

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

SECAGEM DE POLPA DE ABACATE
POR LIOFILIZAÇÃO

Enrique Ortega Rodriguez
Engenheiro Químico

Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Sadir

Tese apresentada à Faculdade de Tecnologia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia
de Alimentos.

1971

C O N T E Ú D O

	página
1. RESUMO	1
SUMMARY	2
2. INTRODUÇÃO	3
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Abacate	12
3.2. Preparação da plpa	13
3.3. Determinação da temperatura de congela- mento	15
3.4. Congelamento	15
3.5. Liofilização ,.....	15
3.6. Determinação da curva de secagem	18
3.7. Determinação da curva de equilíbrio do produto	18
3.8. Determinação da umidade da monocapa	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Abacate	24
4.2. Temperatura de congelamento	24
4.3. Velocidade de congelamento	26
4.4. Liofilização	27
4.5. Umidade da monocapa	33
4.6. Características do produto	37
5. CONCLUSÕES	40
6. BIBLIOGRAFIA	42
AGRADECIMENTOS	46

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA

1. Unidade residual crítica de abacate liofilizado (Lime)	6
2. Diagrama de blocos da preparação da polpa de abacate	14
3. Aparelho para determinação da temperatura de congelamento	16
4. Dispositivo para congelamento indireto com nitrogênio líquido	17
5. Sistema de pesagem empregado na liofilização	19
6. Curva de calibração da balança de flexão	20
7. Tabela de valores usados na determinação da isoterma de adsorção	21
8. Perfil de congelamento	25
9. Esquema do purê de abacate em estrias	28
10. Curva de secagem	30
11. Isoterma de adsorção	34
12. Tabela de valores utilizados na determinação da umidade da monocapa	35
13. Gráfico empregado no cálculo da umidade da monocapa	36
14. Gráfico de conservação do produto	39

1. RESUMO

Pesquisou-se a factibilidade da secagem de purê de abacate por liofilização. O purê congelado por contato indireto com nitrogênio líquido abaixo de -20°C , em menos de 5 minutos, deu, após a liofilização em equilíbrio de transferências de massa e calor, um produto que ao rehidratar-se mostrou retenção do aroma e pouca modificação do gosto original.

A secagem de uma placa de 6 mm de espessura aquecida por radiação a 23°C nas duas superfícies, em um vácuo de 0,025 mmHg, teve uma duração total de 2 horas e um quarto. O processo de secagem para o material empregado é limitado pela transferência de massa. A difusividade efetiva calculada foi de $35 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$, a condutividade térmica efetiva de $0,88 \times 10^{-4} \frac{\text{calorias}}{\text{cm seg } ^{\circ}\text{C}}$

A conservação do produto com umidade residual crítica de 2,3% em recipiente hermético livre de oxigênio, é de 7 semanas nas condições de clima tropical (38°C) e de 10 semanas para o clima temperado (30°C).

Dadas as condições de qualidade, conservação e comercialização do produto não é recomendável este tipo de beneficiamento do abacate.

SUMMARY

It was studied the adequacy of freeze-drying for dehydration of avocado pulp. The experimental research was made with puree of Collinson and Wagner varieties. The dried product showed, after reconstitution, good aroma - retention and the original taste of the food. The processing requirements determined are: indirect freezing in less than 5 minutes, ice temperature lower than -20°C during freezing and drying.

The minimal time of drying of a 6 mm thick - frozen plate of puree, with a vacuum chamber pressure of 0,025 mmHg, and heated by radiation in both surfaces to 23°C was $2 \frac{1}{4}$ hours. The process rate was controlled by mass

transfer. The effective diffusivity and thermal conductivity measured are $35 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$ and $0,88 \times 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm seg } ^{\circ}\text{C}}$, respectively.

An optimal moisture of 2.3% was calculated using the method of Salwin. The storage stability of the product is - very poor, even at 2.3% of residual humidity. When packaged in hermetic enclosures without oxygen it keeps acceptability for 10 weeks at 30°C , and during 7 weeks at 38°C .

After considering the quality, stability and economical factors related with the product, it was concluded that this kind of drying does not seem proper to the fruit.

2. INTRODUÇÃO

As tentativas de elaborar produtos alimentícios utilizando o abacate, tem tido pouco êxito até o momento, excetuando-se a extração do óleo da fruta. Este trabalho pretende investigar um método de secagem da polpa do abacate para a obtenção do pó.

Na escolha do método mais conveniente para a secagem da polpa do abacate surgem algumas dificuldades e um resumo é apresentado a seguir.

As técnicas comuns de secagem fazem uso de ar quente para aumentar a temperatura do produto e para ar rastar o vapor de água do mesmo. O aquecimento promove a alteração da textura pela ação da poligalactouronase (Reed, 1966) e modificação das características organolépticas do abacate. Produz-se um sabor amargo e rancificação, possivelmente pela ativação de lipases que degradam o óleo da fruta e da oxidação das mesmas substâncias pelo oxigênio do ar.

Baseando-se nestas observações, pensamos inicialmente que os métodos mais propícios para a secagem do produto poderiam ser:

- a) Secagem por aspersão, ("spray drying").
- b) Secagem à vácuo.
- c) Secagem por sublimação.

A secagem por aspersão possui as melhores características de relação tempo curto - temperatura alta dentre os evaporadores de ar quente e tem as seguintes vantagens e desvantagens : O produto seca em pouco tempo e se a

operação está bem calculada o produto se mantém sempre no período de velocidade de secagem constante em que a temperatura do material em dessecação não ultrapassa a temperatura do bulbo úmido do ar, mas ao final da secagem o produto se aquece. Como o produto está seco, este aquecimento não produz reações enzimáticas, porém sim reações químicas, sobretudo oxidação e escurecimento não enzimico.

A secagem à vácuo pode ser feita em secador rotatório ou em gabinete de bandeijas fixas. O método de secagem à vácuo em tambor rotatório, com raspadores é melhor do que o de bandeijas fixas, mas nem assim convém usá-lo, pois os coeficientes de transmissão de calor são baixos. A evaporação dá-se por ebulição, não existindo o fenômeno de arraste do vapor de água por convecção. O vácuo tem que ser muito alto para causar uma ebulição a baixos níveis de temperatura e não era possível atingir esta condição no equipamento disponível para a elaboração desta pesquisa.

A liofilização apresenta as vantagens de usar temperaturas baixas e ambientes livres de oxigênio. Além da possibilidade de reter mais aroma e de obter um produto sem contração de volume sendo esta característica, responsável pela facilidade de rehidratação dos produtos liofilizados, fenômeno de onde deriva o nome do processo (λυώ , desatar e φίλος , amigo; com afinidade para dissolver-se). Foram estas as razões que motivaram a eleição do método de liofilização para a secagem da polpa do abacate.

A revisão da literatura mostrou a existência de quatro artigos publicados sobre o tema. Siddappa et al.(1965) foram os primeiros a estudar a preservação do abacate por lio

filização. Acharam que a umidade limite para evitar a degradação biológica do produto era de 5,8%, a qual correspondia a um equilíbrio com o ar de 32% de umidade relativa.

Lime (1969a) liofilizou "guacamole" ou seja purê de abacate temperado ao estilo americano, ao qual congelou a -23°C . A salada congelada foi cortada em cubos de 12,5 mm de lado. A secagem do material demorou quase dois dias (44 horas). O principal objetivo deste trabalho foi averiguar o efeito da umidade residual e de distintos ambientes e temperaturas na conservação do produto. Encontrou que a umidade residual de 2% é crítica para a conservação do produto. A esse valor evita-se a formação de peróxidos e se mantêm níveis baixos de ácidos graxos livres. A figura 1 corresponde ao gráfico obtido por este autor. Também observou que a acidificação é função da temperatura de armazenamento e que a oxidação depende da presença de oxigênio no ambiente que rodeia o alimento. Tanto o nitrogênio puro como o vácuo produzem o mesmo efeito benéfico na preservação do produto.

O mesmo Lime (1969b) informa numa outra publicação que o caroteno atua como preservativo da oxidação de ácidos graxos insaturados, rompendo a cadeia da reação típica de formação de peróxidos. Sugere que o conteúdo residual de caroteno pode usar-se como índice da estabilidade à oxidação.

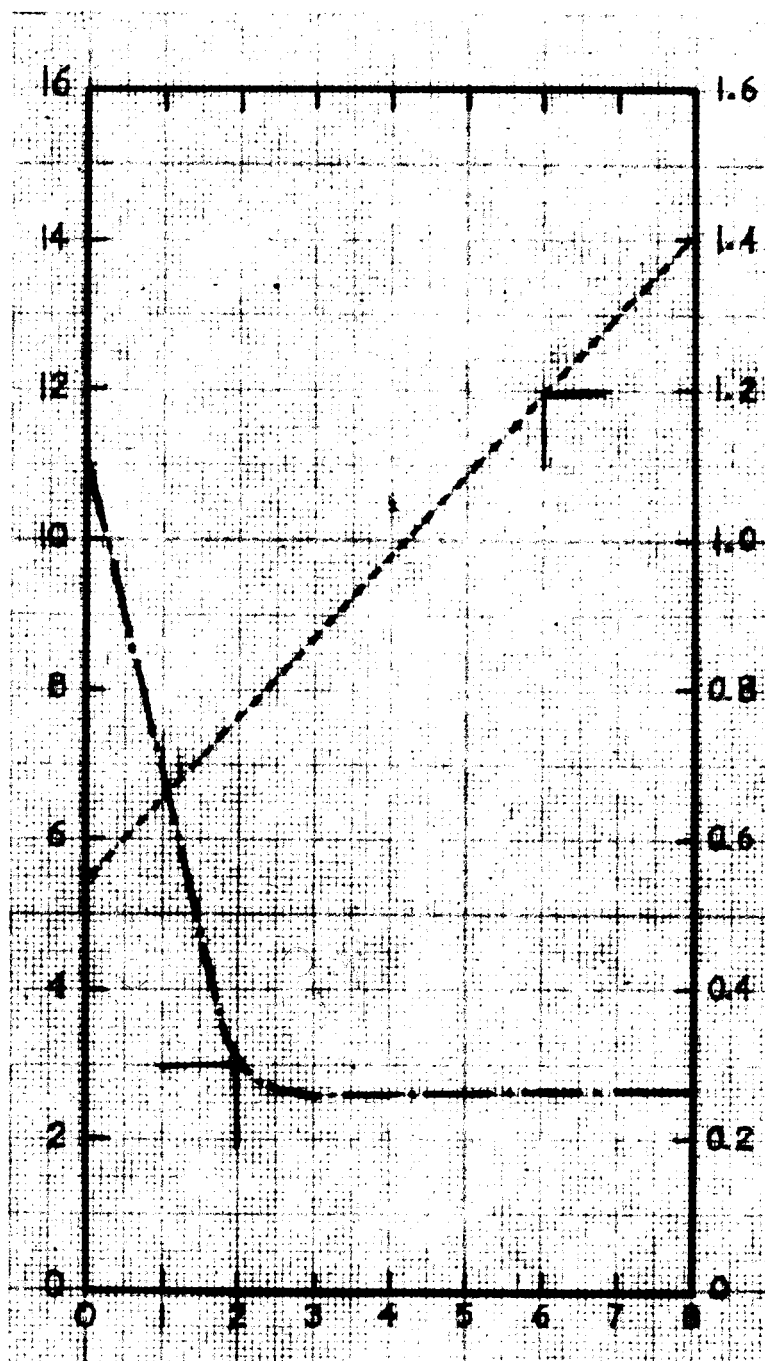
Gomez e Bates (1970) secaram por sublimação purê de abacate simples e "guacamole" em bandeijas com uma camada de 12,5 mm de espessura. A temperatura de congelação foi de -18°C . Durante a liofilização aqueceu-se o produto até 38°C . O processo de secagem levou 24 horas. Os mesmos autores efetuaram estudos da conservação do abacate liofilizado. Amostraram o produto em ambiente de gás inerte (nitrogênio) deixando

MILIEQUIVALENTES

DE

PERÓXIDO

POR 100g



PORCEN-
TAGEM

DE
ÁCIDOS
GRAXOS
LIVRES

UMIDADE PORCENTUAL

FIGURA 1 : Gráfico da umidade crítica da conservação
do purê de abacate liofilizado (Lime)

vam de ser aceitáveis depois de 15 semanas de armazenamento. Observaram que o purê de abacate simples se oxida tão rapidamente como o "guacamole". Concluíram que a oxidação de lipídios não é o único mecanismo deteriorativo do produto. Não é razoável portanto usar o valor de oxidação como índice de estabilidade do produto, indicado por Lime. O antioxidante BHA reduziu a oxidação, mas não teve efeito em aumentar a vida útil do produto.

Apresentamos aqui os resultados de um estudo experimental de liofilização do abacate que tem dois objetivos:

- a) descrever o processo de liofilização do ponto de vista da engenharia aplicando a este produto a teoria - desenvolvida para outras espécies de alimentos.
- b) Concluir se é conveniente secar abacate por liofilização pelo estudo das características de qualidade e conservação do produto.

Como se sabe, o processo de liofilização envolve uma mudança de fase sólido-gás com uma superfície de interfase móvel. Ao retrair-se a superfície de "gêlo" vai - dando lugar a uma capa de material poroso sêco. O calor necessário para a sublimação deve atravessar essa camada porosa para atingir o sólido. A difusão dos vapores dá-se em - sentido contrário, através do mesmo meio poroso.

As condições para que a liofolização se leve a cabo são as de que a temperatura e a pressão de vapor estejam em níveis menores aos do ponto tríplo. Para evitar a diminuição da velocidade de sublimação, o vapor de água deve ser retirado das imediações da interfase por meio de um fluxo de vapor, que é induzido por uma diferença de pressões.

O calor recebido pelo alimento é transmitido - por condução desde a superfície sêca até a camada congelada. Se fôsse a transferência de calor a que controlasse o processo, no equilíbrio, todo o calor de condução se utilizaria na sublimação do líquido congelado; nêste caso a equação (1) poderia servir para calcular a velocidade de secagem.

$$\frac{\Delta m_s}{\Delta \theta_s} = \frac{A k_f (t_s - t_i)}{L \Delta H_s} \quad (1)$$

m_s = massa sublimada (água), gramas

θ_s = tempo de sublimação, segundos

A = superfície da transferência, cm^2

k_f = coeficiente de condução térmica efetivo, $\frac{\text{cal}}{\text{cm-seg-}^\circ\text{C}}$

t_s = temperatura na superfície externa, $^\circ\text{C}$

t_i = temperatura na interfase, $^\circ\text{C}$

L = espessura da camada sêca, cm

ΔH_s = entalpia de sublimação, $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$

Nesta equação, não aparece o calor sensível - absorvido pelos vapôres ao locomover-se até a superfície do-leito poroso, pois sabemos por Massey et al. (1967), que sua influência no balanço térmico é pequena.

No caso em que o transporte de massa limitasse a velocidade máxima de liofilização empregariâmos a equação- (2), obtida por Sandall et al. (1967), ao simplificar a equa- ção geral para a transferência de gases em meios porosos pro- posta por Wakao et al. (1965), e que segundo estudos recen- tes, Gunn et al. (1971), representa o fenômeno em forma satis- fatória.

$$\frac{\Delta m_s}{\Delta \theta_s} = \frac{A_m D' \Delta P_A}{R T L} \quad (2)$$

m = peso molecular de água, $\frac{g}{mol}$

D' = difusividade efetiva, $\frac{cm^2}{seg}$

ΔP_A = diferencial de pressão parcial de água, mmHg

R = constante universal dos gases, $62,4 \times 10^3 \frac{cm^3 \text{ mmHg}}{mol \text{ } ^\circ K}$

T = temperatura média, $^\circ K$

Esta equação possui um termo interessante sobremaneira, que é a diferencial de pressão parcial de água. Através dêle, descobrimos como a transferência de quantidade de movimento intervem no fenômeno de liofilização a baixa pressão e em ausência de gases. O gradiente de potencialidade da transferência de massa é igual à queda de pressão de um fluido, neste caso o vapor de água, num leito poroso em regime de Knudsen. Assim a esquecida transferência de quantidade de movimento pode ser em muitas ocasiões a que regula o processo de secagem por sublimação por meio do transporte de massa. O estudo dêste conceito foge ao objetivo da presente tese, e portanto, não aparece nela.

Tenta-se, achar a velocidade máxima de liofilização para a polpa de abacate, determinar qual é o mecanismo de transporte que controla o processo e obter os valores dos coeficientes efetivos de condutividade térmica e difusividade do produto, nas condições de secagem.

Para isso usamos alguns conceitos aparecidos na literatura sobre liofilização, os quais se mencionam a seguir:

Dyer et al. (1966), e Kuprianoff (1964) encontraram que a entalpia de sublimação aumenta conforme o número de íons e grupos polares fixos do alimento. O incremento no valor da entalpia de sublimação dos líquidos alimentícios relativo à entalpia de sublimação da água pura vai até 22%, sendo que o usual é 8,5%. Consideraremos este último valor no cálculo aproximado do coeficiente de condutividade térmica.

Sabemos, que a queda de pressão depende das condições de fluxo; Kan et al. (1968), mediram-na em vários alimentos liofilizados em condições típicas de processamento; empregaremos o valor de 0,161 mmHg que eles consideraram como representativo.

Meffert (1969) publicou o gráfico obtido por Riedel a cerca da porcentagem de água congelável em alimentos de diverso conteúdo de umidade, a distintas temperaturas. Um produto, como o purê de abacate, com 74% em peso de umidade, a menos 25°C apresenta 85% de água congelada. Nos cálculos desta tese consideramos um valor de 85% da perda de peso da amostra em secagem para o tempo de sublimação.

Trabalhos muito recentes demonstraram, que a espessura da camada é de importância na retenção do aroma. Saravacos et al. (1968), e Thijssen e De Gruyter et al., citados em Meffert, (1969), reportam que a retenção de voláteis pode ser explicada por um mecanismo de difusão ou de adsorção seletiva dos componentes voláteis do alimento pelas paredes do produto seco. A retenção, também, é afectada pelas interações dos voláteis com outros componentes do alimento, sobretudo açúcares e lipídios e pela volatilidade relativa à água a baixa temperatura. Segundo isto, tomamos conhecimento de que há também o problema de uma espessura mínima apropriada para reter suficiente aroma.

A teoria da monocapa de Salwin (1959), diz que a unidade correspondente a uma capa monomolecular de água representa o conteúdo ótimo de umidade. Esta teoria tem demonstrado ser válida para os alimentos desidratados.

Os estudos de Lime e Gomez et al., indicam que todas as variedades de abacate experimentadas mostram comportamento semelhante no armazenamento e que não tem dado resultados positivos o emprego de aditivos químicos na conservação da polpa liofilizada.

A utilidade desses estudos dependia da umidade residual com que tinham sido feitos. No caso de que esta concordasse com o valor da monocapa, nós os usaríamos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Abacate

O abacateiro pertence à família Lauraceae, ao gênero Persea e é classificado como Persea americana, Miller, (raças antilhana e guatemalteca) e Persea americana var. drymifolia, Blake, (raça mexicana).

As espécies do gênero Persea englobam muitíssimas variedades que se apresentam agrupadas pelo caráter hortícola entre as raças: antilhana, guatemalteca, mexicana. No Brasil existe preponderância na cultura agrícola dos híbridos das raças antilhana e guatemalteca, os quais amadurecem em distintas épocas, podendo dizer-se, que o suprimento da fruta fresca não é interrompido ao longo de todo o ano. No mercado brasileiro, dá-se preferência às variedades com menor teor de óleo tais como Pollock, Waldin, Princesa, Simmonds Fortuna e Quintal e a alguns de conteúdo grande de óleo como as variedades Collinson e Wagner.

Trabalhou-se em duas épocas do ano. A primeira delas nos meses de maio e junho e a segunda nos meses de agosto e setembro. Os períodos mencionados correspondem às temporadas de maturação dos abacates Collinson e Wagner respectivamente, os quais foram os principais usados nos testes de liofilização.

Os abacates Collinson e Wagner usufruem a preferência do mercado consumidor in natura, na época em que são comercializados. São híbridos das raças antilhana e guatemalteca com predominância do caráter antilhano no Collinson e do guatemalteco no Wagner. (16). Possuem um conteúdo relativamente alto de óleo, 17,5% para o Collinson e 21% para o Wagner. Seus maiores atrativos estão na polpa macia sem fibras-

(que faz lembrar a manteiga) e na côr verde-amarela da mesma.

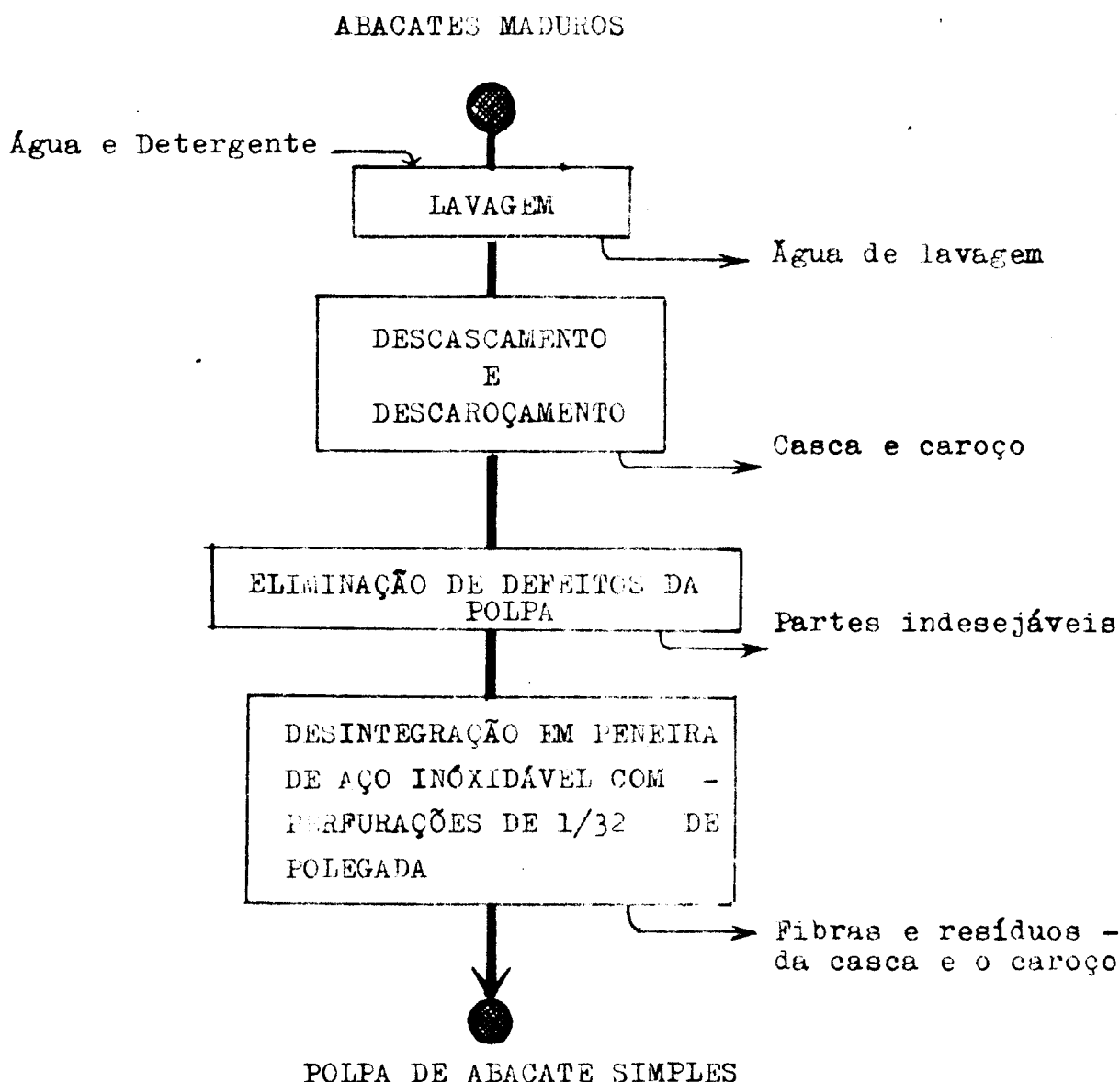
Alem disso, foram utilizados alguns lotes pequenos das variedades Fortuna, Dicaro, Linda, Tatuí e Waldin, provenientes da Estação Experimental "Theodoreto de Camargo", Fazenda Santa Eliza, Campinas, Estado de São Paulo.

Preferiu-se trabalhar com purê de abacate simples porque desejava-se saber se o abacate liofilizado retinha seu próprio aroma, gosto e côr. Depois de realizar essa determinação, procedeu-se à liofilização de purê de abacate ao modo brasileiro com limão e açúcar e ao estilo americano com limão, sal, cebola e alho. O uso de purê simples facilitou o estudo de engenharia e os resultados obtidos permitem a extrapolação a sistemas semelhantes ao empregado.

3.2. Preparação da polpa

Aproveitaram-se somente as partes sadias da polpa de frutos maduros, eliminando as porções fibrosas e as que não apresentavam bom aspecto. A maturidade foi determinada pela consistência da polpa. Utilizaram-se aquelas polpas que cediam a uma leve pressão dos dedos. Não se empregaram aditivos químicos no purê.

FIGURA 2. Diagrama de blocos da preparação da polpa de abacate para congelar.



Em algumas experiências usou-se uma malha de aço mais fina (com perfurações de 1/64 de polegada) para homogeneizar o produto.

3.3. Determinação da temperatura de congelamento

Averiguou-se a temperatura de congelamento do pu rê de abacate por meio da elaboração de um gráfico de temperatura e tempo, no congelamento e no descongelamento do produto úmido. O congelamento foi feito num dispositivo semelhante ao empregado pelo método criométrico de determinação de - água no leite, A.O.A.C. (1935). A figura 3 mostra o aparelho empregado.

3.4. Congelamento

O congelamento foi realizado empregando-se vários sistemas de esfriamento. Usaram-se nesta pesquisa os - congeladores Freze-Cel (-40°C) e Amerio (-25°C) instalados - no Instituto de Tecnologia de Alimentos de Campinas.

Também experimentou-se o congelamento indireto - com uma mistura de acetona - etanol - anidrido carbônico sólido (-78°C) e o uso de nitrogênio líquido (-196°C) para esfriamento rápido.

Para a aplicação do nitrogênio líquido utilizou-se no laboratório o dispositivo esquematizado na figura 4.

3.5. Liofilização

As primeiras experiências realizaram-se no liofi lizador Stokes modelo 24 FO (904-024-2), produzido pela - Pennsalt Chemical Co., Equipment Division, Cleveland, U.S.A.

Posteriormente usou-se o liofilizador New Brunswick, modelo XB-50-60, da New Brunswick Scientific Corp., de New Jersey, U.S.A.

As pressões de vácuo que se obtêm nesses liofi lizadores são 0,075 mmHg no Stokes sem carga, e 0,025 mmHg no New Brunswick.

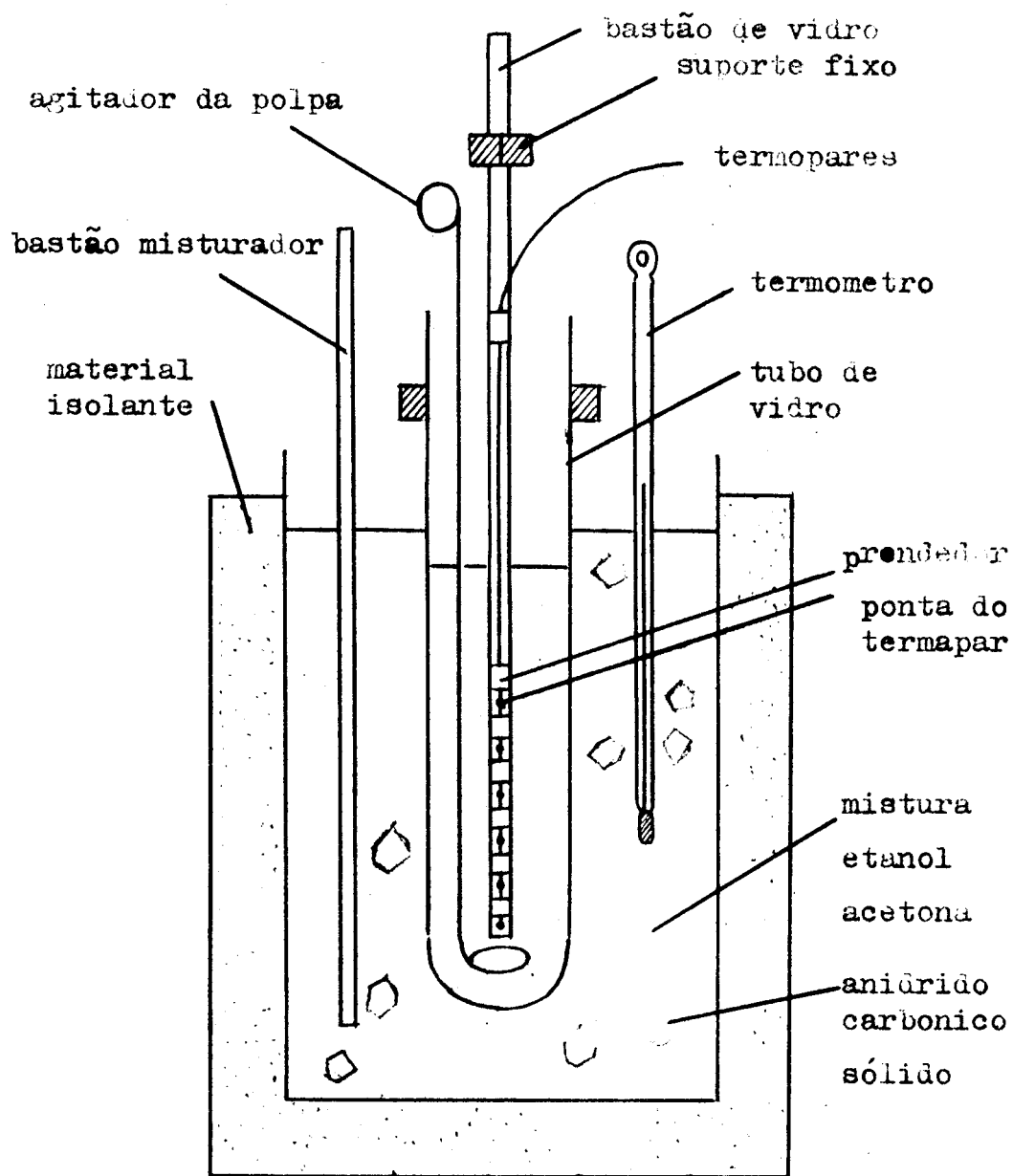
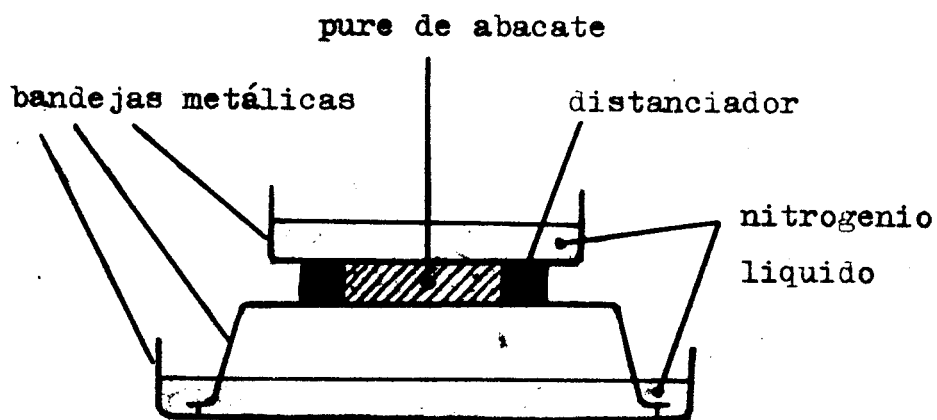
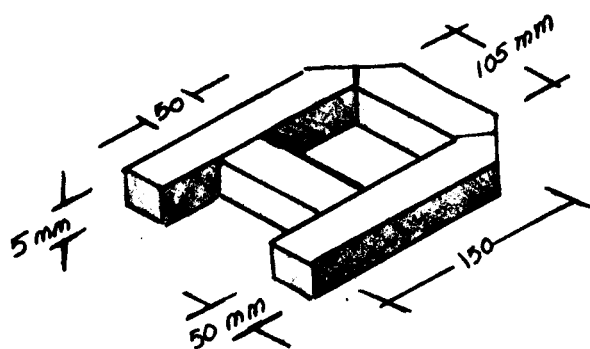


FIGURA 3. Aparêlho para a determinação da temperatura de congelamento



corte do congelador



distanciador de madeira

FIGURA 4. Dispositivo para congelamento indireto com nitrogênio líquido

3.6. Determinação da Curva de secagem

Devido ao fato de nenhum dos liofilizadores empregados disporem de balança incorporada ou de espaço suficiente para a introdução de uma, instalamos em um deles, um dispositivo de pesagem para acompanhar a perda de peso devido à desidratação durante o processo, (figura 5). Tal dispositivo consiste de uma barra com deformação elástica na extremidade livre proporcional ao peso aplicado, como se pode observar pelo gráfico de calibração do instrumento, (figura6). O dispositivo inventado para esta experiência, proporcionou dados de uma aproximação satisfatória.

3.7..Determinação da curva de equilíbrio do produto

A isoterma de adsorção de umidade do alimento - seco foi obtida colocando-se amostras do material em equilíbrio com atmosferas de diferentes graus de umidade relativa. Estes ambientes foram conseguidos usando-se frascos herméticos contendo soluções de ácido sulfúrico de diferentes concentrações. Cada amostra de purê seco foi colocada em um cadinho pendurado à tampa de um frasco. Escolheu-se o uso das soluções de ácido sulfúrico porque este método apresenta a vantagem sobre o método que emprega sais inorgânicos, de que a umidade relativa varia pouco ao variar a temperatura.

As amostras foram pesadas em diferentes intervalos de tempo, até que estas atingiram o equilíbrio e guardaram peso constante.

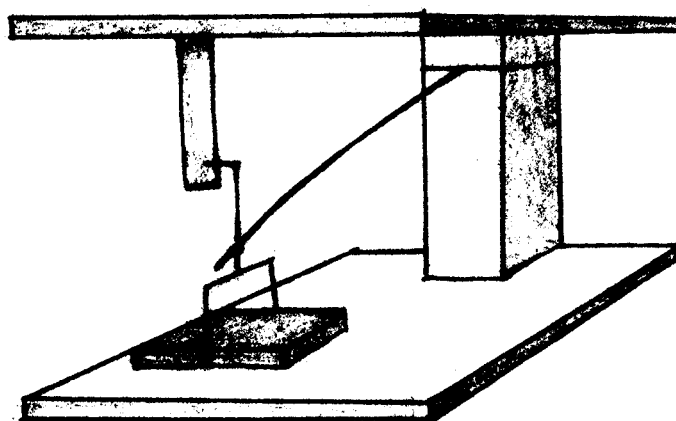
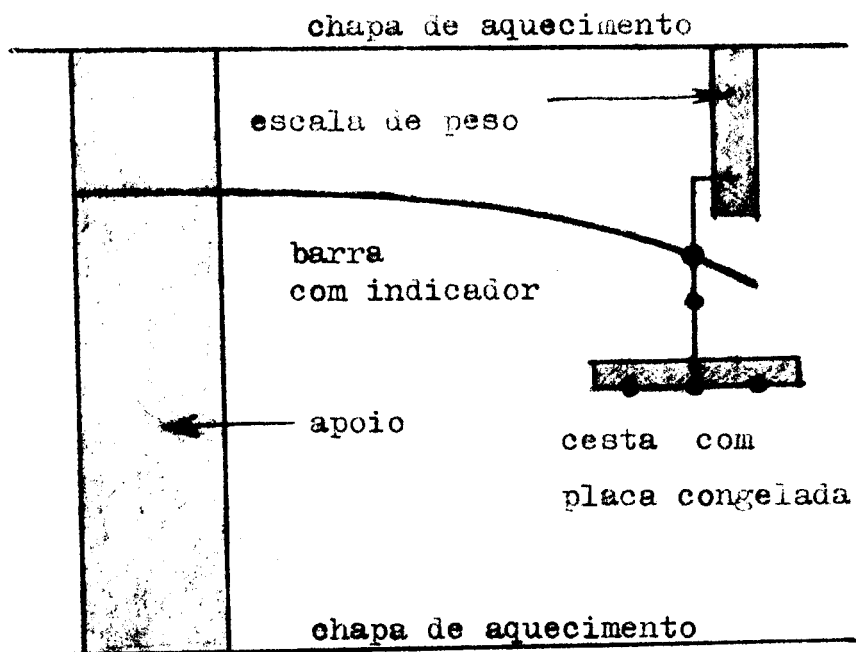


Figura 5

Sistema de pesagem empregado no liofilizador New Brunswick de aquecimento por radiação.

LEITURA DA BALANÇA

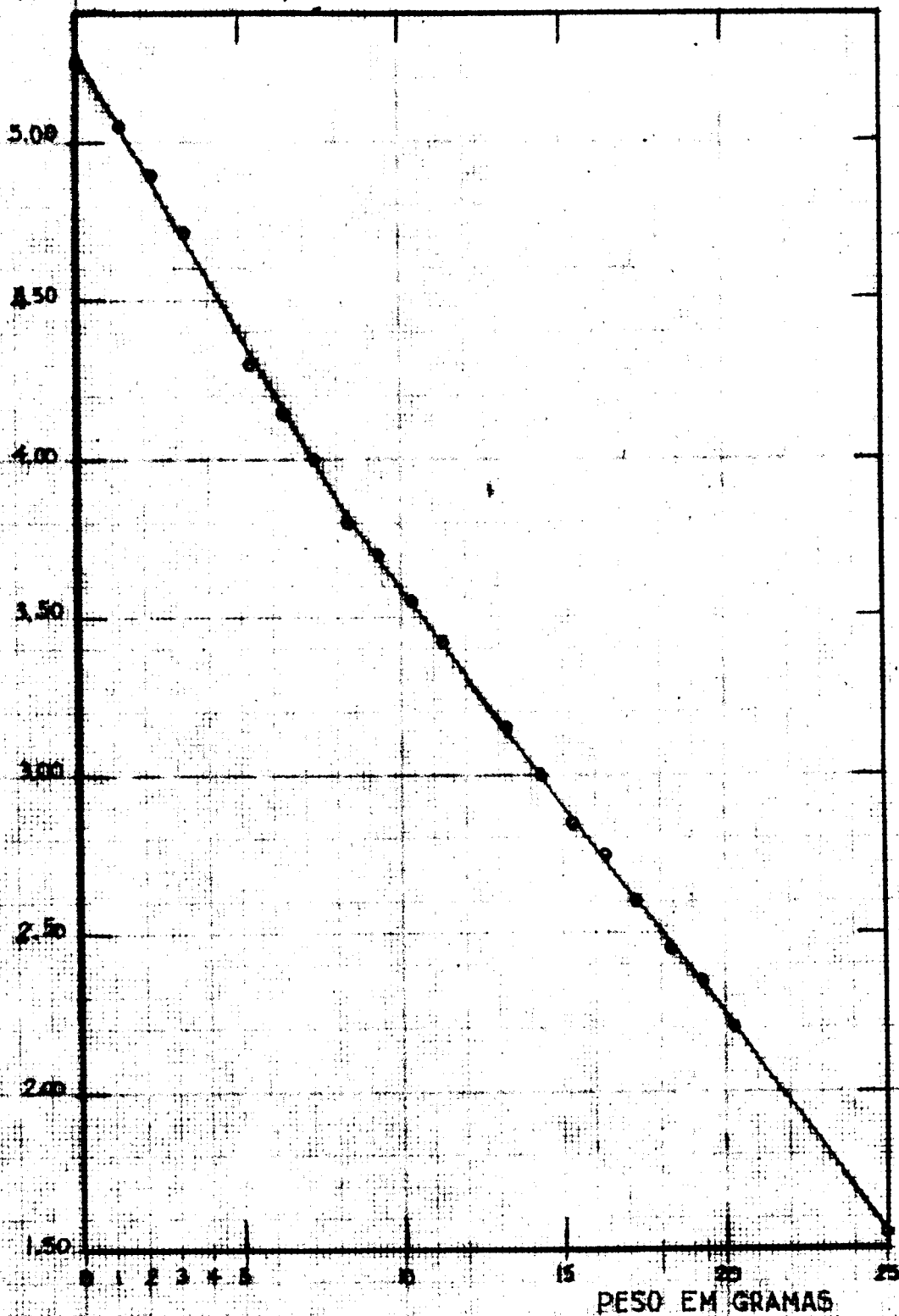


FIGURA 6. Curva de calibração da balança de flexão

FIGURA 7 - TABELA DE VALORES DE CONCENTRAÇÃO, DENSIDADE, PRESSÃO DE VAPOR E UMIDADE RELATIVA DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO A 20°C.

PORCENTAGEM EM PÊSO DE-ÁCIDO SULFÚRICO NA SOLUÇÃO	DENSIDADE DA SOLUÇÃO A 20°C. EM g/cm ³	PRESSÃO DE VA- POR DA SOLU- ÇÃO EM mmHg- (Pw)	UMIDADE RELATIVA EM PORCENTAGEM $\frac{P_w}{P_w^0} \times 100$
100	1.835	-	0
59	1.491	3.507	20
49	1.389	7.014	40
39	1.293	10.521	60
28	1.203	14.028	80
0	1.000	17.535	100

Os valores para a elaboração da tabela foram tirados das referências bibliográficas (18), (19), (20).

3.8 Determinação da unidade da monocapa

Uma forma sigmóide na isotérma de adsorção de -
unidade de um produto liofilizado, indica que a água é adsor-
vida conforme a afinidade do produto pela água. Dê acôrdo -
com a teoria de Brunauer-Emmet-Teller, citada por Salwin -
(1959), as inclinações e os pontos de inflexão da curva são -
indicativos da capacidade de ligação com a água e das quanti-
dades relativas de água livre e ligada. A pressão de vapor -
de água do alimento e portanto a atividade varia segundo a -
quantidade desta no mesmo.

O valor da unidade da mono-capa calculá-se com-
a equação (3), tomada do trabalho de Salwin, e os dados da
isotérma de adsorção ou seja a relação entre a atividade da
água do alimento e a unidade do mesmo, pois assume-se que no
equilíbrio a mencionada atividade e a unidade relativa do ar
tem igual valôr.

$$\left(\frac{a}{u (1-a)} \right) = \left(\frac{1}{u_1 \cdot b} \right) + \left(\frac{b - 1}{u_1 \cdot b} \right) \cdot (a) \quad (3)$$

a = atividade da água no produto, $\frac{\text{mmHg}}{\text{mmHg}}$

u = unidade do produto, gramas de água por cem gramas de pro-
duto sêco.

u_1 = unidade de monocapa, gramas de água por cem gramas de -
produto sêco.

b = constante relacionada com o calor de adsorção.

Ao graficar $\left(\frac{a}{u (1-a)} \right)$ versus (a), nota-se que-
 $\left(\frac{1}{u_1 \cdot b} \right)$ representa a ordenada na origem e $\left(\frac{b - 1}{u_1 \cdot b} \right)$ o

coeficiente angular. Aproveitam-se estes valores na equação-
(4) para estimar o valor da monocapa, (u_1).

$$u_1 = \frac{1}{\left[\frac{1}{u_1 \cdot b} \right] + \left[\frac{b - 1}{u_1 \cdot b} \right]} \quad (4)$$

Esta equação é aplicável somente entre 0 e 0,4-
de umidade relativa, (Salwin, 1963).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Abacate

A fruta fresca das variedades Collinson e Wagner, tem o sabor característico do abacate, mas nota-se nelas que o aroma é fraco e que o gosto conserva uma reminiscência do fruto verde, embora o abacate esteja completamente maduro.

Com respeito às outras variedades testadas pode-se dizer-se que as de melhor sabor foram Fortuna e Tatuí. Outros ~~sim~~ Waldin apresentou sabor aceitável, mas é caracterizado por excesso de fibra e cor amarelada. Os frutos das variedades Dícáro e Linda, que foram degustados tiveram sabor não apetível. Observou-se que comparados aos abacates produzidos em outros países as frutas são de aroma e gosto quase neutros.

4.2. Temperatura de congelamento

Ao esfriar-se gradualmente o purê da temperatura de 20°C até - 78°C e, posteriormente, ao aquecê-lo novamente - obteve-se um perfil de temperaturas conforme o gráfico da figura 8.

O perfil obtido mostra duas regiões em que a ascensão de temperatura se deteve, devido a uma mudança de estado. A suspensão maior se apresenta a uma temperatura de - 3°C e a menor a 7°C . Devido a magnitude do fenômeno e ao nível de temperatura em que ele é registrado, pensa-se que as inflexões correspondem as mudanças de estado sólido-líquido - das frações aquosa e oleosa respectivamente.

Mediante a elaboração deste gráfico, tentava-se estabelecer a temperatura de congelamento do purê, com o fim-

TEMPERATURA EM °C.

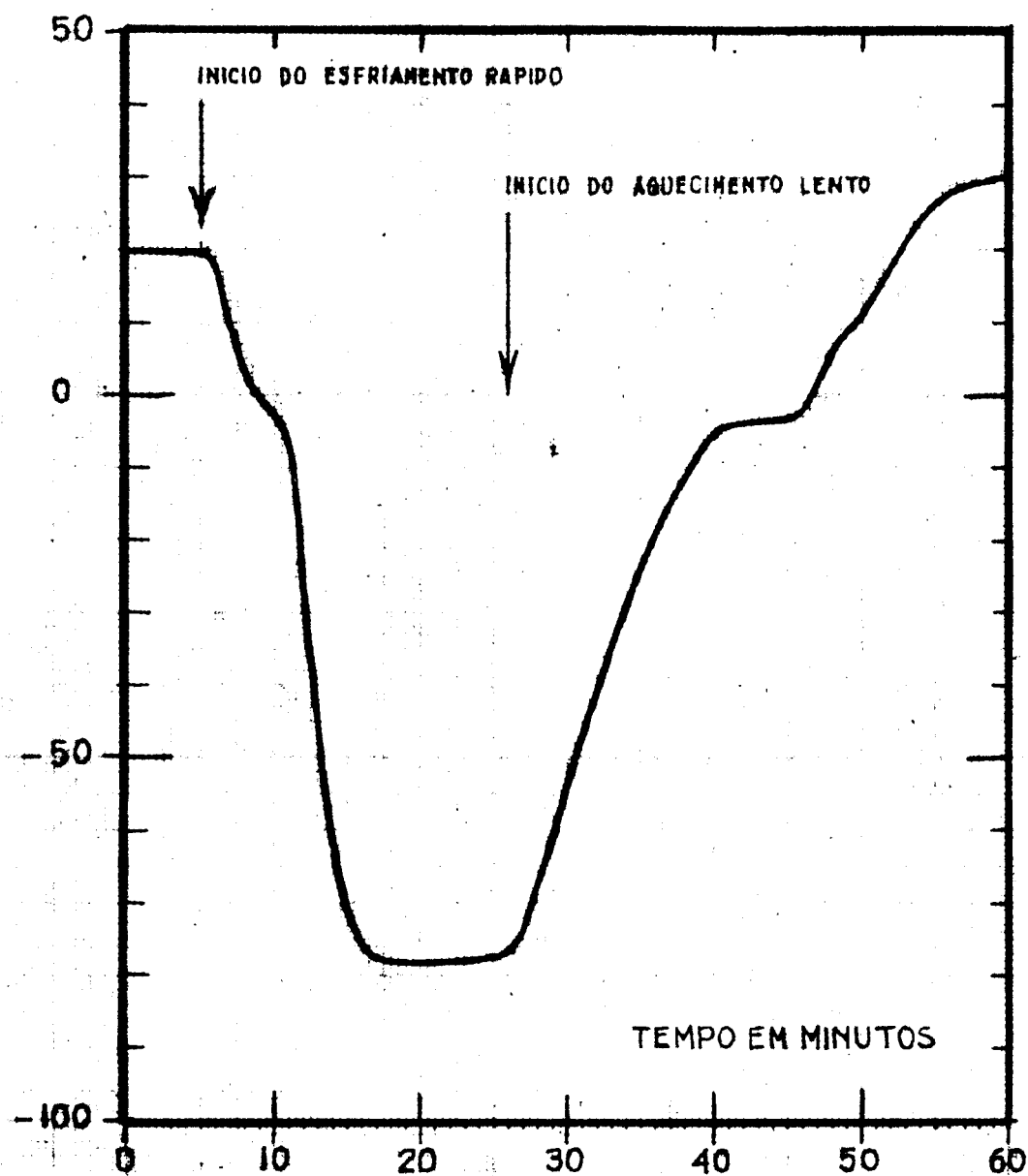


FIGURA 8. Perfil de temperaturas no congelamento e descongelamento do purê de abacate.

de usá-la como fator de controle durante o processamento, o-
que não foi possível porque descobrimos que a temperatura de
congelamento principal do produto (-3°C) não podia ser usa-
da para o trabalho, pois a temperaturas acima de -20°C apre-
sentava-se degradação do alimento congelado, fato que se ave-
riguou que está em concordância com a bibliografia, (22) e-
que pode dever-se à presença de atividade enzimica a baixa -
temperatura nos alimentos semi-congelados.

4.3. Velocidade de congelamento

Também, a velocidade de esfriamento resultou -
ser crítica na obtenção de um produto congelado com bom gô-
sto. Teve-se que acelerar o congelamento usando nitrogênio lí-
quido para conseguir um produto sem alteração organoléptica.
Este sistema necessitava menos de 5 minutos para atingir tem-
peraturas de -20°C em todo produto, enquanto que os outros -
meios utilizados demoravam de uma a três horas. Procurou-se
uma explicação ao fato e no livro de Webb, (23) encontramos-
a seguinte: " as alterações organolépticas durante o congela-
mento ocorrem pelo aumento da concentração dos sucos celula-
res pela cristalização lenta da água, a concentração dos so-
lutos favorece reações químicas que de outra forma não se -
efetuariam. A degradação química resultante é proporcional -
ao tempo em que se atinge o congelamento."

A esta explicação pode somar-se, a de que há -
diminuição do rompimento celular e de seus prejudiciais efei-
tos pois o processo rápido favorece a formação de cristais -
pequenos, assim como diminuição da degradação enzimica, por-
que se encurta consideravelmente o tempo em que podem atuar-
os crio-enzimos.

A densidade do purê de abacate diminui com o -
congelamento, pois pudemos observar um aumento de aproximada

mente 20% no volume da massa congelada. Para fins de cálculos se usa o valor de 0,8gramas/centímetro cúbico.

4.4. Liofilização

No início do trabalho experimental tentou-se utilizar o sistema de liofilização com transmissão de calor por condução baseados nas indicações das referências bibliográficas [Hernández em Noyes, (1968)], no intuito de reproduzir as condições experimentais mencionadas pelos pesquisadores que investigaram anteriormente a liofilização do abacate, e de aproveitar um liofilizador experimental desenhado e construído para este tipo de processo (liofilizador Stokes).

A liofilização por condução simples em bandejas não é recomendável. Os vapores gerados na superfície inferior, que é a única aquecida por condução, não encontram vias de escape. Produz-se um super-aquecimento do material e dos vapores e em consequência são ultrapassadas as condições do ponto triplo do sistema. A fusão do sólido pode causar dois tipos de problemas: umidificação parcial da camada seca, onde o material seco absorve água e se expande e deforma (êste fenômeno é percebido pela separação da placa congelada da bandeja) e liquidificação do produto. Aqui o líquido não só umidifica a camada seca mais ainda aquece o sólido e o funde. Sabe-se que isto acontece pela formação de espuma provocada pela evaporação do líquido.

Na liofilização não podemos aceitar a presença de líquido porque dá lugar à atividade química e enzimica, à modificação da estrutura do material e à perda de voláteis por destilação por arraste.

No sistema de liofilização mencionado a única forma de evitar a fusão é trabalhar a níveis baixíssimos de

temperatura e que repercute em tempos longos de processamento.

Pensou-se na possibilidade de usar o método de bandejas, mas provendo vias de escape para os vapores da zona inferior tal como ilustra a figura 9.

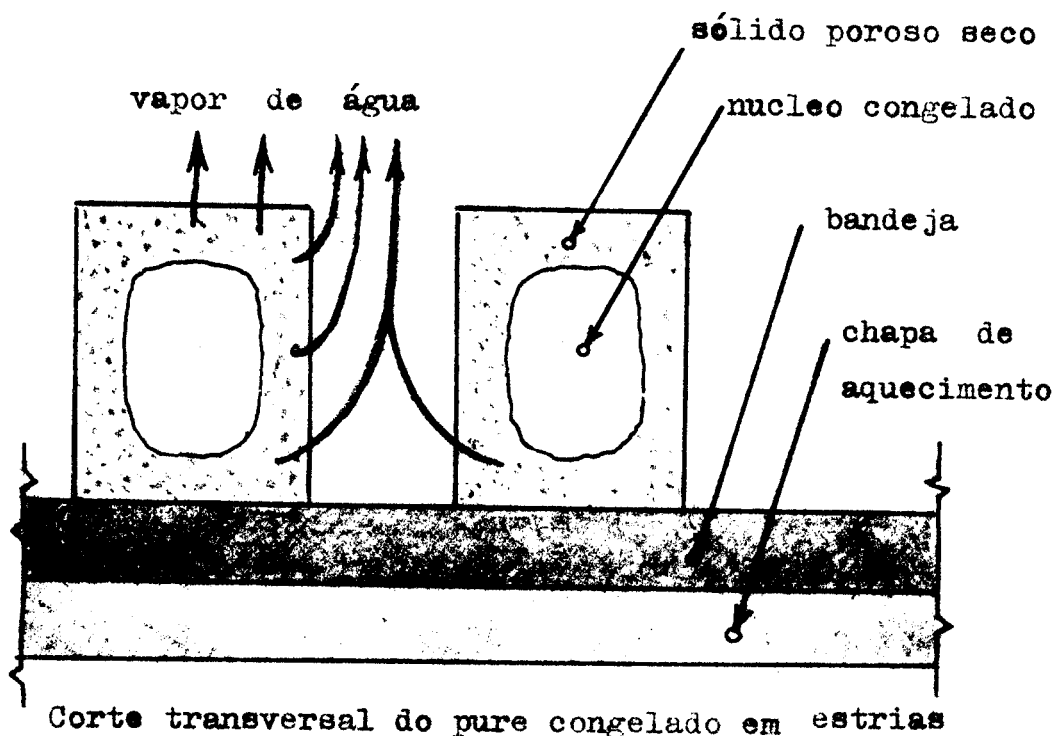


Figura 9

O sistema idealizado testado provou ser mais eficiente do que o de bandejas simples, embora não fosse perfeito. A preparação do material em estrias é laboriosa e a zona de aquecimento por condução só abrange uma parte do material e mantém suas condições de impermeabilidade aos vapores. Uma possível solução, que não foi experimentada é o uso de um sistema de aquecimento por condução semelhante ao utilizado no processo conhecido como "Accelerated Freeze Drying", no qual o aquecimento é efetuado nas duas superfícies da

chapa congelada por meio de redes metálicas que permitem a -
passagem da fase gasosa.

O aquecimento por radiação pelos dois lados foi a solução final adotada devido às vantagens proporcionadas pelo aquecimento uniforme em toda a superfície e da saída livre dos vapores gerados na sublimação. O problema do suporte foi superado, usando-se uma estrutura de arame para suspender a -
placa congelada.

Observamos que o tempo mínimo de secagem era definido pela transferência de massa, porque, passando de um certo valor um aumento do gradiente de temperatura em vez de -
diminuir a duração do processo, prolongava-o.

A explicação deste fenômeno poderia estar na diminuição da difusividade ao aumentar a pressão (7), em outras palavras, a transferência de massa diminui com o aumento da temperatura na fase sólida.

Apresentamos na figura 10 a mais rápida das curvas de secagem obtidas. Ela corresponde ao caso em que a transferência de massa controla o processo e em que a transferência de calor se ajusta a fim de produzir um equilíbrio entre ambas, o qual é indicado pela estabilização da temperatura da -
fase congelada. O ajuste da transferência de calor, consistiu em fixar a temperatura da superfície mais adequada ao processo.

O tempo de sublimação foi de uma hora e quarenta minutos; sendo que a duração total do processo foi de duas horas e quinze minutos.

A liofilização de placa congelada com aquecimento por radiação nas duas superfícies maiores, sem gases, dá um tempo de secagem 4 vezes menor que o método de condução até -
agora utilizado pelos pesquisadores de purê de abacate liofilizado.

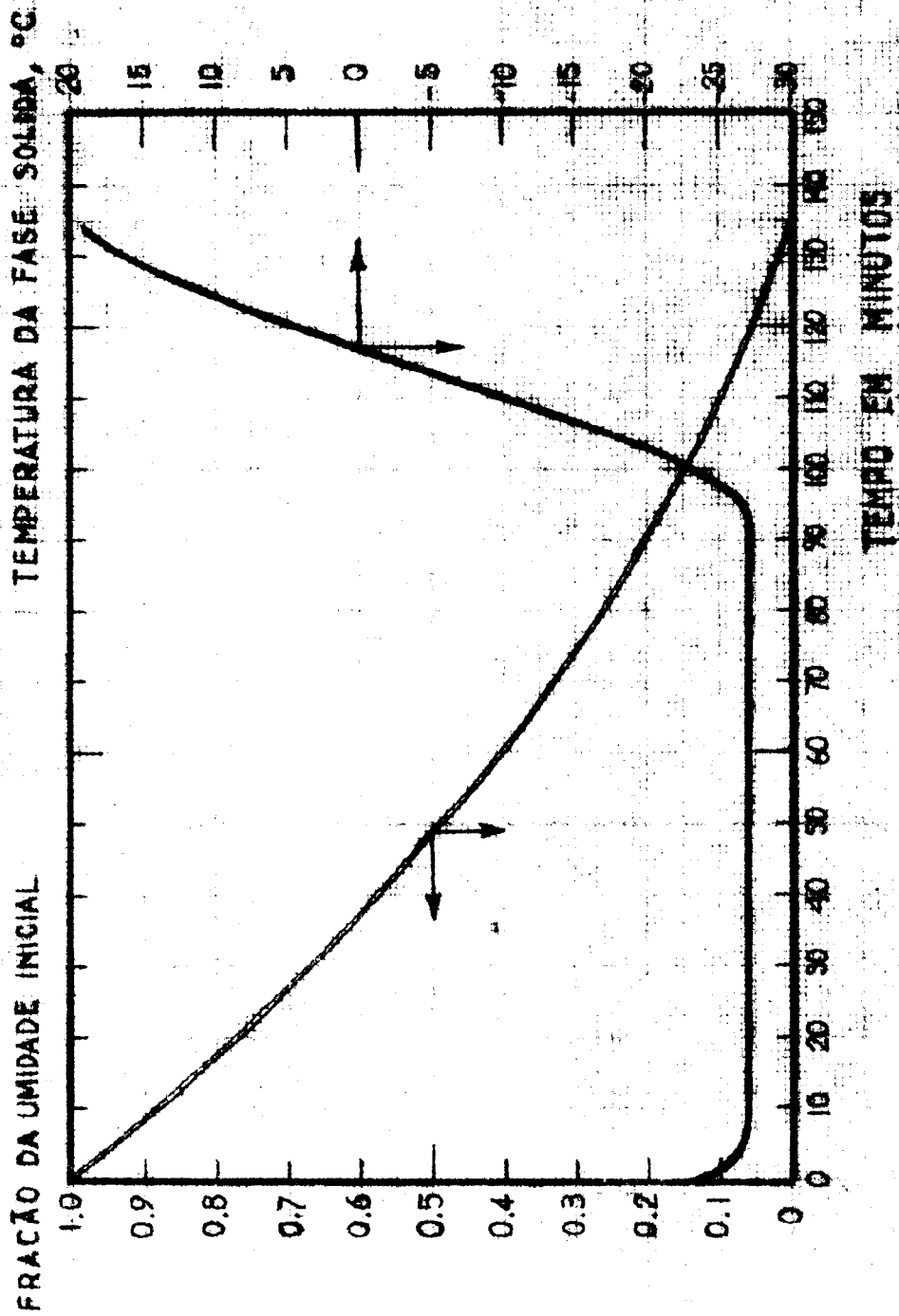


Figura 10. Curva de secagem por liofilização de pure de abacate,
(ver texto).

A fase sólida registrou a temperatura de -27°C durante a secagem em equilíbrio.

Desde que há equilíbrio entre as transferências

$$\frac{dm_s}{d\theta_s} = \frac{2A k_f (t_s - t_i)}{L \Delta H_s} = \frac{2A_m D' \Delta P_A}{RT L} \quad (5)$$

$$dm_s = d(ve) = -A \rho_g dX = 2A \rho_g dL \quad (6)$$

V, X, ρ_g = volume, espessura e densidade do material congelado, cm^3 , cm , $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, respectivamente.

$$d\theta_s = \frac{\Delta H_s \rho_g}{k_f (t_s - t_i)} L dL \quad (7)$$

Integrando:

$$\theta_s = \frac{\Delta H_s \rho_g}{k_f (t_s - t_i)} \frac{L^2}{2} \quad (8)$$

$$\therefore k_f = \frac{\Delta H_s \rho_g L^2}{\theta_s (t_s - t_i) 2} \quad (9)$$

Em forma semelhante:

$$D' = \frac{RT \rho_g L^2}{\theta_s m \Delta P_A 2} \quad (10)$$

Da igualdade (5):

$$t_s = \frac{m D' \Delta P_A \Delta H_s}{RT k_f} + t_i \quad (11)$$

Calculamos do coeficiente de condução térmica-efetiva empregando a equação (9).

$$k_f = \frac{730 \times 0,8 (0,03)^2}{1,67 \times 3,6 \times 10^3 \times 50 \times 2}$$

$$k_f = 0,88 \times 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm seg } ^\circ\text{C}}$$

Este valor cai dentro do intervalo de valores de condutividade térmica, de produtos alimentícios liofilizados, registrados na literatura (6, 12, 26, 27) que vão de - 0,3 a $0,9 \times 10^{-4}$ calorias por centímetro, segundo, grau centigrado.

Da equação (10) obtemos a quantificação da difusividade efetiva.

$$D' = \frac{62,4 \times 10^3 \times 273 \times 0,8 (0,03)^2}{1,67 \times 3,6 \times 10^3 \times 18 \times 0,161 \times 2}$$

$$D' = 35 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

Verificou-se experimentalmente que a difusividade varia de modo considerável, de acordo com a estrutura do material. Assim, quando a polpa foi homogenizada passando-a através de uma peneira de aço com perfurações de 1

de polegada em vez da usual (de 1 de polegada), a difusiv³²
dade diminui até o valor de $13,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$, que é quase a terça -
parte do seu valor usual. Aparentemente, ao uniformizar-se a
massa esta perdeu tortuosidade e porosidade favoráveis à -
transferência de massa.

A temperatura de aquecimento crítica acima e -
abaixo da qual se desequilibram as transferências de massa e
calor e se retarda o processo é calculada teóricamente da -
equação(11).

$$ts = \left[\frac{18 \times 35 \times 0,161 \times 730}{62,4 \times 10^3 \times 273 \times 0,88 \times 10^{-4}} \right] - (27)$$

$$ts = 22^{\circ}\text{C}$$

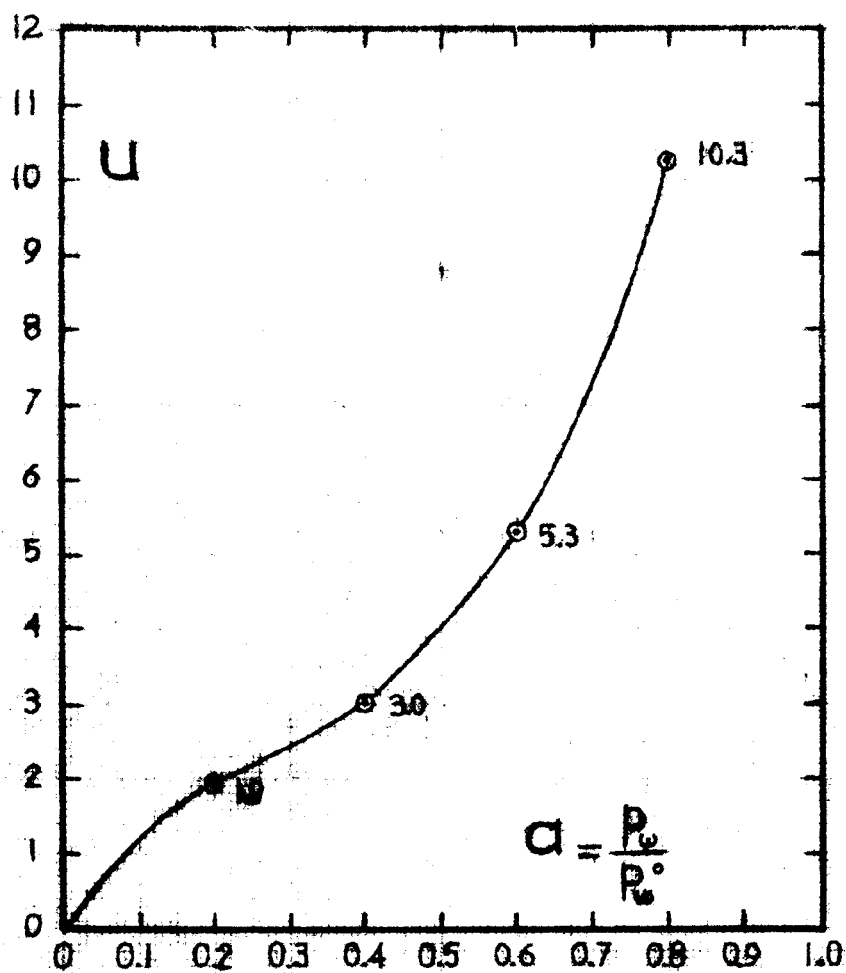
Na prática a temperatura da superfície que pro-
porciona as melhores condições para a secagem (23°C) coinci-
dia com o resultado obtido teoricamente, (22°C).

A umidade do produto sêco após a liofilização -
deu valores compreendidos entre 1,4% e 1,6% em peso base sêca.
A determinação foi feita em balança analítica equipada com -
luz infra-vermelha para secagem por radiação.

4.5. Umidade da monocapa

Os cálculos da umidade residual ótima foram fei-
tos com valores tirados da curva de adsorção de água no equi-
líbrio do purê de abacate liofilizado (figura 11), e se en-
contram indicados nas figuras 12 e 13.

Unidade de produto em base sêca, $\frac{\text{g água}}{100\text{g produto sêco}}$



Atividade da água no alimento

FIGURA 11. Isoterma de adsorção de água no equilíbrio

FIGURA 12. Tabela de valores utilizados na determinação da umidade da monocapa.

Atividade de água no alimento a	Umidade do alimento U	$\frac{a}{U(1-a)}$
0.1	1.2	0.093
0.2	1.9	0.131
0.3	2.4	0.172
0.4	3.0	0.222

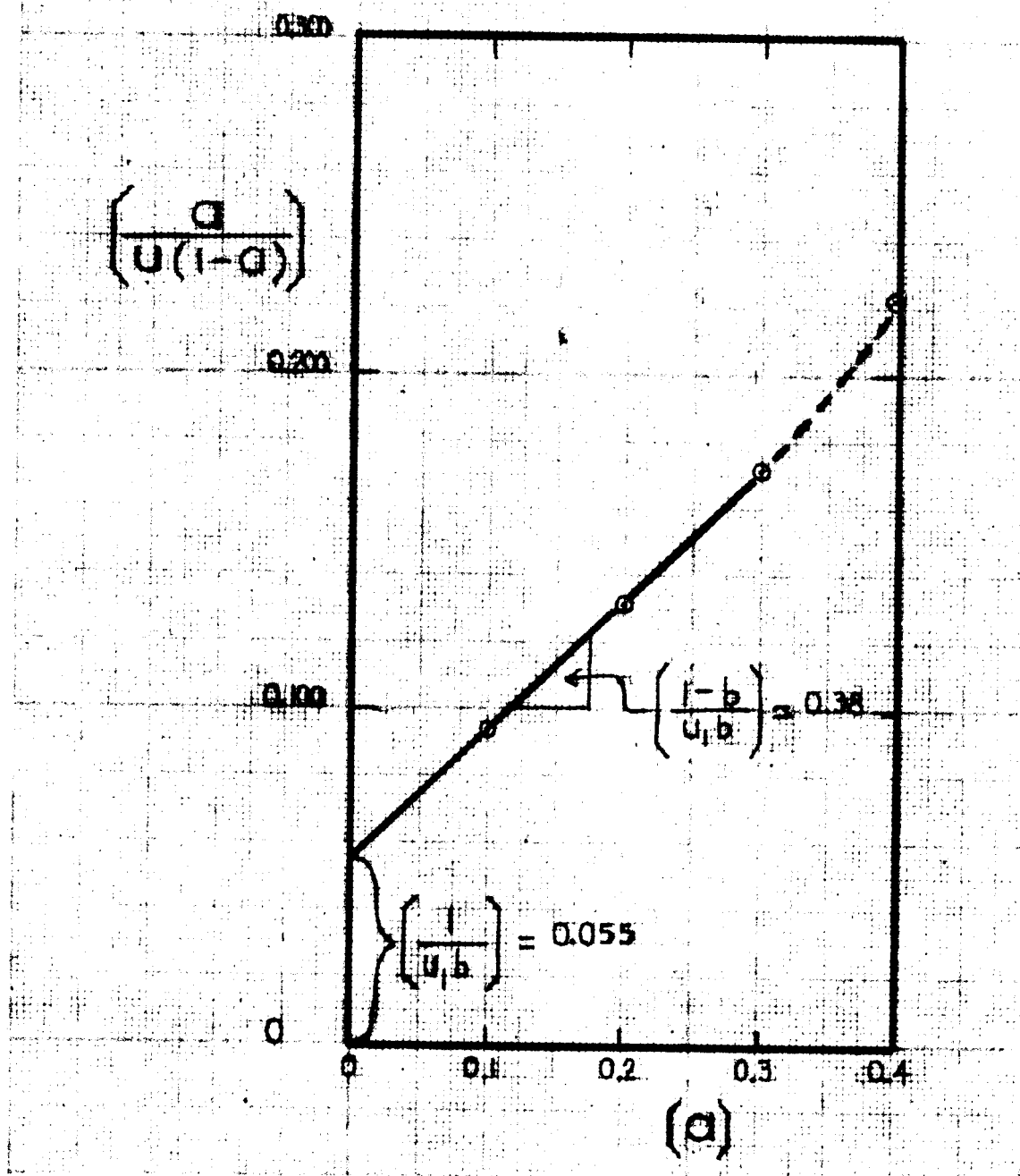


FIGURA 13. Gráfico empregado no cálculo da monocapa

A unidade da capa mon molecular de água é:

$$w_1 = \frac{1}{[0,055] + [0,38]} = \frac{2,3 \text{ gramas de água}}{100 \text{ gramas de produto seco}}$$

Pode-se ver do resultado anterior que existe concordância entre o valor da unidade da monocapa obtida, segundo a teoria de Salwin e o valor achado experimentalmente por Lime (3). O valor de Lime embora obtido com "guacamole", é digno de crédito, devido a que sabemos através de outros pesquisadores (5) que o "guacamole" e o purê simples se comportam de forma idêntica no armazenamento.

Os estudos de conservação terão maior significado quando o abacate liofilizado tiver uma unidade residual - próxima a 2,3 gramas de água por 100 gramas de produto seco.

4.6. Características do produto

O purê de abacate reteve, depois da liofilização o aroma original do abacate fresco. O alimento em forma seca apresenta um gosto desagradável, possivelmente pela concentração de substâncias não voláteis. Ao rehidratar-se o purê de abacate recupera seu sabor e aspecto original. A umidificação é rápida dada a alta porosidade do alimento liofilizado e faz com que a cor apagada, do purê seco volte novamente a ser verde brilhante. A textura é quase a mesma do purê original, porém observou-se a presença de uma pequena fração de suco liberado pela massa reidratada; isto acusa uma perda na capacidade de retenção de água, que entre outras razões pode dever-se ao fenômeno de entrecruzamento das cadeias protéicas sugerido por Connell (1957), [Burke et al. (1964)].

Do mesmo modo que o purê simples, os pures de abacate feitos ao modo brasileiro e ao estilo americano também deram bons produtos imediatamente após liofilizados. Mas a qualidade deles diminui muito com o transcurso do tempo, como foi possível observar.

Aproveitamos os estudos de conservação de purê de abacate liofilizado realizados por Lime (1969 a) e Gomez e Bates (1970) para determinar a durabilidade do produto, devido ao fato dos mesmos serem úteis porque foram feitos com amostras com conteúdo de água residual de 2 - 2,5%, próximo ao valor da umidade da monocapa obtido (2,3%).

Com os dados destes estudos construímos o gráfico da figura 14, que correlaciona o tempo de vida útil do produto em função da temperatura e do meio em que se encontra o produto. A vida útil corresponde ao tempo em que o produto conserva sabor aceitável.

As temperaturas que se costumam usar nos estudos de armazenamento são 30°C e 38°C, para condições de clima temperado e tropical, respectivamente. O gráfico nos diz que o purê de abacate liofilizado duraria em boas condições sete semanas a 38°C e dez semanas a 30°C.

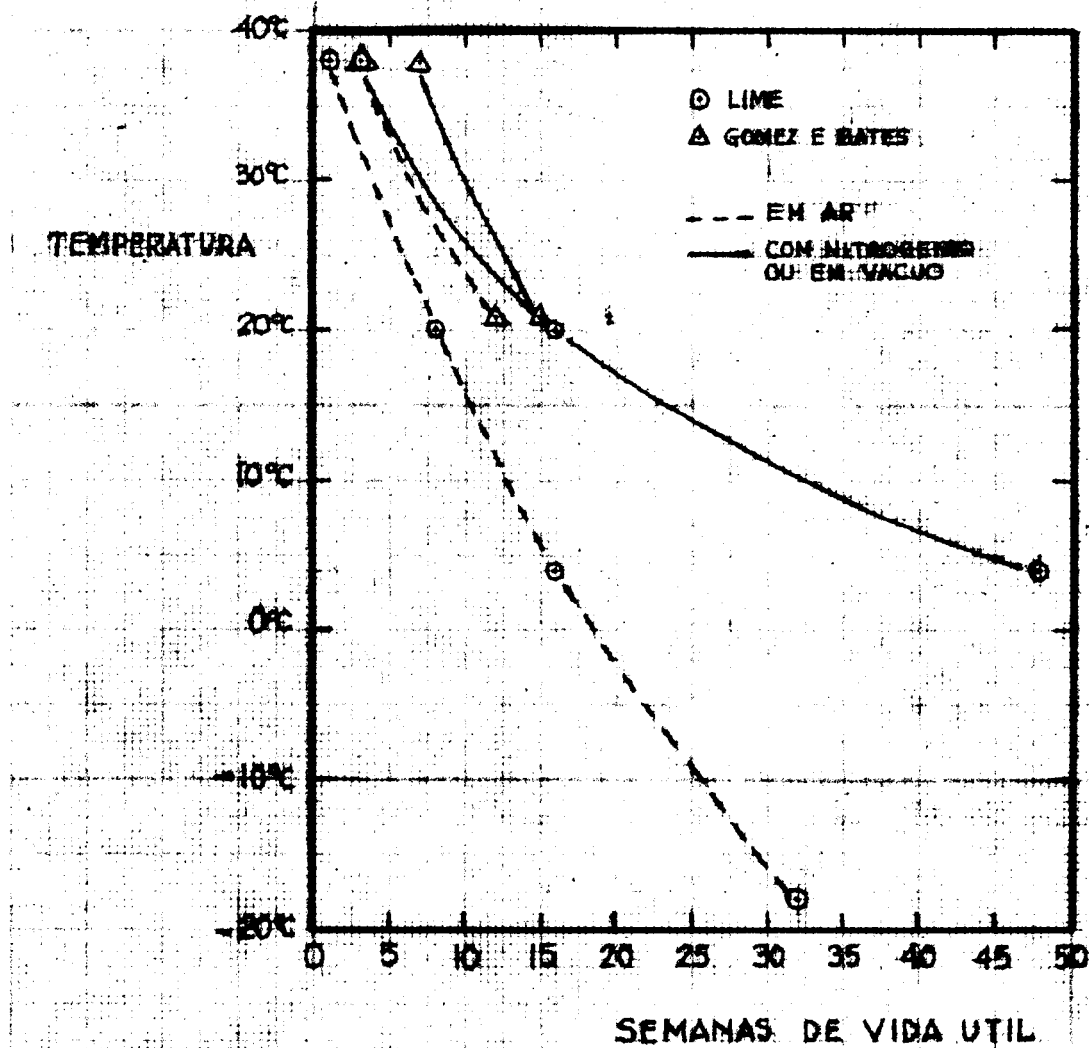


FIGURA 14. Curva de aceitabilidade do purê de abacate liofilizado

5. CONCLUSÕES

É possível, mediante a liofilização obter-se um purê de abacate sêco com boas características de aroma e gosto na reconstituição.

Os requisitos necessários são que o tempo de congelamento seja menor do que 5 minutos, que a temperatura de congelamento esteja abaixo de -20°C e que se mantenha essa temperatura durante a secagem.

A espessura de 6 mm é suficiente para reter o - aroma. O tempo mínimo de secagem de uma placa dessa espessura, nas condições de liofilização empregadas, é de 2 horas - e 15 minutos.

A umidade residual ótima do produto é de 2,3g de água por 100g de produto sêco. Mesmo que o produto tenha a - umidade residual ótima sua conservação é muito baixa. Sendo - que a comercialização dos produtos desidratados e manipulação desses pelo consumidor, desenvolverem-se em temperaturas ambientais, o purê de abacate liofilizado teria, num lugar - de clima tropical como o Brasil, uma duração útil de 7 semanas se fôr conservado em um recipiente totalmente impermeável e sob atmosfera de nitrogênio ou vácuo. No caso de distribuir-se num lugar de clima temperado, o produto seria - aceitável até 10 semanas depois de ser processado e embalado. Os tempos obtidos resultam excessivamente curtos, considerando que o produto é totalmente novo e que não tem mercado consumidor formado.

A comercialização do produto encerra vários perigos. Trata-se de um alimento que é disponível em tôdas as - épocas do ano, nos lugares onde é produzido e consumido.

É um alimento barato, não sendo fácil, que suporte o alto custo de processamento da liofilização e as variedades disponíveis não se caracterizam por serem as mais aromáticas. A apresentação e forma de consumo são diferentes às que o possível comprador está habituado e existe o problema de que o produto necessita ser consumido de uma só vez porque quando reidratado se deteriora da mesma forma que o purê fresco.

O sistema de liofilização em bandejas é completamente impraticável do ponto de vista econômico. O método de aquecimento por radiação é no momento o mais conveniente para a secagem por sublimação, e segundo parece esta é melhorada pelo uso de gases de baixo peso molecular.

A liofilização da polpa de abacate, nas condições da pesquisa é controlada pela transferência de massa. A temperatura de aquecimento teve que ser reduzida à 23°C para manter equilíbrio entre os transportes de calor e massa. O tempo mínimo de sublimação correspondeu ao processo em que se atingiu a igualdade nas transferências.

As considerações feitas nos cálculos parecem válidas pois os resultados experimentais podem ser previstos pela teoria.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Reed
Enzymes in Food processing
Academic Press, New York, 1966.
- (2) C. . Siddappa, L. V. L. Sastry, K. L. Nair
Preservation of avocado pulp.
Res. Ind. (New Delhi) 10 (10), 259-9 (1965).
- (3) B. J. Lime
Preparation and storage studies of freeze dried
avocado salad.
Food Technology 23 (3), 317-320 (1969).
- (4) B. J. Lime
Autoxidation of fatty acid lipids and carotene of
freeze dried avocado.
Food Technology 23 (3), 569-572 (1969).
- (5) R.F. Gomez, R. P. Bates.
Storage deterioration of freeze dried avocado puree.
Journal of Food Science 35 (4), 472-75 (1970).
- (6) W. M. Massey, E. Sunderland
Measurement of thermal conductivity during
freeze drying of beef.
Food Technology 21, 408-12 (1967).
- (7) O.C. Sandall, C. J. King, C. R. Wilkie
The relationship between transport properties and
rates of freeze drying of poultry meat.
A. I. Ch. E. Journal, 13 (3), 428-58 (1967).
- (8) Wakao, Noriaki, Seiya Otani, J. M. Smith
A. I. Ch. E. J., 11, 435, 439 (1965).
- (9) R. D. Gunn, C. J. King
Mass transport characteristics of freeze dried foods.
Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. No. 108, 67,
94-101 (1971)

- (10) D. F. Dyer, D. K. Carpenter, J. E. Sunderland
Equilibrium vapor pressure of frozen bovine muscle.
Journal of Food Science 31, 196-201 (1966).
- (11) J. Kuprianoff
Fundamental and practical aspects of the freezing
of food stuffs
L. Rey. Editor
Lyophilisation
Hermann, Paris, 1964
- (12) B. Kan, F. de Winter
Accelerating freeze drying through improved heat
transfer.
Food Technology 22 (10), (1968).
- (13) H. F. Th. Meffert
Heat and mass transfer problems in freeze drying.
Dechema-monografien Nr. 1125-1143.
Lebensmittel - Konservierung.
Verlag Chemie, G.m.b.H, Weinheim, 1969
- (14) G. D. Saravacos, J. C. Moyer
Volatility of some flavor compounds during freeze
drying of foods.
Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. No. 86, 64, 37-42 (1968).
- (15) H. Salwin
Defining minimum moisture content of dehydrated foods.
Food Technology 13, 594-5 (1959)
- (16) S. Simão
Apostilha da cadeira de Horticultura.
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
U.S.P. - Piracicaba, S.P., 1969

- (17) Association of Official Agricultural Chemists.
Official methods of analysis, 1935 , p.270
Washington , D. C.
- (18) J. H. Perry Editor
Chemical Engineer's Handbook
Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950
- (19) Ch. D. Hodgman Editor
Handbook of Chemistry and Physics
The Chemical Rubber Publishing Co., USA, 1963
- (20) Bragancia Revista do Instituto Agronômico.
Volume 3, pg. 140, 1943
- (21) H. Salwin
Moisture levels required for stability in
dehydrated foods.
Food Technology 17, 1114 (1963)
- (22) N. H. Grant, H. E. Alburn
Acceleration of enzyme reactions in ice.
Nature 212:194 (1966)
- (23) F. C. Webb
Ingeniería Bioquímica.
Editorial Acribia, España, 1966.
- (24) R. Noyes. Editor.
Freeze drying of foods and biologicals.
Noyes Development Corp., New Jersey, 1968.
- (25) R.F. Burke, R. V. Decareau
Recent advances in the freeze drying of food products
Advances in Food Research. Vol. 13
Academic Press, New York, 1964

- (26) T. A. Triebes, C. J. King
Factors influencing the rate of heat conduction
in freeze drying.
Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 5, 430-436
(1966)
- (27) E.B. Stuart, G. Crosset.
Pore size effect in the freeze drying process.
Journal of Food Science 36, 388-391 (1971)

AGRADECIMENTOS

Apresentamos aqui nossos agradecimentos aos -
professôres Dr. Ricardo Sadir, pela orientação que deu a êste
trabalho e Dr. André Tosello, Diretor da Faculdade de Técnolog
gia de Alimentos, pela oportunidade oferecida para que esta-
tese fôsse realizada.

Somos profundamente gratos à Universidade Estad
ual de Campinas, à Organização dos Estados Americanos e ao-
Instituto de Tecnologia de Alimentos por proporcionarem as-
condições necessárias para a elaboração desta pesquisa.

Agradecemos aos colegas Theo G. Kieckbusch e -
Raul I. Sadir a sua sempre valiosa colaboração na discussão
dos resultados.

Finalmente, nossa gratidão a todos aquêles que
direta ou indiretamente contribuíram para a execução dêsse -
trabalho.