Os valores de densidade não apresentaram diferença significativa entre métodos de secagem, indicando que a aplicação de um estágio de temperatura mais elevada no início da secagem não afetou de forma significativa a densidade das fatias de maçã quando comparadas com as densidades apresentadas pelas secagens contínuas correspondente.

O valor médio de densidade entre todos os tratamentos foi $0,74 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, valor semelhante aos valores encontrados, também por deslocamento de tolueno, na secagem intermitente de fatias de maçã (média em torno de $0,724 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), nos quais os primeiros estágios foram conduzidos a 120°C e 140°C , em tempos curtos (15 minutos) e os segundos estágios a 60°C e 80°C , nas velocidades de 1,5 m/s e 3 m/s (SCHULTZ et al., 2006). Os menores valores foram encontrados nas secagens a 80°C , e os maiores, a 60°C . O primeiro estágio de secagem a 120°C não influenciou a densidade final. Os autores também testaram um recobrimento das fatias com amido, cujo resultado foi a obtenção de maçãs com menor densidade aparente (média igual a $0,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Rodrigues (2003) também trabalhou com fatias de maçã (cultivar Fuji) desidratadas osmoticamente com posterior secagem, e obteve valores de densidade semelhantes aos encontrados nesse trabalho. Nos ensaios sem o pré-tratamento e com secagem conduzidas nas temperaturas de 50°C , 60°C , 70°C e 80°C , os valores de densidade foram 0,7635, 0,7555, 0,7287, $0,7131 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente.

5.8. Textura

A textura é um parâmetro importante para a qualidade de um alimento e, especialmente em maçãs desidratadas, a dureza é um dos atributos de textura mais considerado pelos consumidores (DENG; ZHAO, 2008; VEGA-GALVES et al., 2009). Neste trabalho, a textura de fatias de maçã Fuji desidratada foi analisada através de um teste de penetração no qual se mensurou a dureza e cujos os dados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de dureza para fatias de maçã Fuji desidratada

Tratamento	Temperatura Estágio 1 ($^\circ\text{C}$)	Tempo (min)	Temperatura Estágio 2 ($^\circ\text{C}$)	Dureza (N)	CV
1	85	45	60	$7,36^{abcd} \pm 1,42$	0,193
2	85	45	70	$8,65^b \pm 2,20$	0,254
3	95	45	60	$8,36^{ab} \pm 1,70$	0,203
4	85	60	60	$7,83^{abcd} \pm 1,15$	0,146
5	85	30	60	$7,29^{abcd} \pm 1,44$	0,197
6	75	45	60	$7,01^{acd} \pm 1,10$	0,158
7	85	45	50	$6,46^{cd} \pm 1,17$	0,181
8	50	-	50	$6,35^c \pm 0,51$	0,156
9	60	-	60	$8,03^{ab} \pm 0,95$	0,137
10	70	-	70	$7,94^{abd} \pm 0,98$	0,141

*letras iguais na mesma coluna não se diferem estatisticamente e uma significância de 5 %

Embora os valores de dureza tenham apresentado desvios padrão relativamente altos, nota-se que esses se mantiveram na mesma magnitude para a maioria dos tratamentos.

Através da análise de variância e do teste Tukey, é possível constatar que houve diferença significativa no valor de dureza entre os tratamentos de secagem intermitente e entre as secagens contínuas. Entre as secagens contínuas, observa-se diferença estatística somente na secagem conduzida à 50 °C, que apresentou o menor valor de dureza (6,35 N), cerca de 20 % menor que os valores apresentados nas secagens conduzidas à 60 °C e 70 °C.

Nas secagens intermitentes, alguns tratamentos mostraram diferença significativa entre si. O tratamento 8, que mostrou o menor valor de dureza, difere-se dos tratamentos 2 e 3, que apresentaram os maiores valores. Nos tratamentos 2 e 3, os tempos de secagem total foram os mais breves, o ensaio 2 devido à alta temperatura no segundo estágio e o ensaio 3, à alta temperatura no primeiro estágio. As temperaturas altas contribuíram para maior taxa de remoção de água do alimento e, como consequência, podem ter afetado os valores de dureza, que foram os maiores obtidos. Quanto maior é perda de água, mais o alimento sofre compactação, aumenta a dureza e assume comportamento plástico (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006; LEWICK; JAKUBCZYK, 2004). Lewick e Jakubczyk (2004) constataram que a redução da umidade, independente de ser devido à temperatura da secagem convectiva ou à atmosfera condicionada com cloreto de cálcio anidro, foi o fator determinante sobre o comportamento viscoelástico da maçã. Uma relação proporcional entre temperatura de secagem e valores de dureza também foi encontrada por Hii et al. (2005) durante a secagem de cacau, e por Ortiz et al. (2013) no estudo da influência da temperatura do ar de secagem sobre os parâmetros de qualidade de salmão desidratado. Corroborando com essa relação de temperatura e dureza, o menor valor de dureza (Tabela 10) é relativo ao tratamento no qual a secagem foi mais lenta devido à temperatura de 50 °C do estágio 2, assim como ocorreu nas secagens contínuas à 50 °C.

Além da velocidade de secagem, o teor de umidade final no alimento seco também pode contribuir com a diferença de textura (ROSENTHAL, 1999). Segundo Telis, Telis-Romero e Gabas (2005), um alimento desidratado em umidade intermediária apresenta comportamento viscoelástico, enquanto que um alimento seco é mais rígido. Essa relação de umidade e dureza pode ser elucidada pela redução dos espaços intra e extra celulares quando há redução de umidade, provocando então o endurecimento do alimento (FARAHNAKY; KAMALI, 2015). Os autores visualizaram esse efeito com pistaches secos, os quais apresentaram relação inversa entre a dureza e a umidade do produto. Hernando et al. (2008) chegaram a conclusão semelhante no que se refere ao vínculo entre umidade e dureza durante

seus estudos com reidratação de cogumelos secos por secagem convectiva e liofilização. Contudo, os valores de umidade dos tratamentos de secagem intermitente que mostraram diferença significativa variaram pouco, de 4,2 % (b.u.) a 5,1 % (b.u.). Além disso, outros tratamentos que mostraram valores de dureza estatisticamente semelhantes aos tratamentos 2, 3, 6 e 8, apresentaram umidades maiores (tratamento 1) ou menores (tratamento 5) que estes, não demonstrando uma tendência definida.

A atividade de água também tem relação com a textura, entretanto, num grau de complexidade alto, devido à capacidade da água de agir como um plastificante em alimentos de baixa umidade (TELIS; TELIS-ROMERO; GABAS, 2005). Contudo, os tratamentos de secagem que apresentaram diferença significativa na dureza, não apresentaram diferença significativa na atividade de água. Além disso, segundo Leiwicki e Wolf (1995), a atividade de água exerce influência nas propriedades reológicas de alimentos, principalmente quando se encontra na faixa de 0,3-0,7, sendo que fora dessa faixa, que é o caso dos valores encontrados para maçãs neste trabalho, essa influência é ínfima.

Sabe-se ainda, que a alteração de textura dos materiais tem uma relação íntima com a temperatura de transição vítrea (LEITE; MURR; PARK, 2005), que é detectada nas frutas devido à presença de açúcares, como a glicose, frutose e sacarose. As maçãs têm biopolímeros de alto peso molecular, e por isso é comum apresentarem dois valores de T_g . Vega-Galvéz et al. (2012) advertiram que para a análise de produtos secos por ar quente, o valor da T_g' (tg de primeira ordem) em temperaturas baixas não é aproveitável, uma vez que chegam no máximo a valores próximos de 0 °C para valores baixos de umidade, e como as secagens ocorrem em temperaturas bem mais elevadas, o produto sempre estaria no estado gomoso. Por isso, durante a análise de suas maçãs (variedade *Grammy Smith*) secas à 40, 60 e 80 °C, com velocidade do ar de 0,5, 1,0 e 1,5 m·s⁻¹, somente o valor mais elevado de temperatura de transição vítrea foi avaliado. Os autores não encontram uma relação direta entre os valores de T_g e os valores de dureza das maçãs desidratadas, assim como Contreras et al. (2005), que secaram cilindros de maçã pré-tratados com o suco da fruta à 30 e 50 °C, com aplicação de vácuo e micro-ondas. Deng e Zhao (2008) também não encontraram relação clara entre os valores de dureza apresentados por cilindros de maçãs secos à 55 °C com diferentes pré-tratados com solução de xarope de milho e seus respectivos valores de T_g .

Entretanto, Vega-Galvéz et al. (2012) puderam perceber o comportamento dos valores de T_g com as diferentes condições de secagem. Quando a temperatura de secagem aumentou, houve um aumento no primeiro valor de T_g (T_g'). Os autores atribuíram à esse aumento, a quebra dos açúcares de baixo peso molecular na temperatura mais alta. Contudo, o segundo

valor de T_g não mostrou diferença significativa com o aumento de temperatura, sendo em torno de 39 °C quando a velocidade do ar de secagem foi 1,5 m/s. Nesse caso, os autores supuseram que os biopolímeros de maior peso molecular não teriam sido afetados no intervalo de temperatura analisada (40 a 80 °C). Ainda na literatura, encontram-se valores de T_g semelhantes aos que foram encontrados por Vega-Galvéz (2012). Bai et al. (2001) secaram maçãs em um secador de bomba de calor à 45-50 °C, e encontraram um valor de T_g de 41,3 °C, e Contreras et al. (2005) que obtiveram valores de 40,3 °C e 39,5 °C nas umidades de 4,4 e 7,9 g · 100 g de matéria seca. Em vista disso, presumiu-se que a diferença entre as durezas encontradas nas secagens não foi relativa à temperatura de transição vítrea.

Contudo, quando compararam-se os valores de dureza das secagens intermitentes com o valores apresentados nas secagens contínuas conduzidas na mesma temperatura que o segundo estágio da secagem intermitente, nota-se que não houve diferença estatística em nenhuma das temperaturas (50, 60 e 70 °C). O fato dos ensaios 4 e 5 mostrarem-se semelhantes estatisticamente entre si e à secagem contínua à 60 °C, indica que a duração do primeiro estágio de secagem não influenciou o valor de dureza das maçãs. Além disso, a semelhança estatística apresentada pelos tratamentos 3 e 6 entre si e à secagem contínua a 60 °C, indicam que a temperatura do primeiro estágio também não teve efeito sobre os valores de dureza. E embora os dados de dureza dos tratamentos 2 e 7 sejam diferentes entre si, quando esses são comparados às secagens contínuas conduzidas à 70 e 50 °C, respectivamente, verifica-se que não há diferença significativa entre esses tratamentos. Portanto, esses comportamentos sugerem que a dureza das fatias de maçã desidratadas não é influenciada pelas condições testadas do primeiro estágio de secagem (temperatura e duração), porém sofrem influência da temperatura do segundo estágio de secagem intermitente, assim como da temperatura da secagem contínua. Portanto, é possível verificar que a aplicação da intermitência térmica durante a secagem convectiva de fatias de maçãs não afeta a dureza das mesmas, sendo que a temperatura final das secagens foi o fator que influenciou significativamente o valor de dureza.

5.9. Cor

A cor das frutas é determinada por processos químicos, bioquímicos, microbiológicos e físicos que ocorrem durante diferentes etapas da sua existência, tais como crescimento, maturação, manuseamento pós-colheita e processamento (PHATARE; OPARA; AL-SAID,

2013). Seja em frutas frescas ou desidratadas, a cor é uma característica crucial para a aceitação do alimento pelo consumidor e, no caso da maçã, a manutenção da cor pode ser um problema devido ao escurecimento enzimático intenso, que se inicia imediatamente após o corte das fatias (BILLER; EKIELSKI; ZAREMBA, 2007). Os valores para os parâmetros de cor para fatias de maçã *in natura* e desidratadas estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de cor no sistema CIELAB para fatias de maçã Fuji desidratada em secagem contínua e diferentes tratamentos de secagem intermitente.

Trat.	L*	a*	b*	C*	h*
Natura	74,08 ^d ± 1,63	0,78 ^e ± 0,34	26,72 ^c ± 0,90	26,74 ^c ± 0,91	88,52 ^d ± 0,76
1	77,69 ^{abc} ± 1,08	2,10 ^{bcd} ± 0,74	31,98 ^{ab} ± 1,04	32,07 ^{ab} ± 1,06	86,35 ^{bc} ± 1,21
2	76,08 ^{acd} ± 1,67	2,95 ^{acd} ± 1,17	32,08 ^{ab} ± 2,41	32,24 ^{ab} ± 2,42	84,89 ^{ab} ± 2,09
3	75,91 ^{cd} ± 2,26	2,84 ^{abcd} ± 0,63	32,39 ^{ab} ± 0,75	32,53 ^{ab} ± 1,03	85,13 ^{abc} ± 1,03
4	75,19 ^{cd} ± 2,99	2,16 ^{bcd} ± 0,83	31,26 ^{ab} ± 1,58	31,37 ^{ab} ± 1,60	86,24 ^{bc} ± 1,34
5	77,71 ^{abc} ± 2,16	1,52 ^{be} ± 1,03	30,38 ^b ± 1,60	30,44 ^b ± 1,63	87,34 ^{cd} ± 1,85
6	80,20 ^b ± 0,92	3,21 ^{ad} ± 0,50	33,21 ^a ± 2,18	33,37 ^a ± 2,21	84,57 ^{ab} ± 0,61
7	77,82 ^{abc} ± 1,13	1,84 ^{bce} ± 0,80	31,42 ^{ab} ± 0,71	31,49 ^{ab} ± 0,71	86,72 ^{bcd} ± 1,48
8	78,74 ^{ab} ± 0,99	3,92 ^a ± 0,70	32,53 ^{ab} ± 0,96	32,69 ^a ± 0,96	83,27 ^a ± 1,12
9	78,71 ^{ab} ± 1,33	3,73 ^a ± 1,07	33,04 ^a ± 1,57	33,28 ^a ± 1,68	83,72 ^a ± 1,54
10	78,80 ^{ab} ± 0,85	3,68 ^a ± 0,76	31,69 ^{ab} ± 0,96	31,94 ^{ab} ± 1,02	83,54 ^a ± 1,28

*letras iguais na mesma coluna não se diferem estatisticamente a uma significância de 5 %

Ao comparar os valores de L* de maçãs desidratadas com o valor das maçãs frescas, percebe-se que a maioria dos tratamentos de secagem fizeram com que a polpa da maçã se tornasse mais clara (valor de L* maior). Resultados semelhantes foram obtidos por Garcia et al. (2014) que fizeram secagem contínua com ar a temperatura de 60 °C e 70 °C em cilindros de mamão com e sem revestimento de pectina, e tiveram os valores de L* aumentados para ambas as amostras. Contudo, os tratamentos 2 (85 °C/45 min/ 70 °C), 3 (95 °C/45 min/ 60 °C) e 4 (85 °C/60 min/ 60 °C), nos quais as fatias foram mais expostas ao calor, mostraram valores semelhantes estatisticamente ao valor de maçã *in natura*.

Quanto aos valores do parâmetro a*, que representa a variação de cor entre vermelho (+) e verde (-), observa-se que os valores das amostras desidratadas apresentaram-se significativamente maiores ao valor da maçã *in natura*, com exceção dos tratamentos 5 (85 °C/30 min/ 60 °C) e 7 (85 °C/45 min/50 °C). Assim como o parâmetro a*, os valores de b* e C*, que representam a variação de cor entre amarelo (+) e azul (-) e a intensidade da cor, respectivamente, mostraram-se superiores aos valores apresentados pela fruta fresca, mostrando que as frutas desidratadas apresentam colorações mais intensas, tendo ganhos no

amarelo e vermelho, mas predominando a cor amarelada, o que é corroborado pelos valores de h^* . Esse aumento nos parâmetros de cor pode estar relacionado com a perda de umidade causada pela secagem, que ocasiona maior concentração dos pigmentos (CHONG et al., 2013). Vásquez-Parra, Ochoa-Martínez e Bustos-Parra (2013) detectaram variação de cor de groselhas secas em função do teor de umidade, sendo que quanto menor o valor de umidade nas frutas, maior fora a intensificação da cor. Entretanto, o aumento dos parâmetros de cor também está associado ao escurecimento não enzimático, uma vez que pode ocorrer reação de Maillard com o aquecimento de açúcares redutores e proteínas, atribuindo à fruta uma cor mais amarela (VEGA-GALVÉS et al., 2012; CHONG et al., 2013). Phatare, Opara e Al-Said (2013) enfatizam que a mudança de cor em produtos secos tem sido relacionada constantemente às reações de Maillard e caramelização.

Embora seja esperado que secagens longas à temperaturas baixas promovam variações na cor da maçã devido à formação de produtos de escurecimento enzimático (VEGA-GALVES et al. 2012), verificou-se que nenhum dos parâmetros de cor diferenciaram-se estatisticamente entre as secagens contínuas conduzidas à 50, 60 e 70 °C. Esse evento pode estar associado ao tratamento pré-secagem, no qual as maçãs foram imersas em água destilada por um curto tempo. Essa imersão pode ter causado a eliminação das polifenolxidades e respectivos subtratos que se espalham na superfície da maçã devido à ruptura das células cortadas, o que retarda ou inibe a ação das enzimas.

Uma avaliação entre as secagens intermitentes e contínuas, mostra que os valores de L^* , obtidos nos tratamentos de secagem intermitente mostraram-se semelhantes estatisticamente às secagens contínuas correspondentes, com exceção dos tratamentos 3 (95°C/45 min/60°C) e 4 (85°C/60 min/ 60°C) que mostram-se pouco mais escuros (L^* menor). A diminuição do parâmetro L^* nesses tratamentos pode estar relacionada à temperatura elevada do primeiro estágio (95°C), e ao tempo de exposição prolongado (60 minutos) à 85 °C do tratamento 4.

Quanto ao parâmetro a^* , nota-se diferença estatística entre os métodos de secagem, visto que os tratamentos 7 (85 °C/ 45 min/50 °C), 1 (85 °C/45 min/60 °C), 4 (85 °C/60 min/60 °C) e 5 (85 °C/30 min/60 °C) mostraram valores de a^* inferiores aos apresentados nas secagens contínuas correspondentes. A diminuição do a^* influenciou diretamente a tonalidade das amostras oriundas desses tratamentos, uma vez que os valores do ângulo hue (h^*) mostraram-se significativamente superiores aos valores das secagens contínuas, indicando que essas amostras são mais próximas ao amarelo. Nesse sentido, avaliando o parâmetro b^* , verifica-se que as secagens intermitentes foram semelhantes estatisticamente às secagens

contínuas correspondentes, com exceção do tratamento 5 (85 °C/30 min/60 °C), o qual apresenta o menor valor entre as secagens. Em termos de intensidade da cor, representada pelo parâmetro chroma (C^*), o tratamento 5 também apresentou menor valor, ou seja, coloração menos intensa. Os demais tratamentos mostraram intensidade de cor semelhantes às secagens contínuas.

As variações na claridade (L^*), e na coloração amarela (b^*) e vermelha (a^*) de alimentos desidratados podem ser relacionadas às melanoidinas, substâncias que derivam da fragmentação de produtos da reação de Maillard, que ocorre em temperaturas altas e atividade de água entre 0,4 e 0,7 (SHIBAO; BASTOS, 2011; CHONG et al., 2013). Além disso, o tempo de secagem também pode influenciar as alterações de cor de produtos submetidos à essa operação (ARAL; BESSE, 2016). Contudo, no tratamento 5, que se destacou por mostrar diferença significativa em quase todos os parâmetros de cor (exceto o L^*), verifica-se, através da análise de temperatura da superfície (Tabela 4, item 5.2), que a temperatura da superfície se manteve próxima à 47 °C. Essa temperatura é semelhante à atingida na superfície das fatias de maçã quando expostas à 75 °C por 45 minutos (49 °C), obtida no tratamento 6, do qual o tratamento 5 difere-se estatisticamente. Sabendo que os segundos estágios desses tratamentos são conduzidos à mesma temperatura (60 °C) e que os tempos de secagem desses tratamentos são semelhantes, pode-se presumir a diferença de cor das maçãs do tratamento 5 é proveniente de diferenças na matéria prima.

De modo geral, a intermitência não prejudicou a coloração das maçãs desidratadas por esse método. Em alguns tratamentos, até sugeriu uma pequena contribuição através da redução do valor de a^* , causando uma sutil modificação da tonalidade, que passou a ser mais próxima do amarelo.

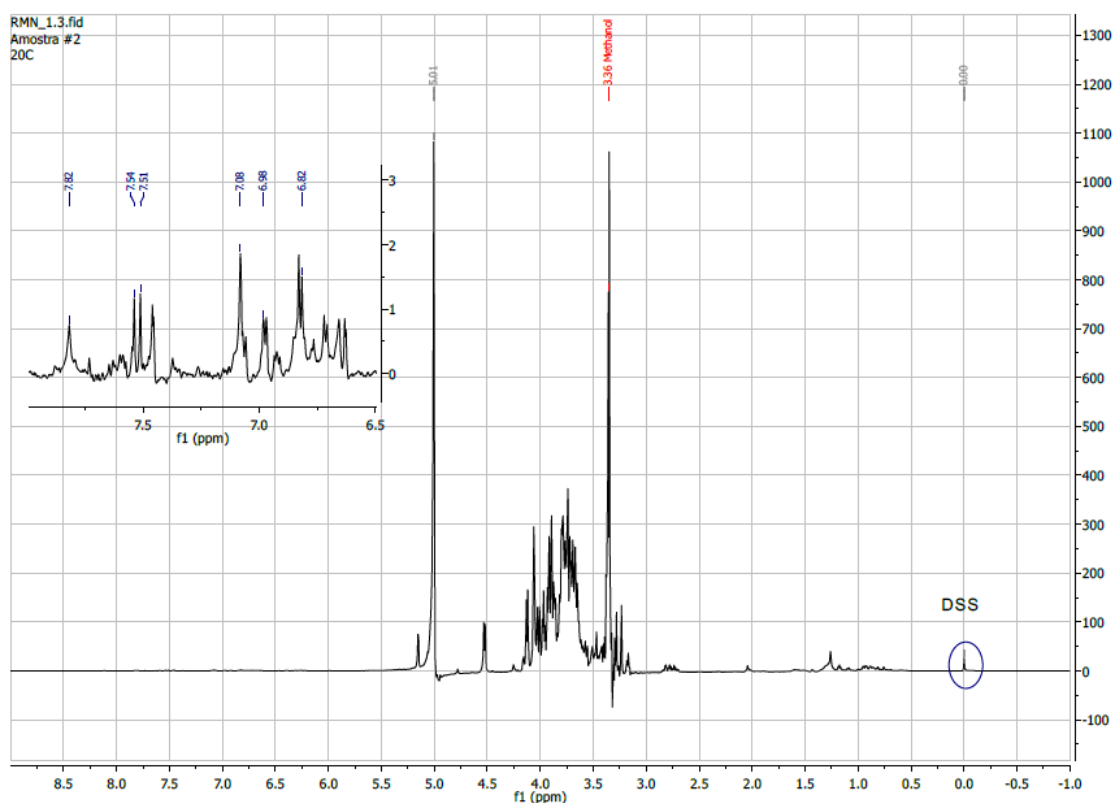
5.10. Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H foi utilizada nesse trabalho para quantificar o ácido clorogênico em maçãs desidratadas por tratamentos distintos de secagem intermitente e contínua. A retenção deste composto será parâmetro para verificação das consequências desses tratamentos nas propriedades oxidativas da maçã desidratada. Contudo, previamente à quantificação, foi necessário um estudo para a detecção dos picos relativos ao composto no pH da amostra resultante da extração e também o processamento de todos os espectros.

5.10.1. Análise geral dos espectros obtidos

Os espectros gerados aparecem como o da Figura 21.

Figura 21 – Espectro de H^1 RMN de maçã desidratada (Tratamento 1)



A supressão dos solventes deve ser feita, uma vez que sinais de grande intensidade não podem ser filtrados do espectro, o qual mantém a intensidade relativa de todos os sinais e, como consequência, limita a amplificação e a detecção dos sinais mais fracos. Embora os picos do metanol e água (metanol na região de 3,36 ppm e a água na região de 5 ppm) apareçam numa intensidade alta, a supressão obtida permitiu a visualização da proporção tomada dos demais picos no espectro.

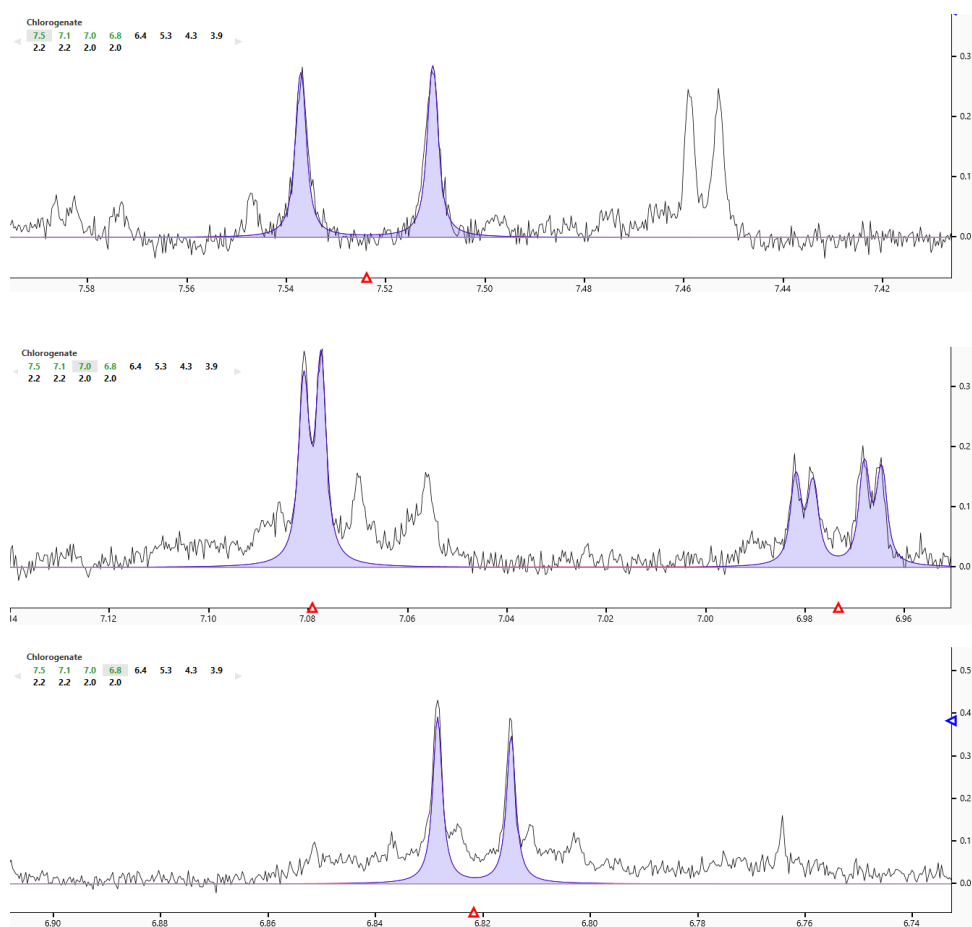
Segundo Berregi et al. (2003), na região de alto campo, que corresponde a região de 0 a 2,5 ppm, predominam sinais de aminoácidos livres e de alguns ácidos orgânicos e álcoois. Já os compostos de maior concentração, que são a frutose, glicose e a sacarose, aparecem na região central do espectro (entre 2,5 ppm e 5,8 ppm). Na região de baixo campo, situada entre 5,8 ppm e 8,5 ppm, aparecem os compostos fenólicos e, portanto, é nessa faixa do espectro que se encontra o ácido clorogênico.

5.10.2. Detecção do Ácido clorogênico no pH da solução resultante da extração

Verifica-se, no espectro da Figura 21, que a região de baixo campo apresenta picos de intensidade muito baixa, a ponto de serem imperceptíveis na escala original. Para visualização dos picos relativos aos compostos fenólicos, então, é necessário se fazer a expansão do ganho vertical no espectro, como aparece no canto esquerdo da Figura 21. A partir dessa expansão, é possível verificar a existência de picos que se destacam dos ruídos do espectro e que, possivelmente, são pertinentes ao ácido clorogênico.

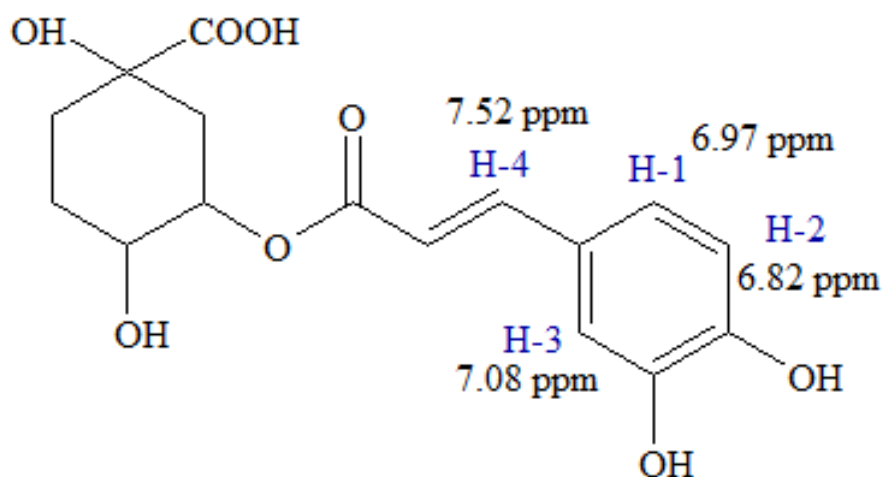
Para a identificação de metabólitos presentes no espectro, usou-se o módulo Profiler do programa Chenomx NMR Suite 8.1 (Chenomx Inc., Edmonton, Canadá). Com auxílio de sua base de dados, foi possível identificar ressonâncias e as intensidades relativas de 4 picos do ácido clorogênico no espectro, como demonstra a Figura 22.

Figura 22 – Picos relativos ao ácido clorogênico de maçãs Fuji desidratadas no espectro de ^1H RMN (Tratamento 1). Linhas cinzas: espectro original; Linhas azuis: espectros característicos do banco de dados.



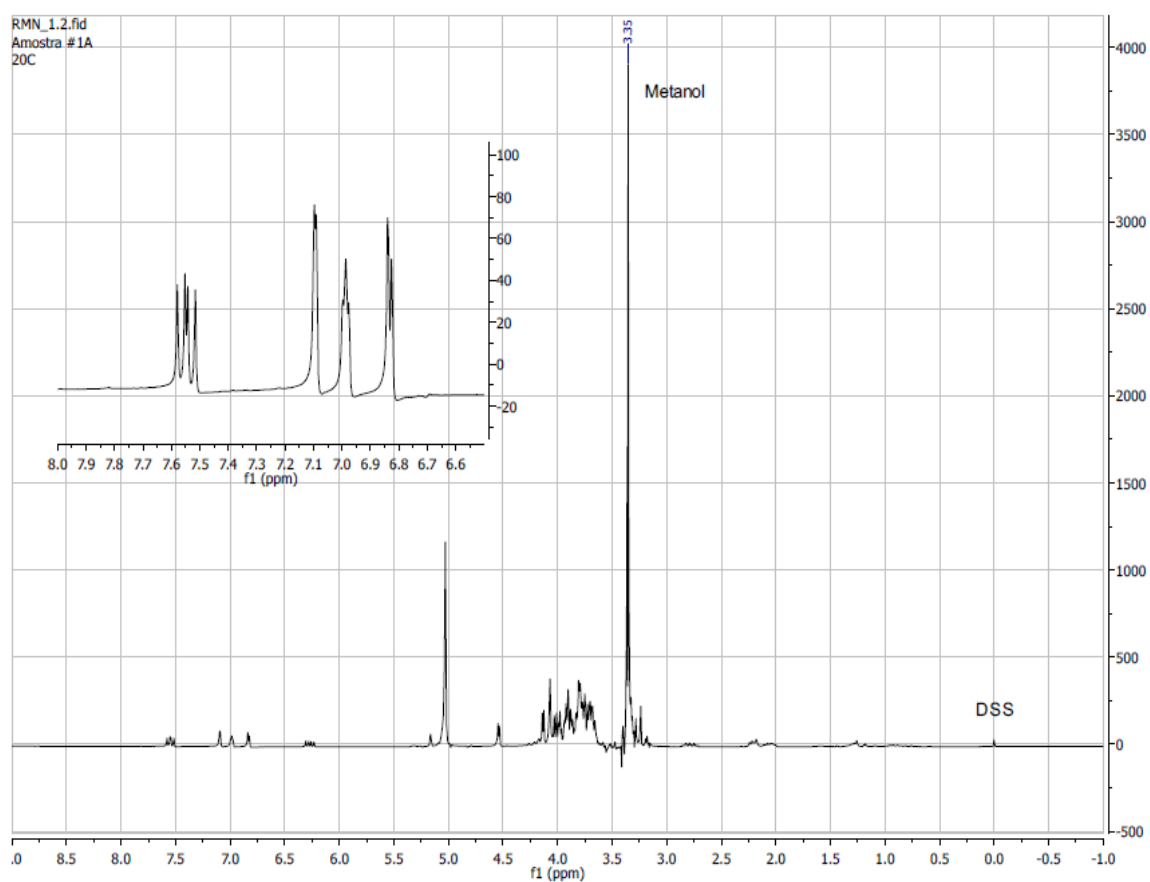
Os picos hachurados são os correspondentes ao sinal de quatro núcleos de hidrogênios do ácido clorogênico, e apresentam-se nas regiões do 7,52; 7,08; 6,97 e 6,82 ppm. Dessa forma, acredita-se que esses picos em 6,97, 6,82 e 7,08 ppm sejam relativos aos hidrogênios H-1, H-2 e H-3 do grupo fenol, e o pico em 7,52 ppm se refira ao H-4 do radical, conforme ilustra a Figura 23.

Figura 23 – Fórmula estrutural do ácido clorogênico e regiões de picos de átomos de hidrogênio no espectro de H^1 RMN



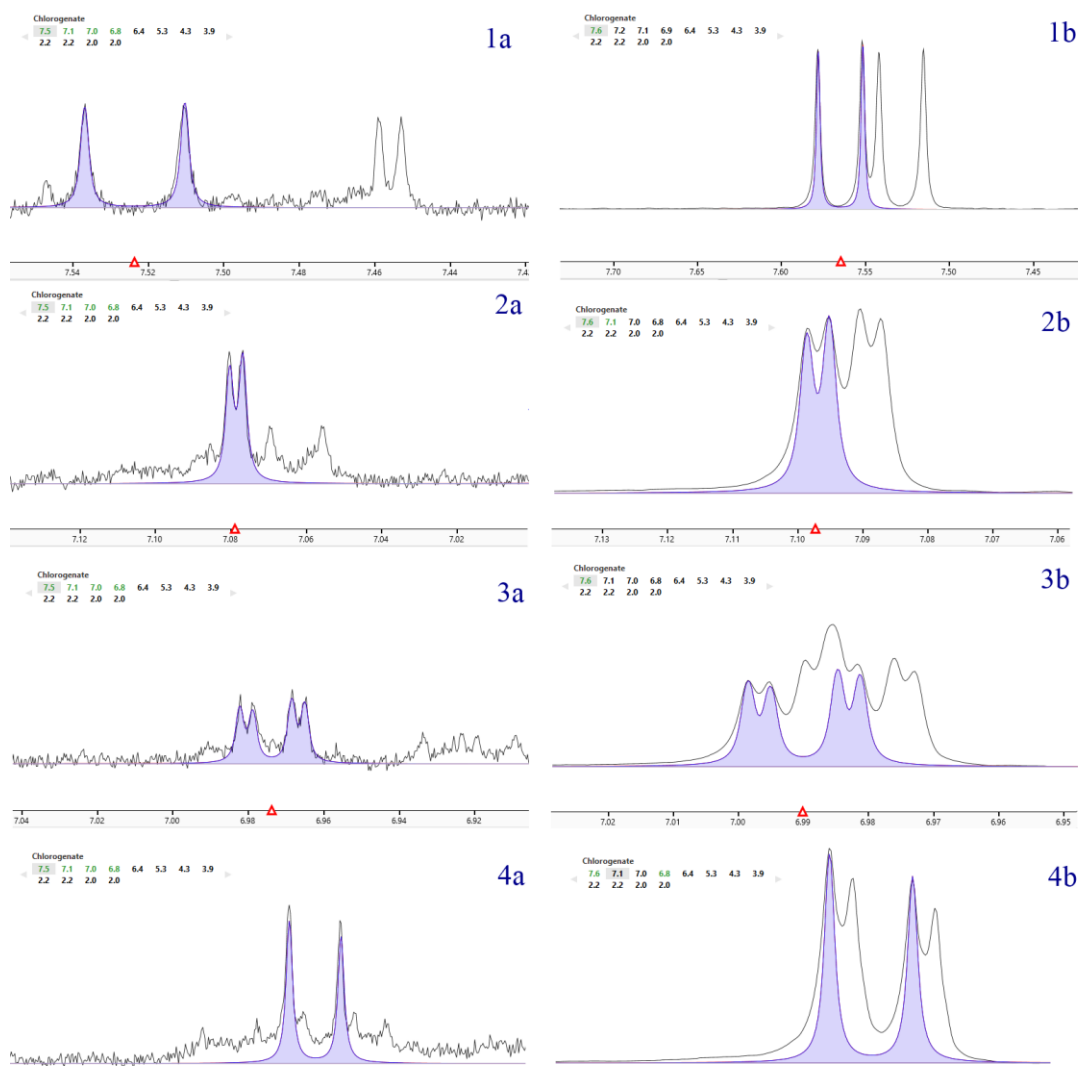
No entanto, Berrigi et al. (2003b) atribuíram ao ácido clorogênico os picos na região de 7,64; 7,20; 7,13; 6,96 e 6,3 ppm, região essa que fica um pouco à esquerda dos picos encontrados. Esse deslocamento pode ser elucidado pelo pH das amostras analisadas, posto que o mesmo influencia na posição e forma dos picos no espectro (TYNKKYNEN et al., 2009). Berrigi et al (2003b) trabalharam com amostras em pH 2,74, enquanto que amostras deste trabalho estavam com pH em torno de 0,8. Então, para comprovação do deslocamento químico, adicionou-se ácido clorogênico puro, a fim de se conhecer com exatidão a região na qual os picos desse composto se apresentam. A Figura 24 mostra o espectro da solução adicionada de ácido clorogênico.

Figura 24 - Espectro de H^1 RMN de maçã desidratada (Tratamento 1) com adição de ácido clorogênico.



A Figura 25 compara os picos relativos ao ácido clorogênico em espectros coletados de amostras com e sem adição de ácido clorogênico.

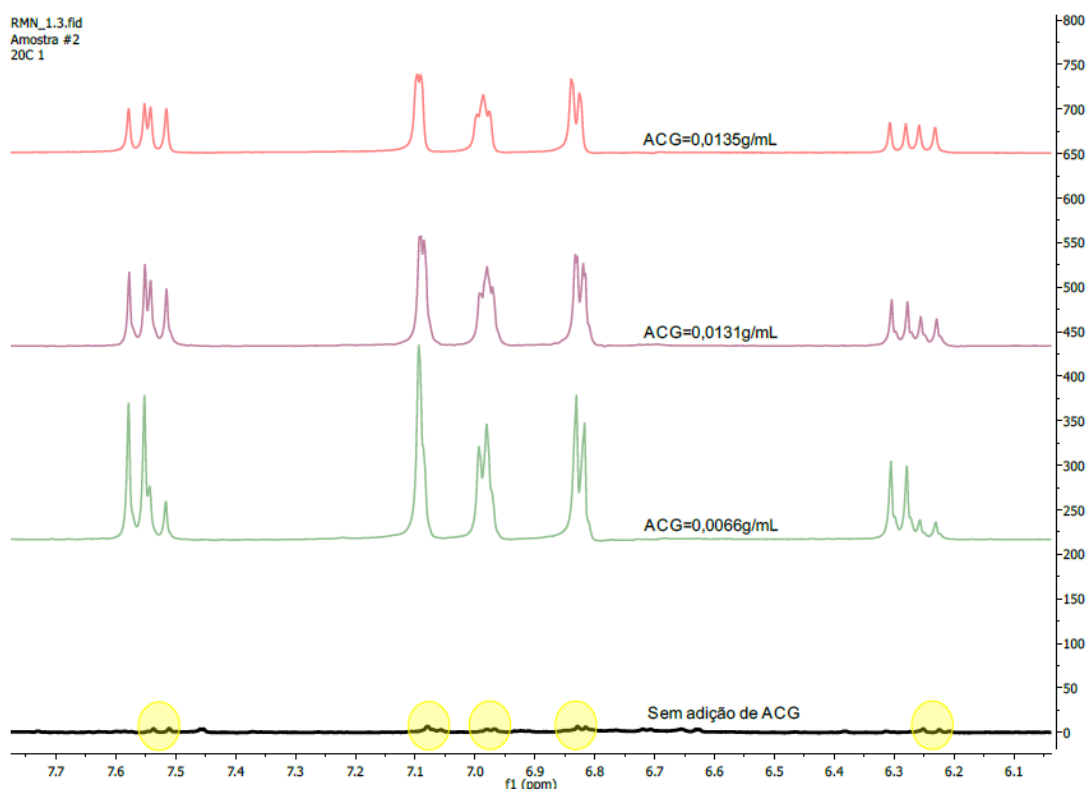
Figura 25 – Picos relativos ao ácido clorogênico em amostras (a) com e sem ácido clorogênico puro adicionado na concentração de 0,0135 g/ml (b).



Verificou-se que a posição dos picos não sofreu variação significativa. O pico 1a refere-se ao hidrogênio H-4 na amostra sem ácido clorogênico, que ressoa em 7,52 ppm, enquanto que ao se acrescentar ácido clorogênico (ACG) a essa amostra (1b), a mesma passa a ressoar em 7,56 ppm. Da mesma forma, o segundo pico (2a) é relativo ao hidrogênio H-3 e aparece na região do 7,08 ppm. Com adição do ACG (2b) o pico se apresenta na região de 7,09 ppm. Os deslocamentos também ocorrem para o terceiro e quarto pico, pertinentes aos hidrogênios H-1 e H-2, respectivamente, que, na amostra sem ácido clorogênico, apresentam-se nas regiões de 6,97 e 6,82 ppm, e com a adição de ACG passam a se apresentar nas regiões de 6,98 e 6,83 ppm, respectivamente.

A Figura 26 mostra os picos relativos ao ácido clorogênico em amostras com adição de ácido clorogênico em diferentes concentrações, em comparação com a amostra sem adição de ácido clorogênico. Nesse caso, é importante ressaltar que as intensidades relativas nos espectros da Figura 26 não são proporcionais às concentrações de ácido clorogênico na amostra, visto que essas sofrem influência da eficiência da supressão dos solventes.

Figura 26 – Picos relativos ao ácido clorogênico em concentrações diferentes em espectro de H^1 RMN.



Os círculos amarelos indicam os sinais correspondentes ao ácido clorogênico nas amostras sem adição do composto puro. Analisando o deslocamento, nota-se que as posições pertinentes aos picos deslocam-se pouco, como visto nos seus valores já mencionados.

O aspecto duplicado das ressonâncias do ácido clorogênico adicionado não é consistente com o padrão do ácido clorogênico puro. Esta é uma questão que demanda uma investigação mais aprofundada, mas que não é necessária no escopo deste trabalho. A adição do ácido clorogênico foi feita com o intuito de se confirmar os assinalamentos feitos, usando-se o banco de dados do programa Chenomx devido aos deslocamentos em função da variação do pH. Finalmente, apesar dos espectros apresentarem artefatos de aquisição evidentes, foi possível detectar o ácido clorogênico nas amostras de maçã Fuji desidratada.

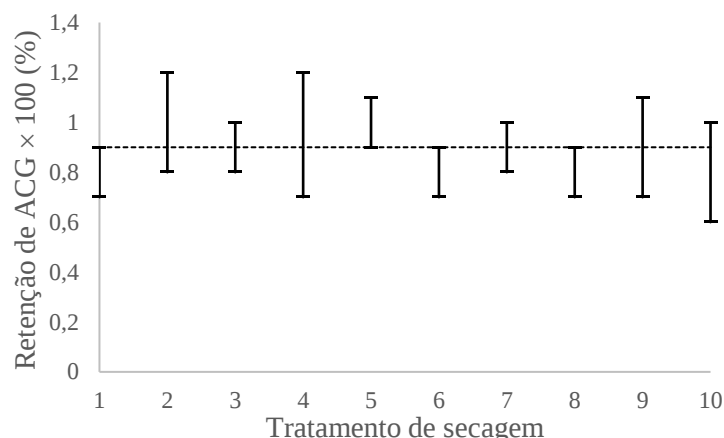
5.10.3. Quantificação do Ácido Clorogênico

A Tabela 12 traz as retenções de ácido clorogênico calculadas para cada tratamento com base em uma retenção média de amostras *in natura* obtida através da quantificação de 12 repetições.

Tabela 12 – Retenções de ácido clorogênico em amostras de maçã Fuji desidratada por diferentes configurações de secagem

Tratamento	Temperatura Estágio 1 (°C)	Tempo (min)	Temperatura Estágio 2 (°C)	X_{ACG}^S (kg · kg ⁻¹)	Retenção	CV (%)
1	85	45	60	0,000608	0,8 ± 0,1	15%
2	85	45	70	0,000738	1,0 ± 0,2	15%
3	95	45	60	0,000630	0,9 ± 0,1	17%
4	85	60	60	0,000645	0,9 ± 0,2	18%
5	85	30	60	0,000821	1,0 ± 0,1	10%
6	75	45	60	0,000614	0,8 ± 0,1	17%
7	85	45	50	0,000675	0,9 ± 0,1	13%
8	50	-	50	0,000568	0,8 ± 0,1	14%
9	60	-	60	0,000644	0,9 ± 0,2	17%
10	70	-	70	0,000554	0,8 ± 0,2	21%

De acordo com os dados da Tabela 12, todas as secagens exibiram boas retenções que, em alguns casos, chegaram a 100%. Contudo, os desvios padrão das retenções foram altos, apresentando coeficientes de variância de até 21%, o que implica na semelhança entre as retenções de todos os tratamentos, conforme ilustra a Figura 27. Segundo a Figura, que mostra a variação da retenção de cada tratamento, é possível encontrar um valor que pertença a todos os intervalos apresentados pelos tratamentos de secagem, assegurando a equivalência desses resultados.

Figura 27 – Retenções de ácido clorogênico em tratamentos de secagem

A partir disso, infere-se que a intermitência térmica não prejudicou a retenção de ácido clorogênico em relação às secagens contínuas, e que aparentemente, esse composto não sofreu agressões muito significativas nas condições de secagem testadas. Nesse sentido, resultados semelhantes foram encontrados por Joshi, Rupasinghe e Khanizadeh (2011), que estudaram os efeitos de diferentes métodos de secagens de maçãs em alguns compostos antioxidantes da fruta, e verificaram que nas condições de secagens testadas (47 °C por 7 horas, e 70 °C por 10 horas sem convecção forçada) a concentração de ácido clorogênico, quando comparada com a concentração na amostra fresca, também não foi afetada significativamente. Outros autores estudaram a influência de processamentos térmicos na concentração de ácido clorogênico de outras matrizes vegetais, como por exemplo no processamento da erva-mate (*Ilex Paraguariensis*). Em alguns casos, houve aumento na concentração desse composto após a exposição à temperatura, atribuído ao rompimento celular que pode ter sido intensificado devido ao calor e impacto mecânico do processamento, aumentando a eficiência do processo de extração dos compostos (BASTOS et al. 2006). Outra possível justificativa para o aumento da retenção, é que a combinação de temperatura e umidade do processo fez com que se rompessem as ligações que mantinham o ácido clorogênico e a cafeína presos, aumentando suas concentrações no extrato (ISOLABELLA et al., 2010). Já no estudo de Liu et al. (2014), que investigaram os efeitos da temperatura de secagem (40, 50, 60 e 70 °C) e do teor de oxigênio (nos teores de 5, 10, 15 e 20,9 %) na qualidade do botão da flor de *Lonicera japonica* desidratado (erva muito comumente usada na medicina chinesa), observou-se que a exposição à temperatura, assim como atmosferas ricas em O₂, contribuiu para a degradação significativa do ácido clorogênico.

Neste trabalho, embora a superfície da maçã tenha alcançado temperaturas iguais às temperaturas usadas por Liu et al. (2014), não verificou-se degradação significativa do ácido clorogênico com o aumento da temperatura. Nesse sentido, observa-se que a forma como o composto se encontra no vegetal pode interferir no seu comportamento durante a secagem. Isso poderia estar relacionado com estrutura em geral (porosidade) e condições gerais do meio (pH, presença de enzimas ou outros compostos antioxidantes). Além disso, o ácido clorogênico é encontrado, principalmente, na casca das maçãs da variedade Fuji (KALINOWSKA et al., 2014), que, por ser pouco permeável, pode dificultar o acesso ao O₂.

De maneira geral, observa-se que as concentrações do ácido clorogênico, quantificadas através da integração da área do pico relativo em relação à área do pico do padrão interno, apresentaram boa concordância entre as replicatas de cada tratamento (com coeficientes de variâncias de 3% a 9,5%) (APÊNDICE A), indicando que a reprodutibilidade da extração, processamento dos espectros e quantificação do ácido clorogênico foi satisfatória. Em termos de retenção, os altos valores de desvios padrão (Tabela 12) expressos em todos os tratamentos de secagem (contínua e intermitente) podem estar relacionados com a baixa concentração do composto de interesse nas amostras, que origina picos pequenos no espectro, e que por isso, sofrem influência direta da relação sinal/ruído e de artefatos de aquisição. Nesse sentido, embora a ¹H RMN seja reconhecida como uma técnica confiável para quantificação de compostos orgânicos (OHTSUKI et al., 2013), nesse trabalho, ela foi empregada qualitativamente, o que foi suficiente para assegurar que o emprego de um estágio inicial de secagem com temperatura mais elevada não afetou a concentração de ácido clorogênico da maçã Fuji desidratada, quando comparada com a secagem convencional (contínua).

6. CONCLUSÕES

- A implantação do controle PI nos secadores de convecção forçada foi realizada com êxito, uma vez que reduziu significativamente a variação da temperatura do ar de secagem.
- A escolha das faixas de temperatura e tempo utilizadas para a primeira etapa de secagem foi adequada, uma vez que não demonstrou comprometer significativamente a qualidade da fruta desidratada e foi capaz de aumentar as taxas de secagem e, consequentemente, reduzir o tempo de processo.
- Os coeficientes de difusão efetivos foram maiores, quanto maior foi a temperatura de secagem, assim como o esperado. Uma avaliação das taxas de secagem, indica que a intermitência além de acelerar a secagem no primeiro estágio, contribuiu para a eficiência do segundo, melhorando a eficiência como um todo. Verificou-se ainda, que todas as secagens intermitentes, quando comparadas às secagens contínuas correspondentes, proporcionaram redução considerável do tempo total de secagem.
- Os balanços de energia foram eficientes para descrever o consumo energético das secagens contínuas, e apresentaram poucas divergências com os valores obtidos pelo analisador nos segundos estágios de secagem intermitente. Contudo, em temperaturas altas, as equações do balanço não descrevem o consumo com fidelidade, mostrando a importância de um isolamento eficaz para reduzir as perdas de calor através das superfícies externas do secador.
- Todas as configurações de secagem intermitentes empregadas nesse trabalho foram mais econômicas que as secagens contínuas correspondentes, exceto a secagem na qual o primeiro estágio durou 30 minutos (85 °C), que teve mesmo consumo que a secagem contínua, a 60 °C.
- O aumento da temperatura do primeiro estágio de secagem intermitente é mais vantajoso, em termos de economia de energia, do que a alteração do tempo de duração desse estágio, ou da temperatura do segundo estágio de secagem. Conduzindo-se o primeiro estágio de secagem à 95 °C por 45 minutos e o segundo estágio de secagem à 60 °C foi possível obter 17% de economia energia com base em medidas de analisador de energia, além da redução de cerca de 150 minutos do tempo total de secagem. Caso o secador fosse perfeitamente isolado, essa economia poderia chegar a 35%, conforme indicam os balanços de energia, que consideram o secador adiabático.

- A aplicação da intermitência térmica não interferiu em parâmetros de qualidade do produto, tais como a textura, densidade e atividade de água, quando comparados com a secagem contínua correspondente. A atividade de água do produto final foi satisfatória, mantendo-se baixa e dentro de um limite estreito (0,2 a 0,275).
- A intermitência não prejudicou a coloração das maçãs desidratadas. Em alguns tratamentos, até sugeriu uma pequena contribuição através da redução do valor de a^* , causando uma sutil modificação da tonalidade, que passou a ser mais próxima do amarelo.
- Foi possível detectar o deslocamento químico do ácido clorogênico nos espectros de H^1 RMN, no pH da solução resultante da extração, e realizar a quantificação dos picos pertinentes ao composto.
- O emprego de um estágio inicial de secagem com temperatura mais elevada não afetou a concentração de ácido clorogênico da maçã Fuji desidratada, quando comparada com a secagem convencional (contínua).
- As melhores configurações de secagem intermitente foram representadas pelos tratamentos T3 (95 °C/45 min/60 °C) e T7 (85°C/45min/50°C). O tratamento T3 foi o mais eficiente, pois apresentou as maiores taxas de secagem e o maior coeficiente efetivo de difusão, sendo, portanto, a secagem com menor duração de tempo. A configuração do tratamento T7, por sua vez, correspondeu ao menor consumo de energia e ao menor valor de dureza do produto desidratado, porém, foi a secagem mais longa.
- Como conclusão geral, a aplicação da intermitência térmica na secagem convectiva de maçãs Fuji é vantajosa em termos de economia de tempo total de secagem e de consumo energético, mostrando-se uma técnica promissora em termos econômicos e de sustentabilidade. Além disso, o emprego de uma temperatura elevada no início do processo não prejudicou nenhum dos parâmetros de qualidade da fruta.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar a faixa de tempo de duração do primeiro estágio de secagem intermitente, e verificar seus efeitos sobre a qualidade do produto;
- Avaliar, sob ponto de vista energético, outras combinações de temperatura e tempo do primeiro estágio e temperatura do segundo;
- Investigar o consumo energético dos ventiladores para escoamento de ar de secagem e possíveis alternativas para a redução desse consumo.

8. REFERÊNCIAS

ADD THERM – Catálogo técnico. Disponível em < http://www.addtherm.com.br/wp-content/uploads/2015/03/A74_SensorLM35_ADD.pdf> Acessado em 26 jul. 2015

AGHBASHLO M.; H. KIANMEHR M.; SAMIMI-AKHJAHANI, H. Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during the thin-layer drying of berberis fruit (Berberidaceae). *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2865–2871, 2008.

ALIBAS I. Energy Consumption and Colour Characteristics of Nettle Leaves during Microwave, Vacuum and Convective Drying. *Biosystems Engineering*, v. 96, p. 495–502, 2007.

AMARAL, F. M. Uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C na análise de uvas e vinhos brasileiros. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

ANDERSON, J-O.; WESTERLUND, L. Improved energy efficiency in sawmill drying system. *Applied Energy*, v. 113, p.891–901, 2014.

ANDRADE-CETTO, A.; WIEDENFELD, H. Hypoglycemic effect of *Cecropia obtusifolia* on streptozotocin diabetic rats. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 78, p. 145–149, 2001.

AQUERRETA, J.; A. IGUAZ; C. ARROQUI; P. VÍRSEDA. Effect of high temperature intermittent drying and tempering on rough rice quality. *Journal of Food Engineering*, v.80, n.2, p. 611-618, 2007.

ARAL, S.; BESE, A. V. Convective drying of hawthorn fruit (*Crataegus* spp.): Effect of experimental parameters on drying kinetics, color, shrinkage, and rehydration capacity. *Food Chemistry*, v. 210, p. 577-584, 2016.

AWAD, M. A.; JAGER, A. DE.; VAN WESTING, L. M. Flavonoid and chlorogenic acid levels in apple fruit: characterisation of variation. *Scientia Horticulturae*, v. 83, n, 3–4, 31, p. 249–263, 2000.

BAI, Y.; RAHMAN, M. S.; PERERA, C. O.; SMITH, B.; MELTON, L.D. State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves. *Food Research International*, v. 34, p. 89-95, 2001.

BASTOS, D.H.M.; FORNARI, A.C.; QUEIROZ, Y. S.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive Compounds Content of Chimarrão Infusions Related to the Moisture of Yerba Maté (*Ilex Paraguariensis*) Leaves. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v..49, n. 3 : pp. 399-404, 2006.

BEIGI M. Energy efficiency and moisture diffusivity of apple slices during convective drying. *Food Science Technology*, v. 36, p. 145-150, 2016.

BELTON, PS; DELGADILLO, I; GIL, A.M.; ROMA, P.; CASUSCELLI, F.; COLQUHOUN, I. J.; DENNIS, M. J.; SPRAUL, M. High-field proton NMR studies of apple juices. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v.35, Special Issue: SI, S52-S60, 1997.

BERREGI, I; SANTOS, JI; DEL CAMPO, G; MIRANDA, J. I.. Quantitative determination of (-)-epicatechin in cider apple juices by H-1 NMR. *Talanta*, v. 61, n.2, p. 139-145, 2003a.

BERREGI, I; SANTOS, J.I.; DEL CAMPO, G; MIRANDA, J.I.; AIZPURUA, J. M. Quantitation determination of chlorogenic acid in cider apple juices by H-1 NMR spectrometry. *Analytica Chimica ACTA*, v.486, n.2, p. 269-274, 2003b

BESSLER, K. E.; SOUSA, A. T.; LEMOS, S. S. GOMES, F.B.; SOUZA, E. J. Preparação e caracterização espectroscópica de complexos de boro: uma proposta para uma prática integrada de química inorgânica. *Química Nova*, v.33, n.6, pp. 1408-1411, 2010.

BILLER, E.; EKIELSKI, A. ZAREMBA, R. Dynamics of colour changes in different apple varieties during drying. *Polish journal of food and nutrition sciences*, v. 57, n. 2(A), p. 35-39, 2007.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E. E LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*, 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

BOYER, J.; LIU, R. H. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition Journal*, v. 35, n.13, 2004.

CAO, W., NISHIYAMA, Y. AND KOIDE, S. Simulation of intermittent drying of maitake mushroom by a simplified model. *Biosystems Engineering*, v. 87, n. 3, p. 325–331, 2004.

CAON JUNIOR, J. R. Controladores PID industriais com sintonia automática por realimentação a relê. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 1999.

CAPARINO, O.; TANG, J.; NINDO, C.I.; SABLANI, S.S.; POWERS, J.R.; FELLMAN, J.K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine “Carabao” var.) powder. *Journal of Food Engineering*, v.111, n. 1, p.135-148, 2012.

CHO, A.; JEON, S.; KIM, M.; YEO, J.; SEO, K.; CHOI, M.; LEE, M. Chlorogenic acid exhibits anti-obesity property and improves lipid metabolism in high-fat diet-induced-obese mice. *Food and Chemical Toxicology*, v. 48, p. 937–943, 2010.

CHONG, C. H.; LAW, C. L.; FIGIEL, A.; WOJDYLO, A.; OZIEMBLÓWSKI, M. Colour, phenolic content and antioxidant capacity of some fruits dehydrated by a combination of different methods. *Food Chemistry*, v. 141, p. 3889-3896, 2013.

CHUA, K. J.; CHOU, S. K. HO, J. C.; MUJUNDAR A. S. Cyclic Air Temperature Drying of Guava Pieces: Effects on Moisture and Ascorbic Acid Content. *Food and Bioproducts Processing*, v. 78, n. 2, p. 72-78, 2000.

CHUA, K.J.; MUJUNDAR, A.S.; CHOU, S.K. Intermittent drying of bioproducts—an overview. *Bioresource Technology*, v.90, n.3, p. 285-295, 2003.

CIHAN, A.; KAHVECI, K.; HACIHAFIZOĞLU, O. Modelling of intermittent drying of thin layer rough rice. *Journal of Food Engineering*, v.79, n.1, p. 293-298, 2007.

CLIFFORD, M. N. Review: Chlorogenic acids and other cinnamates nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 79, p. 362-372, 1999.

CONTRERAS, C.; MARTIN, M.E.; MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Effect of vacuum impregnation and microwave application on structural changes which occurred during air-drying of apple. *LWT*, v.38, p. 471–477, 2005.

CRANK, J. *The mathematics of Diffusion*. 2nd ed . Oxford: Clarendon Press, 1975.

CREMASCO, M.A. *Fundamentos de Transferência de Massa*. Campinas: Editora da UNICAMP, 1998.

CRESPY, V; APRIKIAN, O; MORAND, C; BESSON, C.; MANACH, C.; DEMIGNÉ, C.; RÉMÉSY, C. Bioavailability of phloretin and phloridzin in rats. *Journal of nutrition*, v. 131, n.12, p. 3227-3230, 2001.

DA SILVA, A. N. Quantificação de lipoproteínas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). *Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo*, 2008.

DA SILVA, W. P.; RODRIGUES, A. F.; SILVA, C. M. D. P. S.; DE CASTRO, D. S; GOMES, J. P. Comparison between continuous and intermittent drying of whole bananas using empirical and diffusion models to describe the processes. *Journal of Food Engineering*, v. 166, p. 230–236, 2015.

DEFRAEYE, T. Advanced computational modelling for drying processes – A review. *Applied Energy*, v. 131, p. 323–344, 2014.

DEL CAMPO, G; SANTOS, JI; ITURRIZA, N; et al. Use of the H-1 nuclear magnetic resonance spectra signals from polyphenols and acids for chemometric characterization of cider apple juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n.8, p. 3095-3100, 2006

DEMARCHI, S. M.; RUIZ, N. A. Q.; CONCELLÓN, A.; GINER, S. A. Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and Bioproducts Processing*, v. 91, n. 4, p. 310-318, 2013.

DENG, Y.; ZHAO, Y. Effect of pulsed vacuum and ultrasound osmopretreatments on glass transition temperature, texture, microstructure and calcium penetration of dried apples (Fuji). *Food Science and Technology*, v. 41, p. 1575 -1585, 2008.

DUARTE, C. J. Precessão livre de onda contínua (CWPF) como ferramenta para supressão do sinal do solvente em RMN de alta resolução. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2011.

FARAHNAKY, A.; KAMALI, E. Texture hysteresis of pistachio kernels on drying and rehydration. *Journal of Food Engineering*, v. 166, p. 335–341, 2015

FARRIS, S.; SERENA GOBBI, S.; TORREGGIANI, D.; PIERGIOVANNI, L. Assessment of two different rapid compression tests for the evaluation of texture differences in osmo-air-dried apple rings. *Journal of Food Engineering*, v.88, p. 484–491, 2008.

FENG, R.; LU, Y.; BOWMAN, L. L.; QIAN, Y.; CASTRANOVA, V.; DING, M. Inhibition of Activator Protein-1, NF- κ B, and MAPKs and Induction of Phase 2 Detoxifying Enzyme Activity by Chlorogenic acid. *The journal of biological chemistry*, v. 280, n. 30, 2005.

FOUST, A. S. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of Edible Coating on the Drying and Quality of Papaya (*Carica papaya*). *Food Bioprocess Technology*, v.7, p. 2828–2839, 2007.

GOLESTANI, R.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Mathematical Modeling on Air Drying of Apples Considering Shrinkage and Variable Diffusion Coefficient. *Drying technology*, v.31, p. 40-51, 2013.

GOLMOHAMMADI, M.; ASSAR, M.; RAJABI-HAMANEH, M.; HASHEMI, S.J. Energy efficiency investigation of intermittentpaddy rice dryer: Modeling and experimental study. *Food and Bioproducts Processing*, v. 99, p. 275-283, 2015.

HE, X.; LIU, R. H. Phytochemicals of Apple Peels: Isolation, Structure Elucidation, and Their Antiproliferative and Antioxidant Activities. *Journal of agricultural and agricultural and food chemistry*, v. 56, n.21, p. 9905-9910, 2008.

HERNANDO, N.; SANJUÁN, I.; PÉREZ-MUNUERA, A, MULET. Rehydration of Freeze-Dried and Convective Dried *Boletus edulis* Mushrooms: Effect on Some Quality Parameters. *Food Engineering and Physical Properties*, v. 73, n. 8, 2008

HII, C.L.; LAW, C.L; CLOKE, M.; SUZANNAH, S. Thin layer drying kinetics of cocoa and dried product quality. *Biosystems Engineering*, v. 102, n. 2, p. 153-161, 2009.

HO, J.C.; CHOU, S.K.; CHUA, K.J.; MUJUMDAR, A.S.; HAWLADER, M.N.A. Analytical study of cyclic temperature drying: effect on drying kinetics and product quality. *Journal of Food Engineering*, v. 51, n. 1, p. 65-75, 2002.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOLOWATY, S.A.; RAMALLO, L.A.; SCHMALKO, M.E. Intermittent drying simulation in a deep bed dryer of yerba maté. *Journal of Food Engineering*, v.111, n.1, p.110-114, 2012.

HSU, C.; SHIH-LI HUANG, S.;YEN, G. Inhibitory Effect of Phenolic Acids on the Proliferation of 3T3-L1 Preadipocytes in Relation to Their Antioxidant Activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* ,v. 54, p. 4191-4197, 2006.

HUANG, M.; SMART, R.C.; WONG, C.; CONNEY, A. H. Inhibitory Effect of Curcumin, Chlorogenic Acid, Caffeic Acid, and Ferulic Acid on Tumor Promotion in Mouse Skin by 12-O-Tetradecanoylphorbol-13-acetate. *Cancer Research*, v. 48, p. 5941-5946, 1988.

IGLESIAS, I.; ECHEVERRÍA, G.; LOPEZ, M. L. Fruit color development, anthocyanin content, standard quality, volatile compound emissions and consumer acceptability of several 'Fuji' apple strains. *Scientia Horticulturae*, v. 137, p. 138–147, 2012.

ISOLABELLA, S. ; COGOI, L.; LÓPEZ, P.; ANESINI, C.; FERRARO,G.; FILIP, R. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing. *Food Chemistry*, v.122, p. 695–699, 2010.

JAKOPIC, J.; STAMPAR,F.; VEBERIC, R. The influence of exposure to light on the phenolic content of 'Fuji' apple. *Scientia Horticulturae*, v. 123, p. 234-23, 2009.

JANGAM, S.V.; LAW, C. L.; MUJUMDAR, A. S. *Drying of Foods, Vegetables and Fruits*. 1 Ed, Singapore, 2010.

JANOWICZ, M.; A. LENART, A. Selected physical properties of convection dried apples after HHP treatment. *Food Science and Technology*, v. 63, p. 828-836, 2015.

JOSHI, A.P.K.; RUPASINGHE, H.P.V.; KHANIZADEH, S. Impact of drying processes on bioactive phenolics, vitamin c and antioxidant capacity of red-fleshed apple slices. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 35, p. 453–457, 2011.

KALINOWSKA, M.; BIELAWSKA. A; LEWANDOWSKA-SIWKIEWICZ, H.PRIEBE, W.;LEWANDOWSKI, W. Apples: Content of phenolic compounds vs. variety, part of apple and cultivation model, extraction of phenolic compounds, biological properties. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 84, p. 169–188, 2014.

KASAI, H.; FUKADA, S.; YAMAIZUMI, Z.; SUGIE, S.; MORI, H. Action of Chlorogenic Acid in Vegetables and Fruits as an Inhibitor of 8-Hydroxydeoxyguanosine Formation In Vitro and in a Rat Carcinogenesis Model. *Food and Chemical Toxicology*, v. 38, p. 467 – 471, 2000.

KHANIZADEH, S.; TSAO, R.; REKIKI, D.; YANG , R.; CHARLES, M.T.; RUPASINGHE, HP V. Polyphenol composition and total antioxidant capacity of selected apple genotypes for processing. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 21, n. 5, p. 396-401, 2008.

KOWALSKI, S. J.; PAWLOWSKI, A. Energy consumption and quality aspect by intermittent drying. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 384-390, 2011.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J.; LECHTANSKA, J. Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. *Journal of Food Engineering*, v. 118, n.4, p. 393-399, 2013.

KOWALSKI, S.J.; SZADZIŃSKA, J. Convective-intermittent drying of cherries preceded by ultrasonic assisted osmotic dehydration. *Chemical Engineering and Processing*. v.82, p. 65-70, 2014.

KUDRA T. Energy Performance of Convective Dryers. *Drying Technology*, v. 30, p. 1190-1198, 2012.

KUMAR, C; KARIN, MA.; JOARDDER M. Intermittent drying of food products: A critical review. *Journal of Food Engineering*, v.121, p.48-57, 2014.

LATA, B.; TRAMPCZYNSKA, A.; JUSTYNA PACZESNA, J. Cultivar variation in apple peel and whole fruit phenolic composition. *Scientia Horticulturae*, v. 121, n. 2, p. 176-181, 2009.

LEE, J.; PARK, J. H.; KIM, Y. S.; HAN, Y. Chlorogenic acid, a polyphenolic compound, treats mice with septic arthritis caused by *Candida albicans*. *International Immunopharmacology*, v. 8, p. 1681–1685, 2008.

LEE, K.W; KIM, Y.J.; KIM,D.; LEE,H. J.; LEE, C. Y.. Major Phenolics in Apple and Their Contribution to the Total Antioxidant Capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 6516-6520, 2003.

LEITE, J. T. C.; MURR, F. E. X.; PARK, K.J. Transições de fases em alimentos: influência no processamento e na armazenagem. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.7, n.1, p.83-96, 2005

LENS, P.N.L.; HEMMINGA, M.A. Nuclear magnetic resonance in environmental engineering: Principles and applications. *Biodegradation*, v. 9, p. 393–409, 1998

LEWICKI, P.P.; JAKUBCZYK, E. Effect of hot air temperature on mechanical properties of dried apples. *Journal of Food Engineering*, v. 64, n.3, p.307-314,2004.

LEWICKI, P.P.; WOLF, W. Rheological Properties of Raisins: Part II. Effect of Water Activity. *Journal of Food Engineering*, v. 26, p. 29-43, 1995.

LIU, Y.; MIAO,S.; WU, J.; LIU, J. Drying and quality characteristics of *Flos Lonicerae* in modified atmosphere with heat pump system. *Journal of Food Process Engineering*, v. 37, p. 37-45, 2014.

LOMMEN, A; GODEJOHANN, M.; VENEMA, D. P; HOLLMAN, P. C. H.; SPRAUL, M. Application of Directly Coupled HPLC-NMR-MS to the Identification and Confirmation of Quercetin Glycosides and Phloretin Glycosides in Apple Peel. *Analytical Chemistry*. v. 72, n. 8, p. 1793-1797, 2000.

LOUMAURO, C.J., BAKSHI, A.S., LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetables and meat product. *Food science technology*, v.18, p. 111-117, 1985.

LUÍS, A.; SILVA, F.; SOUSA, S.; DUARTE, A. P.; DOMINGUES, F. Antistaphylococcal and biofilm inhibitory activities of gallic, caffeic, and chlorogenic acids. *Biofouling: The journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, v. 30, p. 69-79, 2013.

MA, C.; KULLY, M.; KHAN, J. K.; HATTORI, M.; DANESHTALAB, M. Synthesis of chlorogenic acid derivatives with promising antifungal activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v.15, p.6830–6833, 2007.

MALTINI, E.; TORREGGIANI, D.; VENIRA, E.; BERTOLO, G. Water activity and the preservation of plant foods. *Food Chemistry*, v. 82, p.79–86, 2003.

MAPA - MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, Secretaria de Política Agrícola. Cenário da cadeia produtiva de maçã. Informativo nº 54, Ano 6, V. 54. 2013.

MARCONE, M. F.; WANG, S.; ALBABISH, W.; NIE, S.; DINESH, S.; HILL, A. Diverse food-based applications of nuclear magnetic resonance (NMR) technology. *Food Research International*, v. 51, n. 2, p. 729–747.

MARQUART D. W. Na Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, v.11, n. 2, p. 431-441., 1963

MARTYNENKO A, ZHENG W. Electrohydrodynamic drying of apple slices: Energy and quality aspects. *Journal of Food Engineering*, v.168, p. 215–222, 2016

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *Journal of Food Engineering*, v.61, n. 3 , p. 373-386, 2004.

MOLINA FILHO, L; FRASCARELI, E.C; MAURO, M. A. Effect of an Edible Pectin Coating and Blanching Pretreatments on the Air-Drying Kinetics of Pumpkin (*Cucurbita moschata*). *Food and Bioprocess Technology*, V. 9, n. 5, p. 859-871, 2016.

MOTEVALI, A.; MINAEI, S.; KHOSHTAGAZA, M. H. Evaluation of energy consumption in different drying methods. *Energy Conversion and Management*, v.52, p. 1192–1199, 2011.

MRAD, N.D.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F.; BONAZZI, C. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. *Food and Bioprocess Technology*, v. 90, p. 433–441

MUJUMDAR, A. S. Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. *Drying Technology*. v.22, n.1-2, p. 1-26, 2004.

MUJUMDAR, A. S.; LAW, C. L. Drying Technology: Trends and Applications in Postharvest Processing. *Food Bioprocess Technology*, 3, p.843–852, 2010.

MUJUMDAR, AS. Handbook of industrial drying. 3 ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton (USA): CRC Press; 2006.

NARDINI, M.; CIRILLO, E.; NATELLA, F.; SCACCINI, C. Absorption of Phenolic Acids in Humans after Coffee Consumption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 5735-5741, 2002.

NIETO, A.; CASTRO, M.A.; ALZAMORA, S.M. Kinetics of moisture during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango. *Journal of food engineering*, v.50, p. 175-185, 2001.

NISHIYAMA, Y.; CAO, W.; BAOMING, L. Grain intermittent drying characteristics analyzed by a simplified model. *Journal of Food Engineering*. v. 76, n. 3, p. 272-279, 2006.

NOVUS. Manual técnico de operação. Disponível em <<http://www.novus.com.br/downloads/Arquivos/man%20ssr%203f.pdf>> Acessado em 26 jul. 2015.

NOWACKA, M.; WIKTOR, A.; SLEDZ, M.; JUREK, N.; WITROWA-RAJCHERT, D. Drying of ultrasound pretreated apple and its selected physical properties. *Journal of Food Engineering*, v. 113, n.3, p. 427-433, 2012.

OETTERER, M.; REGITANO–D’ARCE, M. A. B.; SPOTO, M.H.F. 1.ed. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de alimentos. Barueri: Manole, 2006.

OGATA, Katsuhiko. *Engenharia de Controle Moderno*. 4.ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

OHTSUKI, T.; SATO, K.; FURUSHO, N.; KUBOTA, N.; SUGIMOTO, N.; AKIYAMA, H. Absolute quantification of dehydroacetic acid in processed foods using quantitative ¹H NMR. *Food Chemistry*, v. 141, p. 1322–1327, 2013.

ORTIZ, J.; LEMUS-MONDACA, R.; VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; PUENTE-DIAZ, L.; ZURA-BRAVO, L.; AUBOURG, S. Influence of air-drying temperature on drying kinetics, colour, firmness and biochemical characteristics of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets. *Food chemistry*, v. 139, n. 1-4, p. 162-169, 2013.

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; DONG, Z.X.; MUJUMDAR, A.S.; KUDRA, T. Effect of a tempering period on drying of carrot in a vibro-fluidized bed. *Drying Technology*, v.15 n.6-8, p.2037-2043, 1997.

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; HU, W.B. The effect of tempering-intermittent drying on quality and energy of plant materials. *Drying Technology*, v.17, n.9, p. 1795-1812, 1998

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; DONG, Z.X.; MUJUMDAR, A.S.; KUDRA, T. Intermittent drying of carrot in a vibrated fluid bed: Effect on product quality. *Drying Technology*, v. 17, n. 10, p. 2323-2340, 1999.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technology*, v. 6, p. 36-60, 2013.

PERRÉ, P.; RÉMOND, R.; COLIN, J.; MOUGEL, E.; ALMEIDA, G. Energy Consumption in the Convective Drying of Timber Analyzed by a Multiscale Computational Model. *Drying Technology*, v. 30, p.1136-1146, 2012.

POMERANZ, Y.; MELOAN, C. E. Food analysis: Theory and practice. Westport: AVI, 1971.

POULLET, J.; PINTELON, R.; VAN HUFFEL, S. A new FIR filter technique for solvent suppression in MRS signals. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 196, n.1, p. 61-73, 2009.

PRESTES, R.A.; ALMEIDA, D.M.; BARISON, A.; PINHEIRO, L.A.; WOSIACKI, G. Nuclear magnetic resonance characterization of apple juice containing enzyme preparations. *Química Nova*, v.35, n.6, p.1141-1145, 2012.

RAMALLO, L.A.; LOVERA, N.N.; SCHMALCKO, M.E. Effect of the application of intermittent drying on *Ilex paraguariensis* quality and drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, v.97, p. 188–193, 2010.

ROSENTHAL, A. J. Food texture :measurement and perception. Gaithersburg : Aspen, 1999

SCHULTZ, E.L.; MAZZUCO, M.M.; MACHADO, R.A.F.; BOLZAN, A.; QUADRI, M.B.; QUADRI, M.G.N. Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 1103–1110, 2007

SHAO, X; BAI, N; HE, K; HO, CT; YANG, CS; SANG, S. Apple Polyphenols, Phloretin and Phloridzin: New Trapping Agents of Reactive Dicarbonyl Species. *Chemical Research in Toxicology*, v.21, p. 2042–2050, 2008.

SHIBAO, J. & BASTOS, D.H.M. Produtos da reação de Maillard em alimentos: implicações para a saúde. *Revista de Nutrição*, Campinas, v.24 p.895-904, nov./dez., 2011.

SILVA, V.; COSTA, J.J.; FIGUEIREDO, R.; NUNES, J.; NUNES, C.; RIBEIRO, T.I.B.; PEREIRA, B. Study of three-stage intermittent drying of pears considering shrinkage and variable diffusion coefficient. *Journal of Food Engineering*, v. 180, p. 77-86, 2016.

SILVA, W. P.; RODRIGUES, A. F.; SILVA, C. M. D. P. S. CASTRO, D. S.; GOMES, J. P. Comparison between continuous and intermittent drying of whole bananas using empirical and diffusion models to describe the processes. *Journal of Food Engineering*, v. 166, p. 230-236, 2015.

STURM, B.; HOFACKER, W. C.; HENSEL, O. Optimizing the Drying Parameters for Hot-Air-Dried Apples. *Drying Technology*, v.30 , n. 14 , 2012

TELIS, V.R.N.; TELIS-ROMERO, J.; GABAS, A.L. Solids Rheology for Dehydrated Food and Biological Materials. *Drying Technology*, v.23, p. 759–780, 2005

TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*. 3 Ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.

TSUCHIYA, T.; SUZUKI, O.; IGARASHI, K. Protective Effects of Chlorogenic Acid on Paraquat-induced Oxidative Stress in Rats. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, v. 60, n. 5, p. 765-768, 1996.

TUOMILEHTO, J.; HU, G.; BIDEL, S.; LINDSTRO, J.; JOUSILAHTI, P. Coffee consumption and risk of type 2 diabetes mellitus among middle-aged finnish men and women. *The Journal of the American Medical Association*, v. 291, n. 10, 2004

TYNKKYNEN, T.; TIAINEN, M.; SOININEN, P.; LAATIKAINEN, R. From proton nuclear magnetic resonance spectra to pH. Assessment of ¹H NMR pH indicator compound set for deuterium oxide solutions. *Analytica Chimica Acta*, v. 648, n. 1, p. 105-112, 2009.

VÁQUIRO, H.A.; CLEMENTE, G.; GARCÍA-PÉREZ, J.V. MULET, A; BON, J. Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, n.7, p. 885-898, 2009.

VÁSQUEZ-PARRA, J.E.; OCHOA-MARTÍNEZ, C.I.; BUSTOS-PARRA, M. Effect of chemical and physical pretreatments on the convective drying of cape gooseberry fruits (*Physalis peruviana*). *Journal of Food Engineering*, v. 119, p. 648–654, 2013.

VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; CHACANA, M.; VERGARA, J.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; GARCÍA-SEGOVIA, P.; LEMUS-MONDACA, R.; DI SCALA, K. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chemistry*, v. 132, n. 1, p. 51-59, 2012.

VELIC, D.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M. Influence of airflow velocity on kinetics of convection apple drying. *Journal of Food Engineering*. v. 64, n. 1 , p. 97-102, 2004.

VIEIRA, M. G. A.; ESTRELLA, L.; ROCHA, S. C. S. Energy Efficiency and Drying Kinetics of Recycled Paper Pulp. *Drying Technology*, v. 25, p. 1639–1648, 2007.

WANG, X.; WANG, J.; YANG, N. Chemiluminescent determination of chlorogenic acid in fruits. *Food Chemistry*, v. 102, n. 1, p. 422–426, 2007.

WANG,Y.; LI, Z.; JIAN LI, J.; DUAN, Y.; NIU, J.; WANG, J.; HUANG, Z.; LIN, H. Effects of dietary chlorogenic acid on growth performance, antioxidant capacity of white shrimp *Litopenaeus vannamei* under normal condition and combined stress of low-salinity and nitrite. *Fish & Shellfish Immunology*, v. 43, n. 2, p. 337-345, 2015.

WITROWA-RAJCHERT, D.; RZAÇA, M. Effect of Drying Method on the Microstructure and Physical Properties of Dried Apples. *Drying Technology*. v. 27 , n. 7-8, 2009.

WU, J.; GAO, H.; ZHAO, L.; XIAOJUN, L.; CHEN ,F.; WANG ,Z.; HU, X. Chemical compositional characterization of some apple cultivars. *Food Chemistry*, v. 2007, n. 1, p. 88-93, 2007.

YAN, Z., SOUSA-GALLAGHER, M.J.; OLIVEIRA, F.A.R. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. *Journal of Food Engineering*, v. 86, p. 342-348, 2008.

YANG, H.; QINYING, G.; TINGTING, G; et al. Flavonols and derivatives of gallic acid from young leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemer and evaluation of their anti-oxidant capacity by chemical methods. *Pharmacogn Magazine*, v. 10, n. 38, p. 185-190, 2014.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z.; WANG, J.; LI, S. A comparative study on intermittent heat pump drying process of Chinese cabbage (*Brassica campestris* L.ssp) seeds. *Food and Bioproducts Processing*, v.91, n. 4, 2013.

ZHENG, G.; PRICE, W.S. Solvent signal suppression in NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 56, n. 3, p. 267–288, 2010.

ZLATANOVIC, I.; KOMATINA, M.; ANTONIJEVI, D. Low-temperature convective drying of apple cubes. *Applied Thermal Engineering*, v. 53, p. 114-123, 2013.

APÊNDICE A

Coeficientes angulares e lineares das retas para inserção de espessuras variáveis na equação de Fick, onde as espessuras são representadas por $2 \times l$.

Trat.	Rep.	a	b	Temperatura Estágio 1 (°C)	Tempo (min)	Temperatura Estágio 2 (°C)	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)
1	1	0,5184	1,8317	85	45	60	5,06	1,86
2	1	0,5167	1,8323	85	45	70	5,08	1,86
3	1	0,4938	1,8697	95	45	60	5,00	1,90
4	1	0,4966	1,7839	85	60	60	5,00	1,81
5	1	0,4977	1,8268	85	30	60	5,12	1,85
6	1	0,5055	1,744	75	45	60	5,00	1,77
7	1	0,5248	1,8251	85	45	50	5,14	1,86
8	1	0,5149	1,7126	50	-	50	5,00	1,71
	2	0,5244	1,713	50	-	50		
9	1	0,4845	1,8879	60	-	60	5,00	1,91
	2	0,4881	1,8876	60	-	60		
10	1	0,4903	1,9332	70	-	70	5,14	1,95
	2	0,5075	1,9325	70	-	70		

APÊNDICE B

Concentração de todas as repetições da análise de ressonância magnética nuclear de ^1H

Trat.	Rep.	Tempo secagem (min)	Massa de maçã para extração (g)	Umidade base úmida (kg·kg ⁻¹)	Conc. de ACG (mM)	X_{ACG}^S (kg·kg ⁻¹)	Média X_{ACG}^S ± DP	CV	Retenção
1	1.1	318	3,0251	0,045	0,2679	0,0006	0,00061 ± 0,00004	6,96%	0,7767
	1.2				0,3138	0,0007			0,9098
	1.3				0,2615	0,0006			0,7582
	2.1		3,0423		0,2976	0,0006			0,8579
	2.2				0,2878	0,0006			0,8297
	2.3				0,2638	0,0006			0,7604
	3.1		3,0395		0,3032	0,0006			0,8739
	3.2				0,3034	0,0006			0,8747
	3.3				0,2700	0,0006			0,7782
2	1.1	320	3,0279	0,034	0,3234	0,0007	0,00074 ± 0,00005	7,38%	0,9161
	1.2				0,3426	0,0007			0,9707
	1.3				0,3474	0,0007			0,9843
	2.1		3,0758		0,3310	0,0007			0,9232
	2.2				0,3553	0,0007			0,9910
	2.3				0,4182	0,0009			1,1663
	3.1		3,0502		0,3738	0,0008			1,0424
	3.2				0,3604	0,0007			1,0051
	3.3				0,3612	0,0007			1,0074
3	1.1	283	3,0298	0,042	0,2671	0,0006	0,00063 ± 0,00005	8,72%	0,7689
	1.2				0,2890	0,0006			0,8319
	1.3				0,3015	0,0006			0,8679
	2.1		3,0567		0,2847	0,0006			0,8125
	2.2				0,2804	0,0006			0,8001
	2.3				0,2833	0,0006			0,8083
	3.1		3,0587		0,3465	0,0007			0,9887
	3.2				0,2958	0,0006			0,8440
	3.3				0,3368	0,0007			0,9610
4	1.1	329	3,0588	0,054	0,2681	0,0006	0,00065 ± 0,00006	9,54%	0,7834
	1.2				0,3136	0,0007			0,9166
	2.1				0,3349	0,0007			0,9674
	2.2		0,3300		0,0007	0,9532			
	3.1		0,2860		0,0006	0,8473			
	3.2		0,2629		0,0006	0,7788			
5	1.1	391	3,0588	0,043	0,3502	0,0007	0,00082 ± 0,00006	6,72%	0,9996
	1.2				0,3857	0,0008			0,9886
	1.3				0,3947	0,0008			1,0116

	2.1		3,0503		0,3945	0,0008			1,0139	
	2.2				0,4327	0,0009			1,1123	
	2.3				0,4139	0,0009			1,0639	
	3.1		3,0329		0,3877	0,0008			0,9966	
	3.2				0,3901	0,0008			1,0026	
	3.3				0,3533	0,0007			0,9080	
6	1.1	376	3,0282	0,058	0,2952	0,0006	0,00061 ± 0,00005	8,79%	0,8790	
	1.2				0,2787	0,0006			0,8297	
	2.1				0,2975	0,0006			0,8765	
	2.2				0,2833	0,0006			0,8345	
	3.1				0,3024	0,0007			0,8862	
	3.2				0,2360	0,0005			0,6917	
7	1.1	402	3,0433	0,066	0,3100	0,0007	0,00068 ± 0,00004	5,36%	0,9347	
	1.2				0,2904	0,0006			0,8755	
	1.3				0,2690	0,0006			0,8109	
	2.1		3,022		0,3079	0,0007			0,9349	
	2.2				0,3144	0,0007			0,9547	
	2.3				0,2998	0,0007			0,9102	
	3.1		3,0753		0,3158	0,0007			0,9589	
	3.2				0,3169	0,0007			0,9621	
	3.3				0,2954	0,0007			0,8970	
8	1.1	360	3,0614	0,061	0,2641	0,0006	0,00055 ± 0,00002	3,27%	0,7839	
	1.2				0,2399	0,0005			0,7121	
	1.3				0,2487	0,0005			0,7381	
	2.1		3,069		0,2699	0,0006			0,7992	
	2.2				0,2811	0,0006			0,8323	
	2.3				0,2552	0,0006			0,7556	
9	1.1	539	3,0992	0,051	0,2630	0,0006	0,00057 ± 0,00003	5,66%	0,7546	
	1.2				0,2657	0,0006			0,7624	
	1.3				0,3070	0,0006			0,8811	
	2.1		3,0105		0,3216	0,0007			0,9502	
	2.2				0,3012	0,0007			0,8899	
	2.3				0,2880	0,0006			0,8509	
	3.1		3,0564		0,2926	0,0006			0,8645	
	3.2				0,3052	0,0007			0,9017	
	3.3				0,3391	0,0007			1,0017	
10	1.1	441,5	3,0398	0,033	0,2564	0,0005	0,00064 ± 0,00006	9,10%	0,7407	
	1.2				0,2510	0,0005			0,7249	
	2.1				0,2737	0,0006			0,7826	
	2.2		3,069		0,2643	0,0006			0,7559	
	3.1				0,1979	0,0004			0,5699	
	3.2				0,1920	0,0004			0,5529	