

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS

ESTUDO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO: APLICAÇÃO PARA SUCO DE LARANJA

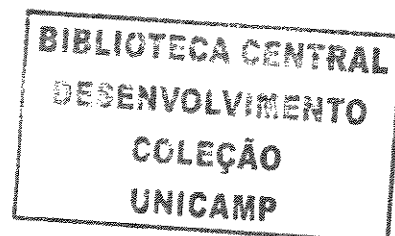
AUTORA: ERIKA TOMIE KOROISHI

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

CO-ORIENTADORA: DRA. EDINARA ADELAIDE BOSS

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
JULHO 2005



UNIDADE BC
 CHAMADA UNICAMP
K844e

EX 67120
 OMBO BC/ 16.123-06
 PROC. 16.123-06
 C ☐ D ☒
 PREÇO 11.00
 DATA 02/03/06

id 375231

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

K844e Koroishi, Erika Tomie
 Estudo do processo de liofilização: aplicação para suco
 de laranja / Erika Tomie Koroishi.--Campinas, SP: [s.n.],
 2005.

Orientador: Rubens Maciel Filho
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Suco de laranja. 2. Suco de laranja - Secagem. 3.
 Otimização. 4. Planejamento experimental. 5. Modelos
 matemáticos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
 III. Título.

Titulo em Inglês: Freeze drying process study: application for orange juice

Palavras-chave em Inglês: Orange juice, Freeze drying, Optimization,
 Surface response methodology e Mathematics
 modeling

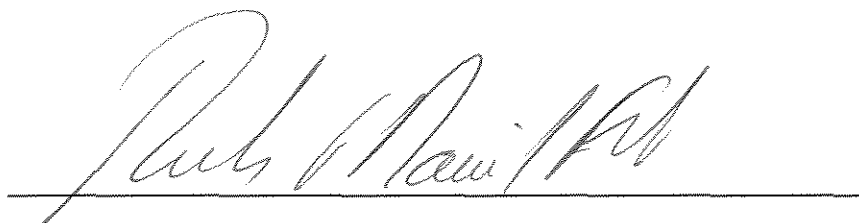
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Kil Jin Park e Martín Aznar

Data da defesa: 01/07/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Erika Tomie Koroishi e aprovada em 01 de Julho de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



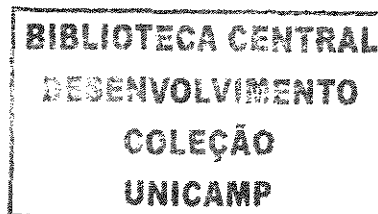
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador



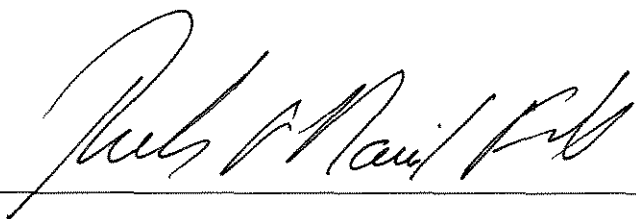
Prof. Dr. Kil Jin Park (Titular)



Prof. Dr. Martín Aznar (Titular)

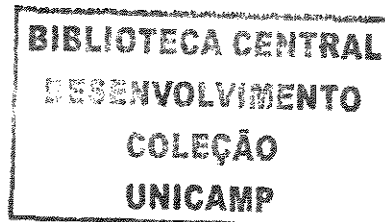


Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador



Dedico este trabalho a minha família, especialmente aos meus pais e minhas irmãs
e ao meu namorado Rodrigo Nanni Blini.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus.
- ❖ Ao professor Rubens Maciel Filho pela orientação, amizade, incentivo e compreensão.
- ❖ A minha co-orientadora Edinara Adelaide Boss, pelo apoio, pela sua grande ajuda em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho e, sobretudo pela sua amizade.
- ❖ À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização desta dissertação de mestrado.
- ❖ Ao Departamento de Processos Biotecnológicos (DPB) e ao Departamento de Processos Químicos (DPQ) da Universidade Estadual de Campinas.
- ❖ Aos professores da Faculdade de Engenharia Química (FEQ).
- ❖ Aos integrantes do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.
- ❖ Aos integrantes do Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) pela colaboração.
- ❖ A todos os colegas e amigos que contribuíram para realização deste trabalho.
- ❖ A todos os funcionários da FEQ.

RESUMO

Liofilização é um processo de separação baseado no fenômeno de sublimação. Devido à ausência de água líquida e as baixas temperaturas requeridas para este processo, a maioria das reações de deterioração e microbiológicas são prevenidas, tornando o produto final de excelente qualidade.

Os estágios fundamentais envolvidos no processo de liofilização são: congelamento, estágio de secagem primário que se refere ao estágio no qual a água congelada é removida por sublimação, e estágio de secagem secundário no qual ocorre a remoção da umidade sublimada. As indústrias que trabalham com o processo de liofilização necessitam de estudos, tendo em vista a existência reduzida de pesquisas nesta área, tornando este trabalho um desafio. O desempenho do processo de liofilização é fortemente dependente da escolha adequada das condições operacionais e, portanto há necessidade de uma extensiva análise de seus efeitos no tempo de processamento e na qualidade do produto obtido. Neste trabalho liofilizou-se o suco de laranja não pasteurizado. Foram realizados testes iniciais com o equipamento para adquirir maior conhecimento do mesmo, bem como proceder a sua operação. Como parte dos testes iniciais foi construída uma curva de secagem utilizando amostras de suco de laranja não pasteurizado. Ainda como testes iniciais, executou-se um planejamento fatorial completo 2^2 .

Foi realizado também um planejamento fatorial completo 2^4 . As variáveis analisadas neste planejamento foram as seguintes: espessura, forma de congelamento, cominuição e aditivo. Analisou-se o efeito de cada variável para o processo em estudo, bem como a interação entre elas para uma determinada faixa operacional. Obteve-se um modelo matemático simples de 1ª ordem e utilizou-se o planejamento fatorial associado à análise de superfície de resposta para otimizar o processo. Constatou-se que a melhor configuração para se trabalhar na faixa de estudo considerada, é utilizar o menor valor da espessura e produto cominuído, pois a maior área interfacial proporcionada faz com que se obtenha uma maior remoção de água no processo.

Realizando a otimização através da metodologia de superfície de resposta, concluiu-se que a matéria-prima utilizada deve apresentar o valor da espessura na faixa de aproximadamente 2,3 a 2,5 cm, ser congelada em “freezer” de temperatura ultra-baixa, ser

cominuída e não ser adicionado aditivo na mesma. A partir das condições ótimas obtidas, o produto liofilizado foi submetido às análises de atividade de água, de umidade por Infravermelho, análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, análise sensorial e análise de cor para verificação da qualidade do mesmo. Foi possível obter um produto liofilizado com 1,1% de teor de umidade e com atividade de água de 0,244. Além disso, através da análise sensorial e análise de cor, verificou-se uma boa proximidade do suco de laranja liofilizado não pasteurizado ao suco de laranja natural.

Implementou-se o modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) para o processo em estudo. Foi avaliada a performance deste modelo pela comparação dos dados de simulação com os dados experimentais. Concluiu-se que o modelo representa bem o processo estudado.

PALAVRAS-CHAVE: liofilização, suco de laranja, otimização, metodologia de superfície de resposta, modelagem matemática.

ABSTRACT

Freeze drying is a separation process based on sublimation phenomenon. Due to the absence of liquid water and the low temperature required for the process, most of deterioration and microbiological reactions are stopped which gives a final product of excellent quality.

The fundamental stages involved in freeze drying process are: freezing, primary drying stage, related to stage in which the frozen water is removed for sublimation and secondary drying stage in which occurs the remotion of sublimated water. The performance of freeze drying process is strongly dependent of the adequate operational conditions being necessary extensive analysis of the effects in processing time and quality of the obtained product. In this work, the no pasteurized orange juice was lyophilized. Initial tests were realized with the equipment to obtain more knowledge from it, as well as to proceed its operation. As part of initial tests a drying curve was built using samples of no pasteurized orange juice. Still as initial tests, a complete 2^2 factorial design was executed.

A complete 2^4 factorial design was realized. The following variables were analyzed: thickness of the layer, freezing form, additive addition and size of particles. The effects of each variable for the studied process, as well as the interactions of variables for the determined operational range were carried out. A simple mathematical first order model was obtained and the factorial design associate to response surface analyses was used to optimize the process. It was observed that to obtain the better process performance in the considered studied range, lower thickness and small particles have to be used, because a larger interfacial area lead to a higher amount of water to be removed.

The optimization through surface response methodology, showed that the raw material should present the thickness value approximately in the range from 2,3 to 2,5 cm, be freezing in ultra-low temperature freezer, have small particles and the additive should not be added. The freeze dried product was submitted to following analyses: water activity, Infrared humidity, morphologic analysis through scanned electronic microscopy, sensorial analysis and color analysis to verify the product quality. It was possible to obtain a freeze dried product with 1,1% humidity tenor and with water activity of 0,244. Through the

sensorial analysis and color analysis, it was possible to verify a good proximity of the no pasteurized freeze dried orange juice with natural orange juice.

It was implemented a mathematical model propose for BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) for the studied process. It was evaluate the performance of this model through the comparison of prediction from the model with the experimental data. It was concluded that the model represents well the freeze drying process.

KEY WORDS: freeze drying, orange juice, optimization, surface response methodology, mathematics modeling.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE TABELAS.....	xxi
NOMENCLATURA.....	xxv
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
I.1 Introdução.....	1
I.2 Estrutura da dissertação.....	3
I.3 Objetivos.....	4
CAPÍTULO II: REVISÃO DA LITERATURA.....	5
II.1 Introdução.....	5
II.2 Processo de liofilização.....	5
II.2.1 Estágio de congelamento.....	9
II.2.2 Estágio de secagem primária.....	9
II.2.3 Estágio de secagem secundária.....	10
II.3 Equipamento.....	11
II.3.1 Liofilizador tipo Bandeja.....	11
II.4 Fatores que afetam a qualidade do produto durante a secagem.....	13

II.4.1 Perda de pigmentos naturais.....	14
II.4.2 Reações de escurecimento.....	14
II.4.3 Degradação oxidativa e perda de aroma.....	15
II.5 Liofilização do suco de frutas.....	16
II.6 Frutas cítricas.....	17
II.6.1 Anatomia e biologia de frutas cítricas.....	19
II.6.2 Composição química de frutas cítricas.....	21
II.6.2.1 Carboidratos.....	21
II.6.2.2 Polissacarídeos.....	21
II.6.2.3 Ácidos orgânicos.....	21
II.6.2.4 Constituintes nitrogenados.....	22
II.6.2.5 Lipídios.....	22
II.6.2.6 Carotenóides.....	22
II.6.2.7 Vitaminas.....	23
II.6.2.8 Elementos inorgânicos.....	23
II.6.2.9 Flavonóides.....	23
II.6.2.10 Limonóides.....	24
II.6.2.11 Constituintes aromáticos voláteis.....	24
II.7 Suco de laranja.....	25
II.8 Conclusões.....	28
CAPÍTULO III: MATERIAL E METODOLOGIA.....	31
III.1 Material.....	31
III.1.1 Suco de laranja.....	31
III.1.2 Liofilizador.....	31

III.2 Metodologia.....	33
III.2.1 Metodologia de congelamento.....	33
III.2.2 Análise da influência das variáveis principais e de interação.....	34
III.2.3 Desenvolvimento do modelo matemático simplificado.....	34
III.2.4 Metodologia de superfície de resposta.....	34
III.2.5 Planejamento fatorial completo 2^4	39
III.2.6 Curva de secagem a partir das condições ótimas.....	40
III.2.7 Implementação das condições ótimas de operação.....	40
III.2.7.1 Análises.....	41
III.2.7.1.1 Atividade de água.....	41
III.2.7.1.2 Análise do teor de umidade.....	42
III.2.7.1.3 Análise morfológica.....	43
III.2.7.1.4 Análise sensorial.....	46
III.2.7.1.5 Análise da cor.....	46
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
IV.1 Introdução.....	49
IV.2 Planejamento fatorial completo 2^4 e análise de superfícies de resposta.....	49
IV.3 Otimização através da metodologia de superfície de resposta.....	54
IV.4 Curva de secagem.....	58
IV.5 Análise de umidade por Infra-vermelho e análise de atividade de água.....	60
IV.6 Análise morfológica.....	61
IV.7 Análise sensorial e análise da cor.....	64
IV.8 Conclusões.....	65

CAPÍTULO V: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR BOSS (2004) E BOSS et al. (2004) PARA O SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO.....	67
V.1 Introdução.....	67
V.2 Modelo matemático da literatura.....	67
V.3 Modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).....	69
V.4 Validação do modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).....	77
V.5 Conclusão.....	78
 CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	 81
VI.1 Conclusões finais.....	81
VI.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	82
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 83
 APÊNDICE A: TESTES INICIAIS COM EQUIPAMENTO.....	 91
A.1 Introdução.....	91
A.2 Metodologia.....	91
A.2.1 Curva de Secagem.....	91
A.2.2 Planejamento fatorial completo 2 ²	92
A.2.3 Análise de umidade por Infra-vermelho, análise de atividade de água e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	93
A.3 Resultados e Discussões.....	93
A.3.1 Curva de Secagem.....	94

A.3.2 Planejamento experimental e análise de superfície de resposta.....	95
A.3.3 Análise de umidade por Infra-vermelho.....	99
A.3.4 Análise de atividade de água.....	100
A.3.5 Análise morfológica.....	101
A.4 Conclusões.....	104
 APÊNDICE B: PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO AQUALAB.....	 107
B.1 Princípio de funcionamento do Aqualab.....	107
 APÊNDICE C: PROCEDIMENTO PARA O ANALISADOR DE UMIDADE POR INFRA-VERMELHO IV 2000.....	 109
C.1 Procedimento para checar a calibração do Analisador de umidade por Infra- vermelho IV2000.....	109
C.2 Procedimento para realizar a calibração do Analisador de umidade por Infra- vermelho IV2000.....	109
C.3 Procedimento para realizar a determinação da umidade no Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000.....	110
 APÊNDICE D: ANÁLISE SENSORIAL.....	 112

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
Figura I.1: Diagrama de fases da água.....	1
 CAPÍTULO II: REVISÃO DA LITERATURA.....	5
Figura II.1: Análise do custo de energia para o processo de liofilização.....	8
Figura II.2: Etapas do processo de liofilização.....	8
Figura II.3: Liofilizador tipo Bandeja. Fonte: DALGLEISH, 1990.....	12
Figura II.4: Dois tipos de condensadores localizados dentro (a) ou fora (b) da câmara de secagem. Fonte: DALGLEISH, 1990.....	12
Figura II.5: Diagrama de um material na bandeja de um Liofilizador – a posição X indica a interface da sublimação (frente) entre a camada de secagem I e o material congelado II. Figura simétrica. Fonte: LIAPIS e BRUTINI, 1994.....	13
Figura II.6: Produção média total referente à safra 1980/81 e 1988/89– 38.623.700 toneladas (946,6 milhões de caixas). Fonte: FAO.....	18
Figura II.7: Produção total referente à safra 1998/99 - 53.644.100 toneladas (1,314 bilhão de caixas). Fonte: FAO.....	18
Figura II.8: Anatomia da célula do suco e localização na fruta. O suco é acumulado no vacúolo e ocupa a maioria do volume da célula madura. Fonte: KIMBALL, 1999.....	20
Figura II.9: Laranja e seus subprodutos. Fonte: ABECITRUS, [2004].....	25
 CAPÍTULO III: MATERIAL E METODOLOGIA.....	31

Figura III.1: Liofilizador utilizado nos experimentos.....	32
Figura III.2: Analisador modelo Aqualab 3TE DECAGON.....	41
Figura III.3: Analisador de umidade por Infravermelho.....	42
Figura III.4: Microscópio eletrônico de varredura modelo 440i da marca LEO.....	44
Figura III.5: Corte transversal do microscópio eletrônico de varredura.....	44
Figura III.6: Equipamento para realização do preparo das amostras (recobrimento metálico). Modelo SC 7620 Sputter Coater da marca POLARON.....	45
Figura III.7: Tubos coloridos de suco de laranja usados pela USDA para classificar a cor do suco de laranja.....	47
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
Figura IV.1: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da espessura (L) e forma de congelamento (F).....	54
Figura IV.2: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da espessura (L) e cominuição (C).....	55
Figura IV.3: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da espessura (L) e aditivo (A).....	56
Figura IV.4: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da forma de congelamento (F) e cominuição (C).....	57
Figura IV.5: Curva de secagem do suco de laranja após otimização.....	59
Figura IV.6: Curvas de secagem antes e após otimização.....	60
Figura IV.7: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita dupla-face.....	62

Figura IV.8: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de (a) 50x e (b) 200x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita de carbono.....	62
Figura IV.9: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido, seguindo a metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita dupla-face.	63
Figura IV.10: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de (a) 50x e (b) 200x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido, seguindo a metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita de carbono.....	63
Figura IV.11: Gráfico de pareto.....	64

CAPÍTULO V: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR BOSS (2004) E BOSS et al. (2004) PARA O SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO.....	67
--	-----------

Figura V.1: Comparação dos dados experimentais do suco de laranja não pasteurizado e os dados obtidos pelo modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).....	77
Figura V.2: Algoritmo simplificado de resolução do modelo matemático de BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).....	78

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
---	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
--	-----------

APÊNDICE A: TESTES INICIAIS COM EQUIPAMENTO.....	91
Figura A.1: Curva de secagem do suco de laranja.....	94
Figura A.2: Superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2	98
Figura A.3: Diagrama de contorno do planejamento fatorial completo 2^2	98
Figura A.4: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita dupla face.....	101
Figura A.5: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita de carbono.....	102
Figura A.6: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido, seguindo metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita de carbono.....	102
Figura A.7: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa e preparação do porta-amostra com fita dupla face.....	103
Figura A.8: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa e preparação do porta-amostra com fita de carbono.....	103
Figura A.9: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer de temperatura ultra-baixa, seguindo metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita de carbono.....	104
APÊNDICE B: PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO AQUALAB.....	107

APÊNDICE C: PROCEDIMENTOS PARA O ANALISADOR DE UMIDADE POR INFRA-VERMELHO IV2000.....	109
--	------------

APÊNDICE D: ANÁLISE SENSORIAL.....	112
---	------------

Figura D.1: Ficha utilizada na avaliação das amostras segundo modelo de ADQ (Análise Descritiva Quantitativa).....	112
---	-----

Figura D.2: Lista dos parâmetros analisados e suas definições.....	113
--	-----

Figura D.3: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 1.....	113
--	-----

Figura D.4: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 2.....	114
--	-----

Figura D.5: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 3.....	115
--	-----

Figura D.6: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 4.....	116
--	-----

Figura D.7: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 5.....	117
--	-----

Figura D.8: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 6.....	118
--	-----

Figura D.9: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 7.....	119
--	-----

Figura D.10: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 8.....	120
---	-----

Figura D.11: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 9.....	121
---	-----

Figura D.12: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 10.....	122
--	-----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO II: REVISÃO DA LITERATURA.....	5
Tabela II.1: Composição aproximada das laranjas* (Fonte: TRESSLER et al., 1939).....	27
CAPÍTULO III: MATERIAL E METODOLOGIA	31
Tabela III.1: Tabela ANOVA para o planejamento experimental com pontos centrais.....	37
Tabela III.2: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^4	40
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
Tabela IV.1: Matriz do planejamento fatorial completo (2^4) e resposta.....	50
Tabela IV.2: Efeito para quantidade de água removida obtido através de um planejamento fatorial completo 2^4	51
Tabela IV.3: Coeficientes de regressão para o modelo matemático obtido.....	52
Tabela IV.4: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo 2^4	53
Tabela IV.5: Umidade e atividade de água do suco de laranja não pasteurizado liofilizado.....	61
CAPÍTULO V: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR BOSS (2004) E BOSS et al. (2004) PARA O SUCO DE	

LARANJA NÃO PASTEURIZADO.....	67
Tabela V.1: Valores dos parâmetros de entrada utilizados no Programa Executável desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).....	76
 CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	 81
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 83
 APÊNDICE A: TESTES INICIAIS COM EQUIPAMENTO.....	 91
Tabela A.1: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^2	92
Tabela A.2: Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 e resposta.....	96
Tabela A.3: Efeito para quantidade de água removida obtido através de um planejamento fatorial completo 2^2	96
Tabela A.4: Coeficientes de regressão do modelo matemático obtido.....	97
Tabela A.5: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo 2^2	99
Tabela A.6: Umidade do suco de laranja liofilizado para as duas formas de congelamento.....	100
Tabela A.7: Atividade de água do suco de laranja liofilizado.....	100
 APÊNDICE B: PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO AQUALAB.....	 107
 APÊNDICE C: PROCEDIMENTOS PARA O ANALISADOR DE UMIDADE POR INFRA-VERMELHO IV2000.....	 109

APÊNDICE D: ANÁLISE SENSORIAL.....	112
------------------------------------	-----

NOMENCLATURA

Letras Latinas

a	Atividade
a_w	Atividade de água
A	Parâmetro do modelo
A_1	Parâmetro do modelo
B_1	Parâmetro do modelo
B_2	Parâmetro do modelo
cp_{le}	Capacidade calorífica específica efetiva na região de secagem [J/kg K]
Cp_{II}	Capacidade calorífica específica na região de congelamento [J/kg K]
cp_g	Capacidade calorífica específica à pressão constante [J/kg K]
C_{01}	Constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo de permeabilidade relativa D'Arcy
C_{sw}	Concentração limite de água [kg de água/kg de sólido]
C_1	Constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo da permeabilidade relativa de Knudsen
C_2	Constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase “bulk” dentro dos poros e da difusividade “bulk” do gás livre
$D_{w,in}$	Difusividade do gás livre numa mistura binária vapor d'água e gás inerte [kg.m/s ²]
$D_{w,in}^0$	$D_{w,in} P$
ERH	Umidade relativa na qual o alimento nem ganha nem perde umidade para a atmosfera

k	Condutividade térmica efetiva na região de secagem [kW/m.K]
k_{II}	Condutividade térmica na região de congelamento [kW/m.K]
k_d	Constante do mecanismo da taxa de dessecção
k_f	Condutividade térmica do filme [kW/m.K]
K_{in}	Difusividade de Knudsen do gás inerte ($K_{in} = C_1 (RT_1 / M_{in})^{0.5}$)
K_{mx}	Difusividade de Knudsen para a mistura binária do gás ($K_{mx} = y_w \cdot K_{in} + y_{in} \cdot K_w$)
K_w	Difusividade de Knudsen do vapor d' água ($K_w = C_1 (RT_1 / M_w)^{0.5}$)
k_1	Constante de difusividade “bulk” = $C_2 D_{w,m}^0 K_w / (C_2 D_{w,m}^0 + K_{mx} P)$
k_2	Constantes de difusividade “self” = $K_w K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P) + (C_{01} \mu_{mx})$
k_3	Constante de difusividade “bulk” = $C_2 D_{w,in}^0 K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$
k_4	Constante de difusividade “self” = $K_w K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P) + (C_{01} \mu_{mx})$
L	Espessura da camada
m	Número de variáveis distintas
M_{in}	Peso molecular do gás inerte
M_w	Peso molecular do vapor d' água
n	Número de experimentos executados no ponto central
n	Número total de observações
N	Número de coeficientes do modelo
N_{in}	Fluxo de massa do gás inerte
N_t	Fluxo de massa total (kg/m ² s)
N_w	Fluxo de massa do vapor d' água
p	Número de parâmetros do modelo
P	Pressão total na camada de secagem

p	Pressão de vapor da água no alimento
p_{in}	Pressão parcial do gás inerte
p_0	Pressão de vapor da água puro
p_w	Pressão parcial do vapor d'água
p_{w0}	Pressão parcial inicial do vapor d'água na câmara
P_0	Pressão na superfície da camada seca na câmara de secagem
q_I	Fluxo de calor a $x=0$
q_{II}	Fluxo de calor no fundo da bandeja
q_{III}	Fluxo de calor transferido entre o ambiente da câmara de secagem e a lateral vertical da bandeja
R	Constante universal dos gases
S^2_{efeito}	Variância dos efeitos
S^2_{exp}	Desvio padrão dos experimentos no ponto central
t	Tempo [s]
t_1	Parâmetro do modelo
T_I	Temperatura na região de secagem [K]
T_{II}	Temperatura na região de congelamento [K]
T_{LP}	Temperatura inferior da placa
T_x	Temperaturas na interface
T^0	Temperatura exemplo no tempo $t=0$
V	Velocidade na interface
x	Coordenada espacial
X	Posição na interface congelada
$\bar{y}$	Média global

$\hat{y}_i$	Valor previsto do modelo
y_i	Valor observado
$\bar{y}_i$	Média das respostas observadas no nível i
$(\hat{y}_i - \bar{y})$	Afastamento da previsão do modelo para o ponto questão, $\hat{y}_i$, em relação a média
$(y_i - \hat{y}_i)$	Diferença entre o valor observado e o valor Previsto
$(\hat{y}_i - \bar{y}_i)$	Medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas
$\bar{Y}$	Média dos resultados dos experimentos
Y_0	Parâmetro do modelo
Y_i	Resultado do experimento i

Letras Gregas

α	Alfa
α_{II}	Difusividade térmica na região de congelamento [m^2/s]
α_{le}	Difusividade térmica efetiva na região de secagem [m^2/s]
β	Beta
ϵ	Fração de vazio
ΔH_v	Calor de vaporização da água [J/kg]
γ	Gama

μ_{mx}	Viscosidade da mistura do gás [kg/m ³]
ρ_f	Densidade na região de secagem [kg/m ³]
ρ_{le}	Densidade efetiva na região de secagem [kg/m ³]
ρ_{ll}	Densidade na região de congelamento [kg/m ³]
σ	Constante de Stefan-Boltzman

Sobrescritos

n	Número de variáveis independentes estudadas
---	---

Subscritos

calc	Calculada
e	Valor efetivo
f	Filme
EP	Erro puro
FA	Falta de ajuste
in	Inerte
LP	Inferior da placa
mx	Mistura
P	Número de parâmetros do modelo
r	Resíduos
R	Regressão
tab	Tabelada

w	Vapor d'água
I	Região de secagem
II	Região congelada

Abreviaturas

A	Aditivo
ADQ	Análise Descritiva Quantitativa
AR	Quantidade de água removida
C	Cominuição
Ca	Cálcio
Cl	Cloro
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EP	Erro Puro
F	Forma de congelamento
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
Fe	Ferro
GL	Graus de Liberdade
K	Potássio
L	Espessura
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mg	Magnésio
MQ	Média Quadrática
Na	Sódio

P	Fósforo
r	Resíduos
R	Regressão
SQ	Soma Quadrática
T	Total
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 Introdução

Liofilização é um processo de secagem onde o solvente, água ou solvente aquoso, é removido da solução congelada por sublimação e, em pequena proporção, pela dessorção do solvente adsorvido.

Neste processo, a água passa direto da fase sólida para fase vapor. Para que isto ocorra é necessário que a zona de temperatura de sublimação seja abaixo do ponto triplo (num gráfico de pressão versus temperatura, o ponto onde há coexistência das três fases - sólida, líquida e vapor, Figura I.1). O ponto triplo da água acontece a 639,95 Pa e 273,15 K. A água ou solução aquosa existente no produto que se pretende sublimar deve estar na fase sólida; a maioria dos liofilizadores trabalham com dez graus Celsius negativos ou a uma pressão absoluta de aproximadamente 266,65 Pa (BOSS, 2004).

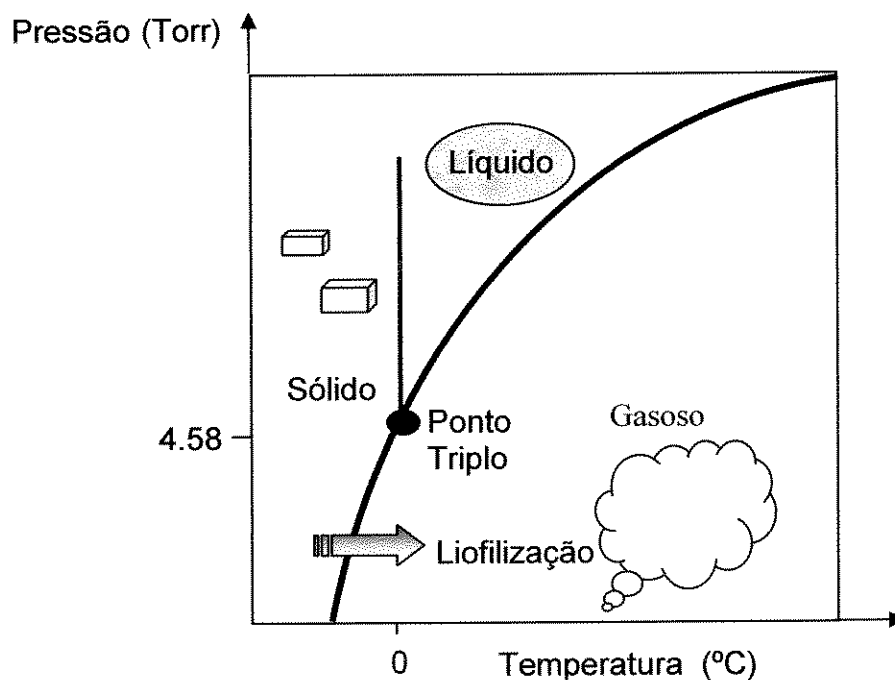


Figura I.1: Diagrama de fases da água.

A liofilização ocorre a baixa temperatura e há uma rápida transição de material hidratado para desidratado. Esta rápida transição minimiza várias reações de degradação que ocorrem durante a secagem como a reação de Maillard, desnaturação de proteínas e reações enzimáticas (LIAPIS et al., 1985). As baixas temperaturas envolvidas ajudam a minimizar estas reações e reduzir taxas de transporte em que se perde o sabor e o aroma da espécie por volatilidade.

Os produtos alimentícios obtidos por liofilização possuem melhor qualidade em relação àqueles obtidos por outros métodos de secagem convencionais. Segundo WOLF e GILBERT (1990), este processo garante uma excelente preservação das características originais do produto. Um fator proeminente é a estrutura rígida da substância obtida pelo congelamento. A rigidez da estrutura previne o colapso da matriz sólida. O resultado é uma estrutura porosa que facilita a reidratação da substância.

O processo de liofilização é caro, possui uma taxa lenta de secagem, e a utilização de energia para a sublimação e para a remoção da água (vapor d'água) da câmara constitui o fator de maior custo. Devido a isto muitos trabalhos têm enfoque nas taxas de secagem, no sentido de estabelecer mudanças nos vários parâmetros do processo.

As características e as propriedades físicas do material, o mecanismo de secagem e as condições operacionais determinam quais fatores devem ser controlados (ELIA e BARESSI, 1998).

O emprego da liofilização está crescendo, principalmente nas indústrias farmacêuticas, biotecnológicas, de alimentos e indústrias de processamento químico. Dentre alguns tipos de materiais processados por liofilização estão (ADAMS, 1991):

- enzimas, hormônios, vitaminas, proteínas do sangue, antibióticos, etc;
- osso ou outros tecidos do corpo para uso médico ou cirúrgico;
- gêneros alimentícios, onde propriedades organolépticas são importantes: café, suco de frutas, etc;
- bioprodutos usados industrialmente.

Neste trabalho foi estudada a liofilização de suco de laranja não pasteurizado. A escolha da matéria-prima está relacionada à abundância desta fruta no Brasil, bem como o baixo custo da mesma. Atualmente, existe uma carência de dados operacionais para este

processo de secagem. O desempenho do processo de liofilização é fortemente dependente da escolha adequada das condições operacionais e, portanto existe a necessidade de uma extensiva análise de seus efeitos no tempo de processamento e na qualidade do produto obtido.

1.2 Estrutura da dissertação

No Capítulo I da dissertação encontram-se alguns conceitos e aspectos gerais em relação ao processo de liofilização e também os objetivos deste trabalho. A revisão da literatura encontra-se no Capítulo II. Estão descritos no Capítulo III o material e a metodologia empregados na dissertação.

No Apêndice A da dissertação estão descritos os testes iniciais realizados com o equipamento. Como parte dos experimentos iniciais, construiu-se uma curva de secagem para o suco de laranja não pasteurizado. A partir desta executou-se um planejamento fatorial completo 2^2 . Verificou-se a influência das variáveis e suas interações, obteve-se um modelo matemático e fez-se a otimização através do uso da ferramenta planejamento fatorial associado à análise de superfície de resposta. Após a secagem, o produto desidratado a partir das condições ótimas, foi submetido às análises de atividade da água, teor de umidade e análise morfológica.

No Capítulo IV da dissertação encontra-se o planejamento fatorial completo 2^4 executado. Após a etapa dos testes iniciais, utilizou-se um novo planejamento fatorial completo. O planejamento fatorial consistiu de 2^4 ensaios mais três ensaios no ponto central. A partir deste analisou-se a influência das variáveis, bem como de suas interações, obteve-se um modelo matemático para o processo em estudo. Além disso, foi realizada a otimização através do uso da metodologia de superfície de resposta e a implementação das condições ótimas para o processo. Para verificar a qualidade do produto liofilizado a partir das condições ótimas, as seguintes análises foram feitas: análises de atividade da água, teor de umidade, análise morfológica, análise sensorial e análise de cor.

No capítulo V é apresentada a validação do modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) a partir do modelo proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997).

As conclusões e as sugestões de trabalhos futuros encontram-se no Capítulo VI.

No Apêndice B encontra-se descrito o princípio de funcionamento do equipamento utilizado para medir a atividade de água das amostras.

No Apêndice C encontram-se descritos os procedimentos para checar a calibração, para realizar a calibração e para realizar a determinação da umidade no Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000.

As fichas referentes à análise sensorial encontram-se no Apêndice D da dissertação.

1.3 Objetivos

Os objetivos deste trabalho estão listados a seguir:

- determinar as condições de operação para o processo de liofilização de suco de laranja devido à escassez de dados na literatura e em processos industriais;
- analisar a influência das variáveis principais e de interação entre as mesmas para adquirir maior conhecimento do processo, utilizando-se suco de laranja;
- obtenção de um modelo matemático simples e de fácil aplicação para o processo citado;
- otimização do processo de liofilização de suco de laranja através do uso da metodologia de superfície de resposta, reduzindo o custo do processo e maximizando a produção / qualidade do produto;
- implementar as condições ótimas para o processo de liofilização de suco de laranja, conforme resultados da etapa anterior;
- implementação do modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004), analisando a aplicabilidade do mesmo para o presente processo e executando as alterações necessárias.

CAPÍTULO II: REVISÃO DA LITERATURA

II.1 Introdução

Neste capítulo será descrito o processo de liofilização, bem como os estágios envolvidos neste processo. Será comentado sobre alguns fatores que afetam a qualidade do produto durante a secagem. Uma breve descrição sobre liofilização de suco de frutas também se encontra neste capítulo. Além destes itens, serão abordados alguns aspectos gerais sobre frutas cítricas e sobre a matéria-prima a ser utilizada no desenvolvimento do trabalho.

II.2 Processo de liofilização

A liofilização consiste em um processo de secagem do material através da sublimação da parte congelada a baixas temperaturas e sob vácuo.

Liofilização é basicamente um processo de transferência de calor e de massa simultâneo, no qual o calor é fornecido para o produto congelado e o vapor d'água é removido continuamente. O processo é geralmente conduzido a vácuo, portanto o produto mantém-se congelado até a remoção da água. Na liofilização de alimentos, o projeto ótimo de um sistema deveria ser baseado numa alta taxa de secagem sem danificar a qualidade do produto por aquecimento (SARAVACOS, 1965). Segundo KING e CLARK (1968), liofilização de alimentos tem tido aplicação limitada porque as taxas de secagem obtidas são lentas e o equipamento requerido é muito caro. A taxa de secagem é lenta devido à limitação das forças motrizes para transferência de massa e de calor e porque a resistência à transferência de calor e de massa é alta. Segundo GEORGE e DATTA (2002), a força motriz da pressão de vapor é muito baixa comparada com processos convencionais de secagem. Isto torna o tempo de secagem mais longo resultando em um custo relativamente alto.

A principal vantagem do processo de liofilização é a obtenção do produto de alta qualidade, devido à baixa indução de degradação térmica, à retenção de materiais voláteis

responsáveis pelo aroma e pelo sabor e à estrutura rígida do material secado (LIAPIS e LITCHFIELD, 1979). Além disso, outras vantagens deste processo são:

- baixo conteúdo de água do produto seco, nível próximo a zero (quanto menor o conteúdo de água mais estável o produto). Segundo LIAPIS e LITCHFIELD (1982), devido à presença de reduzida quantidade de água, não há meio para proliferação de microorganismos;
- não necessidade de manuseamento do produto em local refrigerado;
- redução do peso e volume do produto, o que facilita a estocagem e o transporte. Segundo RAHMAN et al. (1970a, b apud KING, 1976, p.612), alimentos liofilizados comprimidos são atrativos do ponto de vista de minimizar espaços de estocagem e transporte. Reduções volumétricas variando no fator de 3-16 têm sido encontradas para carnes, frutas e vegetais.
- aumento da vida de prateleira do produto, ou seja, aumento da vida útil do produto, pela baixa atividade de água do mesmo;

A água é uma substância notável encontrada na natureza e é muito importante do ponto de vista da sua relação com alimentos. Não somente contribui na textura ou estrutura de um gênero alimentício, mas sua interação com os componentes químicos determina a estabilidade de estocagem relativa do alimento (LABUZA, 1971; ROCKLAND, 1969 apud LABUZA, 1975, p.155). A atividade de água, como uma medida do meio molecular aquoso que cerca as espécies reativas, tem sido reconhecida como uma propriedade termodinâmica de alimentos e outros produtos por muitos anos (LABUZA, 1968; ROCKLAND e NISHI, 1980).

A atividade de água é definida por:

$$a_w = a = \frac{p}{p_0} = \frac{\%ERH}{100} \quad (\text{II.1})$$

onde: a = atividade, a_w = atividade de água, p = pressão de vapor da água no alimento, p_0 = pressão de vapor da água pura, %ERH = umidade relativa na qual o alimento nem ganha nem perde umidade para a atmosfera (LABUZA, 1975).

O conceito de atividade de água é importante na determinação da qualidade e segurança do produto, pois prediz a segurança e estabilidade em relação ao crescimento microbiano, taxas de reações químicas e bioquímicas, e propriedades físicas. Este parâmetro influencia a cor, odor, aroma, textura e vida de prateleira de muitos produtos. Em outras palavras, a atividade de água (a_w) em alimentos fluidos e em produtos naturais estima a disponibilidade da mesma para ser utilizada por microorganismos e em reações de degradação. Sua importância está relacionada à melhor conservação, pois quanto maior seu valor, maior a velocidade de deterioração.

Microorganismos não crescem nos alimentos desidratados quando a faixa da atividade de água é menor ou igual a 0,6 - 0,7, mas outras reações tais como enzimáticas e não-enzimáticas (exemplo: oxidação de lipídio, escurecimento não enzimático, etc.), que causam mudança na cor, aroma e estabilidade, podem ocorrer durante o processamento e estocagem. Através do parâmetro atividade de água, é possível prever a vida de prateleira do produto (JAYARAMAN e DAS GUPTA, 1995).

Um sistema de liofilização é constituído basicamente de uma câmara de secagem ou de vácuo, condensador, sistema de vácuo e alguns sistemas complementares tais como: válvulas de vácuo ("manifold") e sistema de refrigeração (ALCAIDE et al., 1978).

O processo de liofilização consiste de quatro principais operações: congelamento, vácuo, sublimação e condensação. Cada uma destas operações divide o consumo total de energia como mostrado na Figura II.1. Nota-se que, enquanto a sublimação toma quase a metade da energia total do processo, o congelamento não possui um consumo de energia elevado. As porções de vácuo e condensação são praticamente iguais. Qualquer novo melhoramento para a liofilização a vácuo a fim de reduzir custos de energia deveria ser direcionado para os seguintes objetivos: (a) melhorar a taxa de transferência de calor a fim de ajudar a sublimação; (b) reduzir o tempo de secagem, a fim de reduzir o vácuo; (c) reduzir o uso de condensadores (RATTI, 2001).

Os estágios fundamentais envolvidos no processo de liofilização são: estágio de congelamento, estágio de secagem primária e estágio de secagem secundária. A Figura II.2 apresenta, esquematicamente, o processo de liofilização. No estágio primário de secagem, teoricamente, a água congelada é removida por sublimação, e assim que o gelo sublima,

formam-se poros no interior do produto que está sendo secado. No estágio secundário de secagem há a remoção da umidade sublimada do produto requerido.

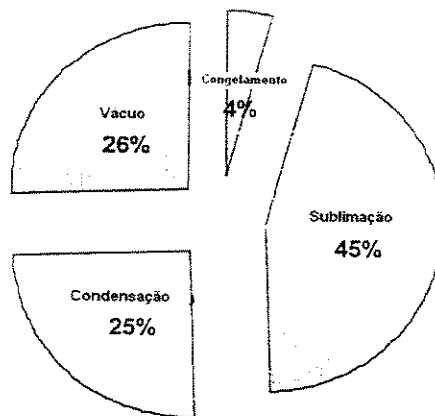


Figura II.1: Análise do custo de energia para o processo de liofilização.

Fonte: RATTI, 2001.

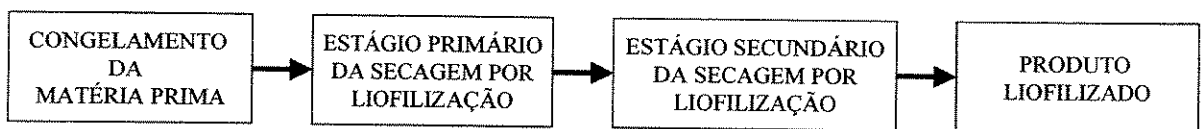


Figura II.2: Etapas do processo de liofilização.

A cinética da liofilização é determinada pelo transporte interno de calor do material secado e umidade sublimada na forma de vapor e pelo transporte de vapor na superfície do material.

O processo de liofilização é multivariável, sendo necessária a análise do impacto das variáveis operacionais no desempenho do processo, assim como o efeito das interações entre as variáveis.

Os três estágios fundamentais do processo de liofilização serão descritos detalhadamente a seguir.

II.2.1 Estágio de congelamento

A etapa de congelamento é o primeiro passo no processo de liofilização. O desempenho global do processo de liofilização depende significativamente deste estágio (LIAPIS et al., 1996).

A forma dos poros, a distribuição do tamanho dos poros, e a conectividade da rede de poros da camada seca formada pela sublimação da água congelada durante o estágio primário de secagem dependem do tamanho e homogeneidade dos cristais de gelo que foram formados durante o estágio de congelamento.

A diferença entre os métodos de congelamento utilizados é a velocidade em que ocorre o congelamento, o modo como o resfriamento é produzido e a energia é transferida para o produto a ser congelado. Geralmente, a etapa de congelamento é realizada em uma corrente de ar de resfriamento ou condução.

A escolha entre congelamento rápido e congelamento lento é feita de acordo com as características do produto. Normalmente, quanto mais rápida a taxa de congelamento e mais homogêneo o congelamento, maior será a taxa de secagem e melhor será a qualidade final (ELIA e BARESSI, 1998).

O produto de interesse deve ser congelado de modo que os cristais de gelo sejam contínuos e altamente conectados e sua forma e tamanho sejam tais que os poros da matriz tenham uma distribuição de tamanho de poros, forma dos poros, e conectividade da rede de poros apropriados para maximizar as taxas de transferência de massa e de calor.

II.2.2 Estágio de secagem primária

Na secagem primária ocorre sublimação da água congelada, e assim que a substância aquosa sublima, se forma uma estrutura porosa no material. Durante o estágio de secagem primário, alguma umidade na camada de secagem pode desorver. O processo de desorção na camada de secagem pode afetar a quantidade de calor que chega na interface de sublimação, e conseqüentemente, afetar a velocidade de sublimação na interface. O vapor d'água produzido pela sublimação da água congelada e pela desorção da umidade é

transportado por difusão e convecção através dos poros da estrutura porosa da camada de secagem (LIAPIS et al., 1996).

O objetivo da secagem primária é encontrar as condições de operação que maximizem a duração deste período, ou seja, a maximização da quantidade de água removida. A forma dos poros e a temperatura em todos os pontos não podem ser medidas durante o estágio primário. Além disso, é extremamente difícil medir, com exatidão, a distribuição de temperatura no espaço multidimensional na camada seca do produto. No entanto, modelos teóricos dinâmicos avançados podem fornecer informações quantitativas sobre o comportamento dinâmico dos parâmetros e variáveis que determinam a estrutura e estabilidade química das camadas seca e congelada do produto e a duração da taxa de secagem primária (BOSS, 2004).

Quando ocorre derretimento em algum ponto na camada congelada, o solvente naquele ponto não pode ser removido por sublimação. Logo, haverá deficiência na secagem do material e o solvente não poderá ser removido por sublimação, resultando na redução da estabilidade estrutural.

O valor máximo da temperatura na camada congelada durante o estágio de secagem primária deve ser tal que não ocorra derretimento do mesmo, perda de propriedades e estabilidade estrutural.

II.2.3 Estágio de secagem secundária

No estágio de secagem secundário ocorre, teoricamente, a remoção do vapor d'água sublimado durante o estágio primário.

Durante o estágio de secagem secundário, o solvente é removido da câmara e uma pequena quantidade de água adsorvida pode ser removida por dessorção (BOSS et al., 2004).

Consideram-se como características críticas do processo, durante a secagem secundária, os valores das temperaturas e da umidade no espaço multidimensional ocupado pelo produto e a duração do estágio secundário.

Os objetivos no estágio de secagem secundária são encontrar as condições de operação do liofilizador que minimizam a duração deste estágio sem perdas da estabilidade estrutural e química do produto durante a secagem, e que estabeleçam no final deste estágio um perfil de concentração desejável da água residual.

Neste estágio, podem ocorrer fenômenos tais como: colapso, derretimento ou dissolução da matriz sólida, que influenciarão a estabilidade estrutural do produto. As estabilidades estruturais e químicas são funções da temperatura e concentração de umidade.

A seguir será apresentada uma breve descrição sobre o equipamento utilizado em um processo de liofilização.

II.3 Equipamento

Há três partes principais do consumo de energia no processo de liofilização, sendo que elas estão relacionadas ao congelamento do produto, ao fornecimento controlado do calor para o material e à remoção do vapor d'água liberado durante a sublimação e dessorção na câmara do liofilizador. A seção que consome maior quantidade de energia é aquela referente à remoção do vapor d'água.

O liofilizador que será utilizado no desenvolvimento deste projeto será um Liofilizador tipo Bandeja, em batelada, sendo que o condensador localiza-se dentro da câmara de secagem.

No próximo item será feita uma breve descrição sobre liofilizador tipo Bandeja.

II.3.1 Liofilizador tipo Bandeja

O liofilizador de bandeja (Figura II.3) é o mais utilizado. Existem dois tipos principais, que diferem de acordo com o condensador utilizado. Os condensadores podem ser colocados dentro da câmara (Figura II.4.a), ou o condensador localiza-se numa câmara separada conectada por tubos (Figura II.4.b). Este tipo de equipamento proporciona dificuldades em trabalhar com produtos farmacêuticos, como ampicilina, devido à

dificuldade em manter o produto estéril. Porém possui a vantagem de ser mais econômico no que diz respeito à energia (DALGLEISH, 1990).

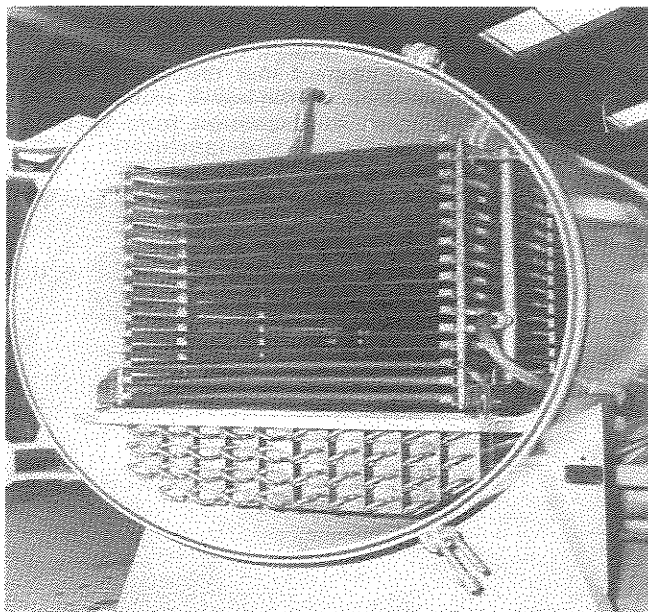


Figura II.3: Liofilizador tipo Bandeja.

Fonte: DALGLEISH, 1990.

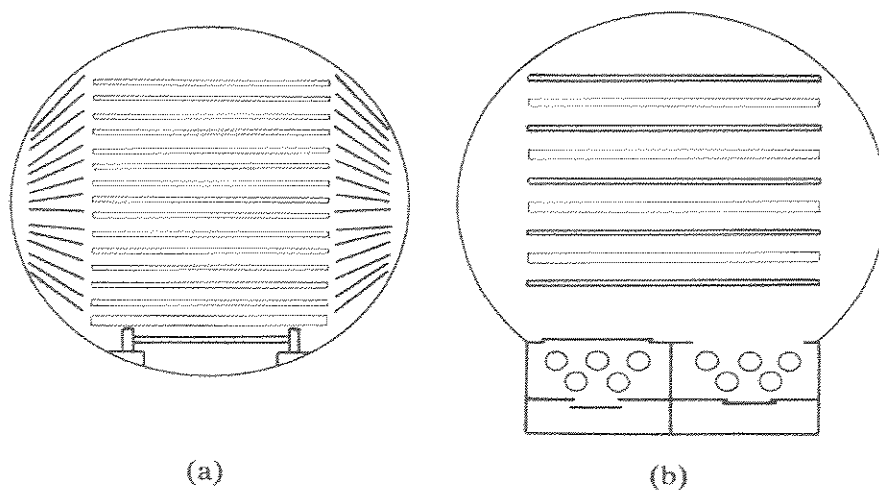


Figura II.4: Dois tipos de condensadores localizados dentro (a) ou fora (b) da câmara de secagem.

Fonte: DALGLEISH, 1990.

A Figura II.5, mostra um diagrama de um material na bandeja de um liofilizador. O calor q_I pode ser suprido à superfície por condução, convecção ou radiação. q_{II} é conduzido pelo fundo da bandeja aquecendo a placa, o material congelado e chegando à interface de sublimação. A magnitude do calor q_{III} nos lados verticais da bandeja é muito inferior quando comparado com q_I e q_{II} , e por isso pode ser negligenciado. O calor q_{III} representa a quantidade de calor transferido entre o ambiente da câmara de secagem e a lateral vertical da bandeja. Os termos N_w e N_t representam o fluxo de massa de vapor d'água e o fluxo de massa total, respectivamente, na camada de secagem. O fluxo total de massa é igual ao somatório dos fluxos de massa do vapor d'água e do gás inerte, $N_t = N_w + N_{in}$, onde N_{in} é o fluxo de massa do gás inerte.

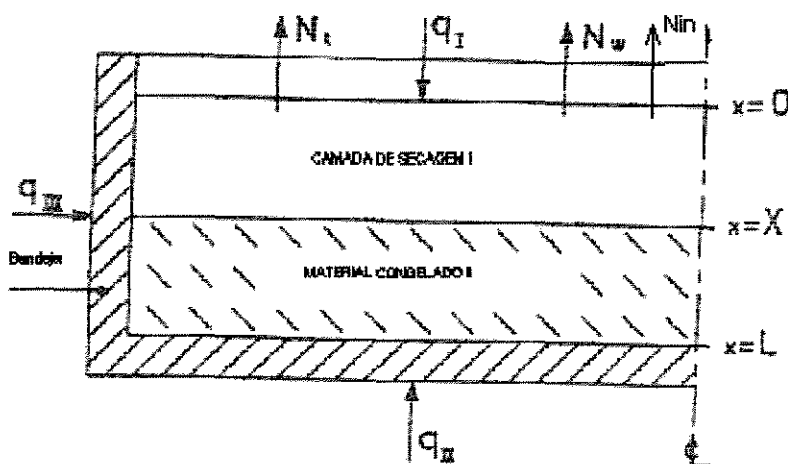


Figura II.5: Diagrama de um material na bandeja de um Liofilizador – a posição X indica a interface da sublimação (frente) entre a camada de secagem I e o material congelado II. Figura simétrica.

Fonte: LIAPIS e BRUTTINI, 1994.

II.4 Fatores que afetam a qualidade do produto durante a secagem

Muitos produtos alimentícios com valor nutricional, tais como sucos de frutas, leite, ovos e vegetais são desidratados na indústria de alimentos. Durante a desidratação, o produto geralmente está a uma temperatura acima da ambiente e abaixo da temperatura de

esterilização. O calor adicionado e o tempo de exposição do produto a altas temperaturas afetam a qualidade nutricional dos produtos alimentícios (SOKHANSANJ e JAYAS, 1995).

Os fatores que afetam a qualidade do alimento durante a secagem são divididos em químico, físico e nutricional. Dentre os fatores químicos podem-se citar a reação de escurecimento, a oxidação de lipídio e a perda de cor. Fatores como reidratação, solubilidade, textura e perda de aroma constituem os fatores físicos. Já os fatores nutricionais que influenciam a qualidade do alimento durante a secagem são perda de vitamina, perda de proteína e sobrevivência microbiana.

A seguir estão descritos alguns dos fatores que afetam a qualidade do produto durante a secagem.

II.4.1 Perda de pigmentos naturais

A cor é uma importante qualidade atribuída ao alimento para a maioria dos consumidores. Segundo EAGERMAN (1978), a cor dos alimentos é importante para sua aceitabilidade.

Dentre os compostos coloridos naturais, carotenóides e clorofila são amplamente distribuídos em frutas e vegetais. A preservação destes pigmentos durante a desidratação é importante para tornar frutas e vegetais atrativos e aceitáveis.

Carotenóides são susceptíveis a mudanças oxidativas durante a desidratação devido ao alto grau de insaturação na sua estrutura química. Os maiores carotenóides encontrados em alimentos são carotenos e oxicarotenóides (JAYARAMAN e DAS GUPTA, 1995).

II.4.2 Reações de escurecimento

Um obstáculo sempre encontrado na desidratação e no longo tempo de estocagem de frutas e vegetais é a descoloração devido ao escurecimento. Nos alimentos podem

ocorrer dois tipos de reações de escurecimento: enzimático e não enzimático (JAYARAMAN e DAS GUPTA, 1995).

Reações de escurecimento não-enzimático, ou reações de Maillard são reações deteriorativas que envolvem o grupo carbonil de açúcar reduzido e o grupo amino de um ácido ou proteína amino conhecidos. Os produtos da reação são substâncias escuras, poliméricas e insolúveis, conhecidos como pigmentos melanoidinas (KING, 1971). As reações básicas que levam ao escurecimento são bem documentadas na literatura. Estas reações são consideradas prejudiciais na maioria das vezes, prejudiciais devido à formação de cor e sabor não desejáveis e também devido à perda de valor nutritivo através de reações envolvendo grupo alfa-amino de misturas de lisina e outros grupos de proteínas (JAYARAMAN e DAS GUPTA, 1995).

Reações enzimáticas podem causar degradação do alimento através do escurecimento enzimático oxidativo do corte de frutas, clivagem de moléculas de amido com a produção de açúcares simples, hidrólise de pectina e de lipídio. Quanto maior o conteúdo de água presente no alimento seco, mais rápida será a degradação da atividade enzimática (KING, 1971).

II.4.3 Degradação oxidativa e perda de aroma

A aceitabilidade de frutas e vegetais é altamente dependente de seu aroma. A retenção do aroma é muito importante em produtos no qual os constituintes principais do aroma são óleos voláteis (JAYARAMAN e DAS GUPTA, 1995).

Durante as operações de pré-secagem, secagem e estocagem, os constituintes naturais do aroma podem sofrer muitas variações. Temperaturas elevadas, retardamento no processamento, exposição à luz, e certos produtos químicos são algumas condições geralmente responsáveis para a destruição de aromas naturais.

II.5 Liofilização do suco de frutas

O avanço na tecnologia de processamento de frutas está relacionado à alta qualidade requerida pelo mercado consumidor direcionado ao suco de fruta concentrado, polpa de suco, suco de fruta em pó, entre outros. O processo de liofilização do suco de fruta é inovador neste campo. Este processo permite processar materiais em baixas temperaturas sem afetar o calor sensível das células, vitaminas e proteínas e assim reter o frescor, a estrutura da célula e o valor nutricional da fruta (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION, [2003]).

O método convencional do processamento do suco de fruta em pó por “spray drying” implica em desidratação dos sucos de fruta, apresentando problemas devido à sua susceptibilidade elevada à degradação térmica resultando em caramelização, escurecimento, perda do sabor e nutrientes. Já o processo de liofilização remove a água dos materiais sem proporcionar o calor que danifica o valor nutricional do produto, bem como o aroma do mesmo (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION, [2003]). Uma vez que o suco é liofilizado, a estrutura e a composição dos componentes essenciais são preservadas. Portanto ocorre retenção de quase todos os nutrientes, do aroma natural da fruta, do sabor e da cor.

O desenvolvimento da tecnologia da liofilização é capaz de fornecer um produto de excelente qualidade e com volume reduzido que proporciona facilidade no transporte e na estocagem.

Ao se comparar o suco de laranja liofilizado com o suco original observa-se que não há perda de açúcares redutores e possui uma razão normal de glicose / frutose (KRAMER et al., 1988). Aminoácidos como asparagina, metonina, lisina e arginina não são afetados pelo processo de liofilização (KRAMER et al., 1988).

De acordo com SILVA (2005), o conteúdo de ácido ascórbico determinado por cromatografia gasosa no suco de laranja após liofilização foi de 57,5 mg /100 ml, sendo que o valor de referência para o suco de laranja é de 60,0 mg/100 g (U.S Department of Agriculture, 2001 apud SILVA, 2005).

A liofilização de alimentos líquidos pode exibir um alto grau de retenção de voláteis “flavour” e de substâncias aromáticas, apesar de alguns materiais apresentarem baixa retenção (ETZEL e KING, 1980).

II.6 Frutas cítricas

A origem e a história das frutas cítricas não é completamente conhecida. Acredita-se que várias espécies do gênero *Citrus* são nativas de regiões subtropicais e tropicais da Ásia e Arquipélago Malay (RAMANA et al., 1981).

Dentre as frutas classificadas como cítricas podemos citar: laranja, limão, abacaxi, morango, acerola e uva. Acredita-se que a laranja tenha se desenvolvido no leste da China.

A produção de frutas cítricas no mundo aumentou gradualmente durante o século XX (RAMANA et al., 1981).

O crescimento da indústria cítrica é devido, principalmente, ao rápido desenvolvimento na ciência de horticultura, tecnologia de processamento, utilização proveitosa de bioprodutos e melhora de condições econômicas no consumo dos países do mundo (RAMANA et al., 1981).

A indústria brasileira de cítricos voltada para a exportação, nasceu em 1963, quando exportou mais de cinco mil toneladas de suco, arrecadando pouco mais de dois milhões de dólares (ABECITRUS, [2004]).

O Brasil tornou-se na década de oitenta e continua a ser até hoje o maior produtor mundial de laranja. A maior parte da produção brasileira de laranja destina-se à indústria do suco, concentrada no estado de São Paulo, responsável por 70% das laranjas (volume que supera 400 milhões de caixas) e 98% do suco que o Brasil produz (ABECITRUS, [2004]). Os gráficos a seguir, Figuras II.6 e II.7, se referem aos principais produtores de laranja do mundo.

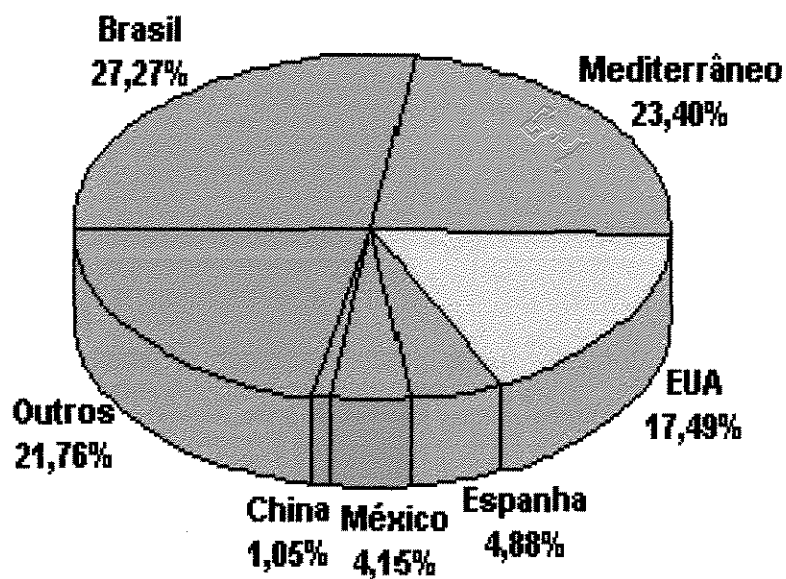


Figura II.6: Produção média total referente à safra 1980/81 e 1988/89– 38.623.700 toneladas (946,6 milhões de caixas).

Fonte: FAO.

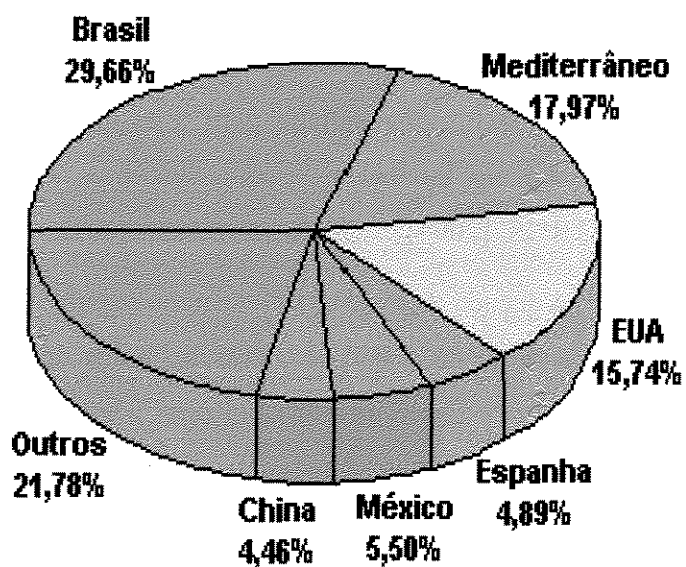


Figura II.7: Produção total referente à safra 1998/99 - 53.644.100 toneladas (1,314 bilhão de caixas).

Fonte: FAO.

II.6.1 Anatomia e biologia de frutas cítricas

Frutas cítricas são compostas de uma camada externa de flavedo que contém a cor externa da fruta e bolsas de óleo sesquiterpeno que protegem a fruta de insetos e microorganismos (KIMBALL, 1999). O flavedo é constituído de cromoplastos que dão as cores verdes, amarelas ou laranja à fruta, e numerosos sacos de óleo com óleos aromáticos essenciais (RANGANA et al., 1983a). O albedo é composto de camadas esponjosas de células parenquimáticas ricas em glicosídeos (flavononas), componentes amargos, pectina e enzimas pectinas, e está localizado sob o flavedo.

Ainda sob o flavedo estão localizadas as seções da fruta, divididas pela membrana. Cada seção é constituída de várias vesículas que são alongadas e estão unidas no miolo ou centro da fruta. Dentro das vesículas estão a maioria das células do suco (Figura II.8). Estas células do suco são também alongadas e estão unidas no miolo ou no centro da fruta e consistem de extensos vacúolos nos quais o suco está contido. Os núcleos destas células e as outras organelas estão localizados na membrana do vacúolo expandido do suco. O suco no vacúolo é claro, destituído de material escuro. À medida que a fruta amadurece, os carboidratos e a água da seiva direcionam-se da árvore para o vacúolo do suco. A mitocôndria na membrana da célula do suco está ativa durante a maturação, produzindo, no ciclo de Krebs, ácido cítrico que também acumula no vacúolo do suco. Este acúmulo e subsequente diluição com água e acúmulo de carboidratos resultam na mudança da acidez de vários sucos durante a maturação. Geralmente, o ácido alcança elevadas concentrações no início do amadurecimento da fruta e diminui a concentração com o crescimento da fruta ou diminuição do ácido cítrico ou ambos através da demanda metabólica na época quente. A combinação da água, carboidratos, ácidos orgânicos, texturas suculentas, opacidade, pigmentos carotenóides e antocianina, óleos sesquiterpenos, e componentes de aroma produzem o aroma, a cor e a textura que se associa com frutas cítricas e seus produtos (KIMBALL, 1999).

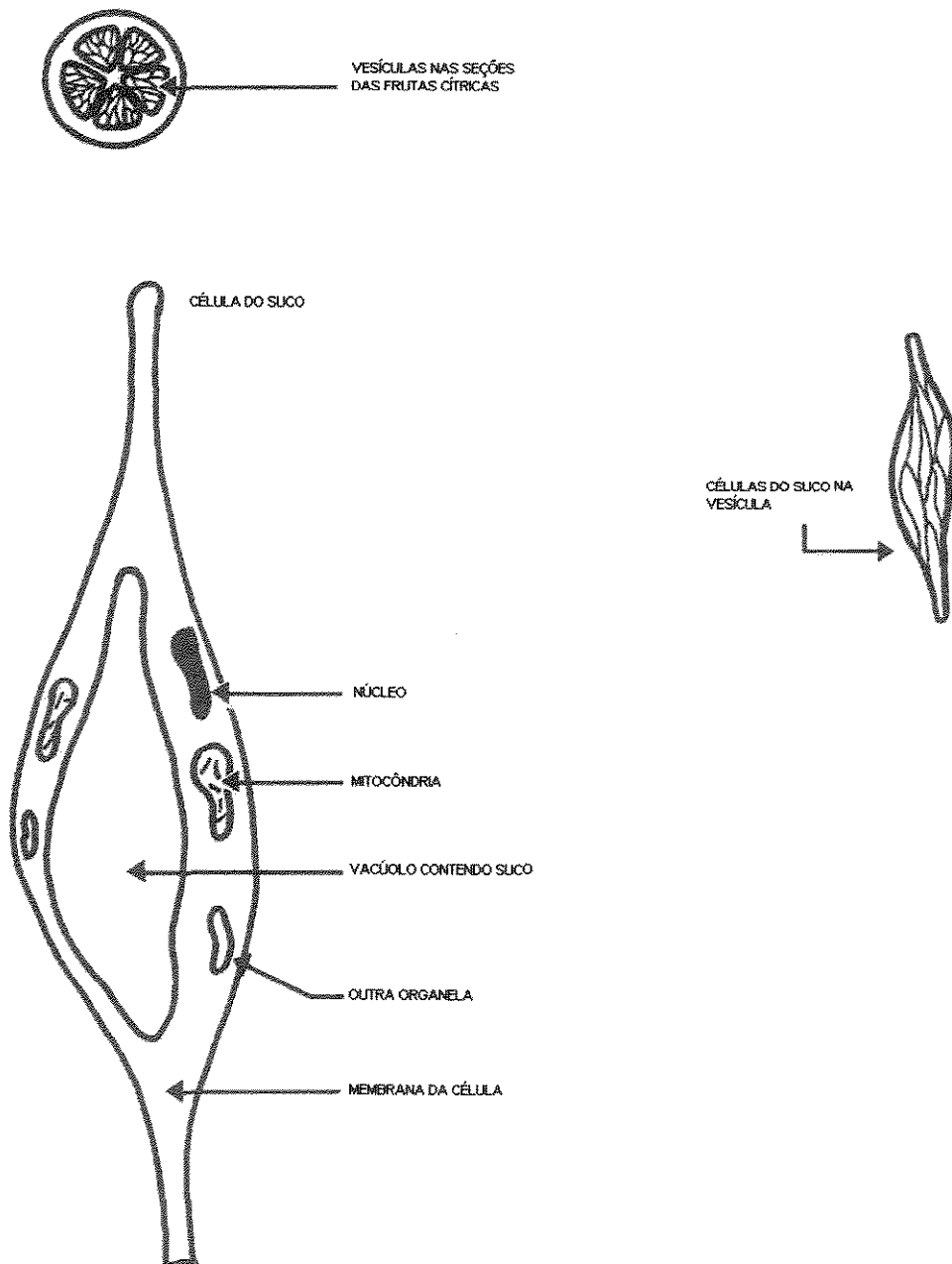


Figura II.8: Anatomia da célula do suco e localização na fruta. O suco é acumulado no vacúolo e ocupa a maioria do volume da célula madura.

Fonte: KIMBALL, 1999.

II.6.2 Composição química de frutas cítricas

Os fatores que afetam a composição de frutas cítricas são: condições de crescimento, maturidade, origem e clima.

II.6.2.1 Carboidratos

O conteúdo de material seco em frutas cítricas é constituído de açúcares, oligossacarídeos e polissacarídeos. A polpa é constituída de 40% de açúcares e 50% de polissacarídeos. O doce do suco é devido à glicose, frutose e sacarose. Os açúcares no suco podem variar de 1% em certas limas a aproximadamente 15% em algumas laranjas. O conteúdo de açúcar na fruta depende da maturidade da mesma. Açúcares também estão presentes no albedo e flavedo.

II.6.2.2 Polissacarídeos

Os principais polissacarídeos de frutas cítricas são galacturonan-contendo substâncias pécticas, celulose, “glucan”, “arabinan” e xilana. Substâncias pécticas são complexos de carboidratos coloidais que consistem de unidades de ácido galacturônico, os quais são parcialmente esterificados por grupos metil, e, parcialmente ou completamente neutralizados por uma ou mais bases.

II.6.2.3 Ácidos orgânicos

Frutas cítricas são frutas ácidas. Alguns fatores que afetam os níveis de acidez em frutas cítricas são: maturidade, estocagem, fatores climáticos e ambientais e temperaturas.

A acidez de sucos cítricos é principalmente devida ao seu conteúdo de ácidos cítrico e málico.

Os ácidos podem estar presentes na forma de sais tais como: citrato, tartrato e malato. A acidez da laranja diminui com a maturidade, principalmente devido à perda de ácido cítrico, enquanto o ácido málico permanece relativamente constante.

II.6.2.4 Constituintes nitrogenados

O conteúdo de nitrogênio de todas as frutas cítricas variam entre 0,1 e 0,2% em base úmida de peso. No entanto, o conteúdo de sólidos totais em sucos cítricos varia de 5 a 10%. Os sólidos totais encontrados em frutas cítricas incluem aminoácidos, proteínas, base nitrogenada, nucleotídeos e ácidos nucleicos, compostos nitrogenados inorgânicos e lipídios contendo nitrogênio.

Aminoácidos constituem cerca de 70% dos compostos nitrogenados em várias frutas cítricas.

II.6.2.5 Lipídios

Lipídios de frutas cítricas incluem ácidos glicerídeos oleosos em sementes, os fosfolipídeos e os lipídeos complexos do suco, e componentes da pele.

II.6.2.6 Carotenóides

A clorofila na fruta verde desaparece a medida que a fruta começa a amadurecer, e o conteúdo de carotenóide aumenta. Este processo que ocorre durante o amadurecimento é devido à desintegração gradual de cloroplastos, e sua conversão em cromoplastos. Os cromoplastos tem uma rápida habilidade biossintética que resulta na formação de carotenóides de diferentes tipos.

Durante a maturação, o α -caroteno permanece constante, o β -caroteno presente na fruta verde diminui, e o γ -caroteno aumenta e predomina na fruta madura.

A cor das frutas cítricas varia de laranja escuro em tangerinas vermelhas a amarelo claro ou verde em limões. A mistura complexa de carotenóides está localizada nos plastídios do flavedo e nas vesículas internas do suco.

II.6.2.7 Vitaminas

O ácido ascórbico (vitamina C) está presente em frutas cítricas e o seu conteúdo varia consideravelmente nestas frutas.

Os níveis de vitamina C são influenciados por (1) fatores de produção e condições climáticas, (2) estado de maturidade e posição da fruta na árvore, (3) tipo de fruta cítrica (espécie e variedade), (4) parâmetros usados para processamento de frutas em diferentes produtos, (5) tipo de recipiente para armazenar o produto processado, e (6) manipulação e estocagem (NAGY, 1980). O nível de vitamina C em frutas cítricas diminui com a maturidade (HARDING et al., 1940 apud KIMBALL, 1999, p. 252).

Além do ácido ascórbico, outras vitaminas também estão presentes em sucos cítricos.

II.6.2.8 Elementos inorgânicos

Os principais elementos inorgânicos de sucos cítricos são: Cálcio (Ca), Fósforo (P), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Potássio (K), Sódio (Na) e Cloro (Cl). A concentração da maioria dos elementos inorgânicos pode variar com a origem geográfica da fruta, maturidade, variação sazonal e nível de fertilização e condições de processamento.

II.6.2.9 Flavonóides

Os flavonóides nos cítricos são abundantes e facilmente isolados. Alguns têm propriedades de sabor notáveis, e alguns são fontes de bioprodutos de valor.

Os três tipos de flavonóides mais encontrados são: flavononas, flavonas e antocianinas. Dentre os flavonóides, geralmente as flavononas são predominantes, enquanto as flavonas e antocianinas estão presentes em quantidades consideravelmente menores. As flavonas “premethoxylated” e flavononas encontram-se como compostos livres em sacos de óleo no flavedo de algumas frutas cítricas.

II.6.2.10 Limonóides

A intensidade do gosto amargo é dependente da maturidade da fruta. O gosto amargo é causado pelos grupos de triterpenóides derivado dos limonóides, nomeado como o primeiro composto deste tipo, limoneno.

Provavelmente, o limoneno é o único limonóide presente em quantidades significantes na maioria dos sucos cítricos.

Os constituintes amargos ou seus precursores estão principalmente presentes no albedo, levemente na membrana externa de sacos de sucos, e nas sementes. Os limonóides e C26 triterpenos que dão o gosto amargo nos sucos cítricos estão acumulados nas sementes.

II.6.2.11 Constituintes aromáticos voláteis

Os constituintes do aroma de frutas cítricas consistem de óleos essenciais presentes na casca, no óleo do suco presente na cavidade do suco.

O aroma do suco depende da presença de proporções naturais de todas as espécies de aroma. É reportado na literatura que a fração de óleo de um suco cítrico é uma mistura complexa de um grande número de substâncias voláteis dos quais o d-limoneno constitui 70-95% do total. A presença de emulsão do óleo e material coloidal no suco cítrico, tem sido reconhecida por algum tempo (MASSALDI e KING, 1974).

II.7 Suco de Laranja

A secagem de sucos cítricos está se tornando cada vez mais atrativa na indústria de alimentos e a aplicação em larga escala depende da combinação da boa qualidade do produto com baixos custos operacionais. Os fatores que afetam a qualidade do produto seco são: dano (prejuízo) térmico durante a concentração e passos de secagem, perda de aroma e dificuldade de redispersão. A liofilização é um dos processos que minimizam estes efeitos devido a baixas temperaturas envolvidas e a estrutura altamente porosa do produto secado (MASSALDI e KING, 1974).

A laranjeira é a árvore frutífera mais conhecida, cultivada e estudada em todo o mundo. A qualidade da laranja está diretamente relacionada com as condições climáticas e maturidade da fruta.

Atualmente, os pomares mais produtivos, resultantes de uma citricultura estruturada, estão nas regiões de clima tropical e subtropical, destacando-se o Brasil, Estados Unidos, México, China e África do Sul. Destacam-se como principais regiões produtoras no mundo São Paulo, no Brasil, e Flórida, nos Estados Unidos (ABECITRUS, [2004]). O principal produto da laranja é o suco. Durante o processamento do suco, são obtidos vários subprodutos com valor comercial. Dentre eles estão os óleos essenciais, d'limoneno e farelo de polpa cítrica. Na Figura II.9 é apresentada a laranja, seu principal produto, bem como seus subprodutos.

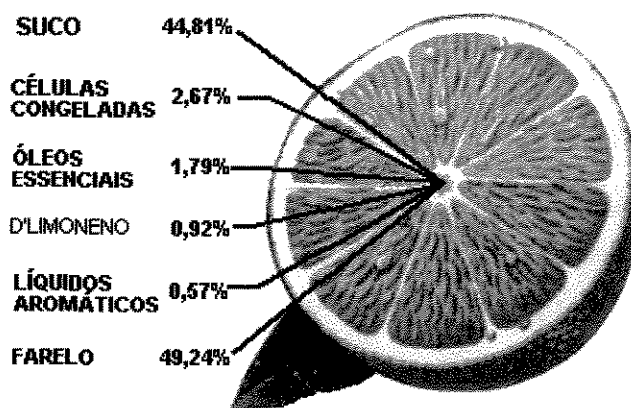


Figura II.9: Laranja e seus subprodutos.

Fonte: ABECITRUS, [2004].

Os subprodutos derivados da laranja possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, as quais incluem fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, tintas, cosméticos, complemento para ração animal, etc (ABECITRUS, [2004]).

Os óleos essenciais são óleos voláteis que são retirados da casca das frutas cítricas. Podem ser aplicados em indústrias alimentícia e farmacêutica (ABECITRUS, [2004]).

O d'limoneno é um líquido incolor, com leve odor cítrico, obtido da destilação do licor cítrico. Este licor provem da prensagem do resíduo úmido da laranja (casca, bagaço, sementes) após a extração do suco. O d'limoneno é a fração oleosa e é considerada uma das mais puras fontes de terpeno monocíclico. É utilizado como solvente industrial, componente aromático e como matéria prima para a fabricação de outros compostos químicos (ABECITRUS, [2004]).

O farelo de polpa cítrica peletizado ou farelo de casca de laranja é obtido por meio do tratamento de resíduos sólidos e líquidos remanescentes da extração do suco. O farelo de polpa cítrica peletizado é usado principalmente como complemento para a ração animal, principalmente na pecuária (ABECITRUS, [2004]).

Os constituintes que exercem maior influência no aroma da laranja são açúcares, ácidos e óleos essenciais. O ácido cítrico está presente na laranja. Açúcares e ácidos estão presentes em maior quantidade que outros constituintes no suco, a quantidade presente depende da maturidade da fruta. Durante a maturação, a quantidade de açúcares aumenta e o ácido diminui (TRESSLER et al., 1939).

A sacarose diminui gradualmente, em quantidade, durante a estocagem da fruta e uma diminuição também é notada quando a fruta permanece na árvore após estar completamente madura.

As laranjas possuem consideráveis quantidades de pectina presentes nas paredes intracelulares da casca (TRESSLER et al., 1939). De acordo com WILSON (1925) a quantidade de pectina na polpa da laranja é de 3,5 a 5,5 %. Já no suco, a pectina está presente em pequenas concentrações (TRESSLER et al., 1939).

Nelson et al. (1933 apud TRESSLER et.al., 1939, p.200) estudou a distribuição de pequenas quantidades de nitrogênio solúvel no suco de laranja. Metade do nitrogênio presente no suco de laranja foi encontrada na forma amino. Seus estudos de constituintes

nitrogenados do suco resultaram na identificação de “stachydrine”, arginina, colina, asparigina e ácido aspártico (TRESSLER et al., 1939).

A Tabela II.1 mostra a composição aproximada das laranjas.

Tabela II.1: Composição aproximada das laranjas* (Fonte: TRESSLER et al., 1939).

Componentes	% por peso
Resíduo	
Média	28
Água	
Média	87,2
Proteína	
Média	0,9
Gordura	
Média	0,2
Cinzas	
Média	0,47
Açúcares Totais	
Média	8,8
Ácido (como cítrico)	
Média	0,68

* De acordo com Chatfield, C., e McLaughlin L. I.1931. Composição aproximada de frutas frescas. U.S. Dept. Agr. Circ. 50, Rev.1-19.

A vitamina C, ou ácido ascórbico é uma das mais importantes vitaminas encontradas em sucos de frutas cítricas como o suco de laranja (NATIVE PRODUTOS ORGÂNICOS LTDA, [2003]). O suco de laranja é rico como fonte de ácido ascórbico. Há

variação na quantidade de ácido ascórbico presente no suco de laranja devido à variedade, local onde a fruta cresce, maturidade e método de extração da fruta.

Diversos fatores influenciam na degradação da vitamina C, sendo que os mais importantes e impactantes nos valores finais são o tempo de exposição ao oxigênio, o processamento do suco a temperaturas elevadas e a sazonalidade da matéria-prima, pois o teor de vitamina C na fruta varia durante a safra (NATIVE PRODUTOS ORGÂNICOS LTDA, [2003]).

Durante um período médio de mercado, a perda de quantidade de vitamina C é menor que 10%, que é indicativo da estabilidade da vitamina C em sucos cítricos (KIMBALL, 1999).

Carotenóides, que estão associados com a cor amarela à alaranjada, estão presentes em quantidades variadas no suco de laranja e dependem grandemente da variedade e local onde as laranjas crescem (TRESSLER et al., 1939).

II.8 Conclusões

A liofilização consiste em um processo de secagem do material através da sublimação da parte congelada a baixas temperaturas e sob vácuo. Neste processo estão envolvidos os seguintes estágios: estágio de congelamento, estágio de secagem primária e estágio de secagem secundária. O desempenho global do processo de liofilização depende significativamente do estágio de congelamento. No estágio de secagem primário ocorre sublimação da água congelada e no estágio de secagem secundário, ocorre, teoricamente, a remoção do vapor d'água sublimado durante o estágio primário.

O processo de liofilização do suco de frutas permite processar materiais em baixas temperaturas sem afetar o calor sensível das células, vitaminas e proteínas. A matéria-prima escolhida para o desenvolvimento deste trabalho foi o suco de laranja. A escolha da matéria-prima é devido ao fato do Brasil ser o maior produtor de laranja do mundo e ao baixo custo da mesma. A laranja é uma fruta cítrica e seu principal produto é o suco. O suco de laranja é rico como fonte de ácido ascórbico. O conteúdo de ácido ascórbico segundo SILVA (2005) determinado por cromatografia gasosa no suco de laranja após a

liofilização foi de 57,5 mg/100ml. O valor de referência para o mesmo é de 60,0 mg/100g (U.S Department of Agriculture, 2001 apud SILVA, 2005).

CAPÍTULO III: MATERIAL E METODOLOGIA

O material e a metodologia utilizados neste trabalho encontram-se neste capítulo e estão descritos a seguir.

III.1 Material

O material utilizado neste trabalho está apresentado nos itens a seguir.

III.1.1 Suco de laranja

Para a realização dos estudos de secagem utilizou-se o suco de laranja não pasteurizado. A matéria-prima utilizada nos experimentos foi obtida da mesma safra. O tipo de laranja utilizada para realização dos experimentos foi a laranja pera, produzida no Estado de São Paulo. As laranjas foram cortadas ao meio manualmente. O suco foi extraído através de um processador de frutas. O sumo foi coado para a retirada do flavedo e sobrenadantes.

III.1.2 Liofilizador

A secagem por congelamento foi realizada em um liofilizador da marca TELSTAR Industrial S.L., modelo Cryodos -80.

O liofilizador utilizado nos experimentos, Figura III.1, é composto de uma câmara de aço inoxidável com oito saídas múltiplas de silicone (“manifold”) de $\frac{3}{4}$ ” (18,7 mm) para conexão de frascos. Na parte superior da câmara há uma tampa construída em material acrílico transparente para a inspeção do condensador durante o processo. Na parte superior também pode ser adicionado um sistema composto de um cilindro de vidro que acopla um

suporte com três bandejas. Na parte exterior há uma bomba de vácuo que está ligada diretamente ao liofilizador.

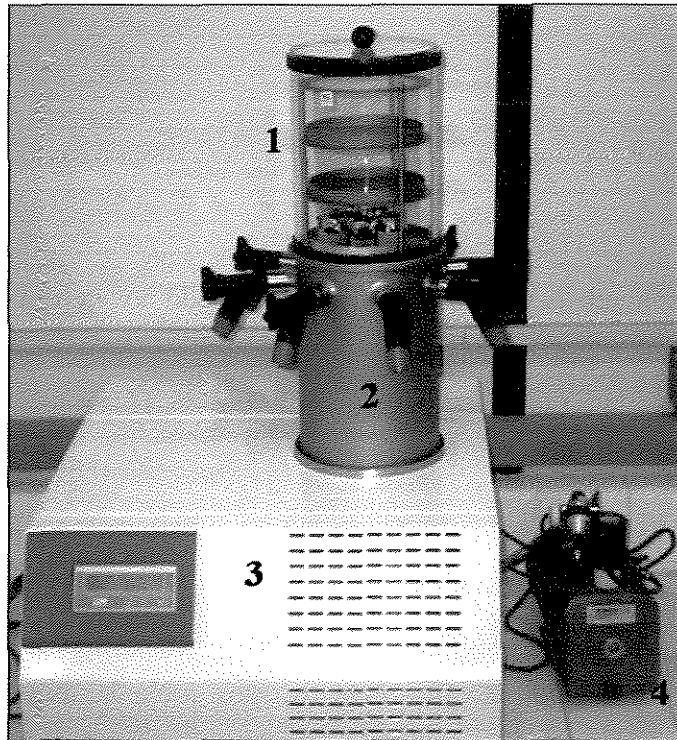


Figura III.1: Liofilizador utilizado nos experimentos.

Descrição da Figura III.1:

1. Câmara de vidro com bandejas de aço inoxidável;
2. Manifold com saídas de silicone e serpentina interna;
3. Sistema de controle de refrigeração e pressão;
4. Bomba de vácuo.

III.2 Metodologia

A seguir são descritas as metodologias utilizadas neste trabalho.

III.2.1 Metodologia de congelamento

A técnica de congelamento utilizada foi a de contato com nitrogênio líquido e em “freezer” de temperatura ultra-baixa.

O ponto de ebulição do nitrogênio líquido é de $-195,8^{\circ}\text{C}$. O “freezer” de temperatura ultra-baixa é da marca SO-LOW, modelo PV85-13 e opera numa faixa de temperatura de -40°C a -85°C , sendo que a temperatura do mesmo foi mantida a -80°C para os experimentos realizados. Este “freezer” possui dois compressores, um de alto estágio e outro de baixo estágio. Os fluidos refrigerantes utilizados no alto estágio são: R134A, HP62 e R290, e no baixo estágio são: R508B, R170 e R290. Ambos os compressores são protegidos termicamente por protetores de sobrecarga termostático que reinicializarão automaticamente os compressores no caso de sobrecarga.

Para o congelamento das amostras sem cominuição em “freezer” de temperatura ultra-baixa, após as amostras de suco de laranja serem pesadas, estas foram levadas ao “freezer” de temperatura ultra-baixa para o congelamento das mesmas. Já para o congelamento utilizando nitrogênio líquido das amostras sem cominuição, após as amostras de suco de laranja serem pesadas, os recipientes contendo as amostras de suco de laranja foram colocados numa bandeja e então adicionou-se nitrogênio líquido na bandeja para realizar o congelamento das amostras. O nitrogênio líquido foi obtido do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Para as amostras cominuídas, o suco de laranja foi despejado em formas de gelo, e estas então foram levadas ao “freezer” de temperatura ultra-baixa para o congelamento. Após o congelamento, as amostras de suco de laranja foram cominuídas manualmente e então pesadas. Para o congelamento com nitrogênio líquido, após o suco de laranja ser despejado nas formas de gelo, estas foram colocadas em uma bandeja e adicionou-se

nitrogênio líquido na bandeja para realização do congelamento do suco de laranja. Após o congelamento, o suco de laranja foi então cominuído manualmente e pesado.

III.2.2 Análise da influência das variáveis principais e de interação

Quantificou-se o efeito de cada variável operacional através de alterações sistemáticas e controladas em torno de valores base para cada variável. Determinou-se a melhor faixa de operação através da técnica de análise de sensibilidade paramétrica.

III.2.3 Desenvolvimento do modelo matemático simplificado

A partir do planejamento fatorial foi desenvolvido um modelo matemático simplificado considerando as seguintes observações para o modelo:

- validade para uma faixa de operação determinada
- modelo pontual
- levará em conta as variáveis que mais influenciaram o processo
- poderá ser ignorada a variável, ou as variáveis ou ainda a interação de variáveis que contribuirão pouco ou não contribuirão significativamente para a melhoria da resposta de interesse do processo.

III.2.4 Metodologia de superfície de resposta

Os planejamentos de experiências estão, de uma forma ou de outra, voltados à otimização. A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais; foi introduzida por Box na década de 1950, e desde então tem sido utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO et al., 1995).

Para aplicar a metodologia de superfície de resposta é necessário realizar primeiramente ensaios através de um planejamento fatorial. Este método consiste num número fixo de níveis para cada um dos fatores ou variável de entrada, e, então, executam-se experimentos com todas as possíveis combinações. Como primeira etapa normalmente é utilizado um planejamento fatorial de dois níveis (nível inferior e nível superior) para cada variável. Assim, para n variáveis envolvidas no estudo, o número de experimentos que deve ser realizado para investigar todas as combinações possíveis é de 2^n . A aplicação do planejamento de experimentos supõe que os erros experimentais são independentes e constantes em toda a região; geralmente são feitos três ensaios no ponto central (nível 0) para permitir o cálculo do erro puro. Uma das vantagens de incluir este ponto é que, replicando-o, pode-se obter o desvio padrão dos experimentos e a partir deste dado, pode-se calcular o desvio padrão dos efeitos (JESUS, 2002).

O desvio padrão dos experimentos utilizando o ponto central é calculado pela seguinte equação:

$$S_{\text{exp}}^2 = \sum \frac{(Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1} \quad (\text{III.1})$$

Onde S_{exp}^2 é o desvio padrão dos experimentos no ponto central, n é o número de experimentos executados no ponto central, Y_i representa o resultado do experimento i e $\bar{Y}$ é a média dos resultados dos experimentos.

A variância dos efeitos é dada por:

$$S_{\text{efeito}}^2 = \frac{4 * S_{\text{exp}}^2}{N} \quad (\text{III.2})$$

Onde: N representa o número de coeficientes do modelo.

Se o modelo linear não apresentar uma boa correlação com os dados experimentais é possível adicionar ao planejamento fatorial inicial pontos axiais resultando no planejamento fatorial chamado “estrela”, a fim de se obter o modelo de 2^a. ordem (quadrático).

O cálculo dos valores codificados dos ensaios do planejamento “estrela” é obtido pela seguinte expressão:

$$\alpha = (2^n)^{1/4}, \text{ onde } n \text{ é igual ao número de variáveis independentes estudadas.}$$

Para analisar se os modelos empíricos obtidos através da regressão multilinear ou não linear apresentam um grau de ajuste adequado aos dados experimentais, BOX et al. (1978) sugerem a realização de uma análise de variância, utilizando como parâmetros o coeficiente de correlação da regressão e o valor estimado para o teste F - falta de ajuste.

Através da realização do teste F, ou seja, comparando o valor estimado para F a partir dos dados experimentais com o valor tabelado para uma distribuição de referência, é possível verificar a relevância estatística dos fatores experimentais no valor das respostas. O fundamento do teste F consiste em verificar se existe ou não relação entre as variáveis e a resposta. Segundo BARROS NETO et al. (1995), quando não há relação entre a resposta e a variável, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (falta de ajuste mais erro puro) MQ_R/MQ_r segue uma distribuição F (hipótese nula). Neste caso, a variação nos valores dos resultados foi exclusivamente devido a fatores aleatórios. A hipótese nula pode ser testada comparando o valor efetivamente calculado para MQ_R/MQ_r com o valor de F tabelado. Se as variações nas respostas observadas experimentais apresentarem alta probabilidade de pertencerem a esta distribuição, não há razão para duvidar da hipótese nula.

Por outro lado, se a razão MQ_R/MQ_r for maior que F tabelado, pode-se afirmar que a equação é estatisticamente significativa e os dados experimentais são representados pelo modelo proposto. Deste modo BARROS NETO et al. (1995), sugerem que, para que a regressão seja estatisticamente significativa e preditiva, o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser no mínimo 3 a 5 vezes superior ao valor de F tabelado.

A Tabela III.1 apresenta a Análise da Variância (ANOVA) do planejamento experimental. Esta tabela fornece os dados para calcular a falta de ajuste.

Tabela III.1: Tabela ANOVA para o planejamento experimental com pontos centrais.

Fonte de variação	Soma Quadrática SQ	Graus de liberdade Gl	Média Quadrática MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Regressão (R)	$\sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	SQ _R /(p-1)	MQ _R /MQ _r	F _{p-1, n-p}
Resíduos (r)	$\sum_i^m \sum_j^{ni} (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	SQ _r /(n-p)		
Falta de ajuste (FA)	$\sum_i^m \sum_j^{ni} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	SQ _{FA} /(m-p)	MQ _{FA} /MQ _{EP}	F _{m-p, n-1}
Erro puro (EP)	$\sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	SQ _{EP} /(n-m)		
Total (T)	$\sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1			

(*) F_{tabelado} com % de confiança escolhida (usualmente 95 %).

% de variação explicada = SQ_R/SQ_T

% máxima de variação explicável = (SQ_T - SQ_{EP})/SQ_T

onde:

SQ_T = SQ_R + SQ_r, SQ_r = SQ_{FA} + SQ_{EP},

p é o número de parâmetros do modelo,

n é número total de observações,

m é o número de variáveis distintas,

$\bar{y}$ é a média global,

$\hat{y}_i$ é valor previsto do modelo,

y_i é o valor observado,

$\bar{y}_i$ é media das respostas observadas no nível i,

$(\hat{y}_i - \bar{y})$ representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto questão, $\hat{y}_i$, em relação a média,

$(y_i - \hat{y}_i)$ é a diferença entre o valor observado e o valor previsto,

$(\hat{y}_i - \bar{y}_i)$ depende do modelo e será tanto maior quanto mais estimativas para um dado nível, $\hat{y}_i$, se afastarem do valor médio das respostas determinadas nesse nível, $\bar{y}_i$. Este termo fornece uma medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas.

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental é possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre a resposta, determinar quais são os efeitos mais significativos e ajustar empiricamente um modelo algébrico simples de primeira ordem, correlacionando as variáveis e as respostas. Estes efeitos são calculados segundo a Equação III.3 (JESUS, 2002):

$$\text{Efeito} = \frac{\sum \text{respostas para nível (+1)} - \sum \text{respostas para nível (-1)}}{\text{número de respostas no nível (+1)}} \quad (\text{III.3})$$

Quanto maior o valor absoluto do efeito, maior será a influência na resposta. Este tipo de análise pode ser feito porque os efeitos são independentes entre si. Isto é garantido graças à propriedade chamada de ortogonalidade. Em alguns casos os efeitos são tão grandes que se pode considerar o fator como importante. Em outros casos, os efeitos são tão pequenos que o fator poderá ser descartado (JESUS, 2002).

Neste trabalho foi utilizado o software Statística versão 5.0 como ferramenta computacional para analisar o planejamento fatorial executado.

III.2.5 Planejamento fatorial completo 2^4

A etapa anterior à execução do planejamento fatorial completo 2^4 foi a realização dos testes iniciais com o equipamento que se encontra descrito no Apêndice A.

Realizou-se um planejamento fatorial completo 2^4 para analisar as seguintes variáveis: espessura do produto, forma de congelamento, cominuição e aditivo. O aditivo utilizado nos experimentos foi a maltodextrina.

É reportado na literatura que o aumento da proporção de maltodextrina favorece a retenção de componentes voláteis, como etanol e d-limoneno no processo de liofilização (WELTI e LAFUENTE, 1986).

O planejamento fatorial completo consistiu de 2^4 mais três ensaios no ponto central. Nos experimentos realizados foi analisada a quantidade de água removida no processo de liofilização do suco de laranja. As amostras foram retiradas do equipamento em 16 horas de secagem. A Tabela III.2 mostra os níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^4 .

A cominuição das amostras foi feita manualmente, portanto não foi possível determinar a granulometria das mesmas. Quanto à forma de congelamento, as amostras congeladas com nitrogênio líquido levaram um tempo de aproximadamente 1 à 5 minutos para serem congeladas. Já as amostras congeladas no “freezer” de temperatura ultra-baixa, foram retiradas em 24 horas de congelamento. A forma de congelamento no ponto central foi feita da seguinte forma: primeiramente os recipientes contendo as amostras foram mergulhadas ligeiramente em nitrogênio líquido sem que houvesse o congelamento total e após foram levadas ao “freezer” de temperatura ultra-baixa para finalizar o congelamento.

Tabela III.2: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^4 .

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
L	2,3 cm	3,3 cm	4,6 cm
F	Nitrogênio Líquido	Nitrogênio Líquido e “Freezer” de temperatura ultra-baixa	“Freezer” de temperatura ultra- baixa
C	Cominuído	Não cominuído	Não cominuído
A	Sem aditivo	2,5 %	5 %

L = espessura

F = forma de congelamento

C = cominuição

A = aditivo

III.2.6 Curva de secagem a partir das condições ótimas

A partir das condições ótimas determinadas no planejamento fatorial completo 2^4 , construiu-se a curva de secagem. Para construir esta curva de secagem foram utilizados 100 g de amostra cominuída, sendo que a variável espessura foi mantida no menor valor possível. As amostras foram congeladas através do contato com nitrogênio líquido. Em intervalos de tempo pré-determinados (intervalos de uma hora), as amostras foram retiradas do liofilizador e pesadas para determinação da quantidade de água removida.

III.2.7 Implementação das condições ótimas de operação

Implementaram-se as condições de operação consideradas ótimas a partir da metodologia descrita no item III.2.4. As análises foram realizadas conforme descrito no item III.2.7.1.

A partir das condições ótimas determinadas no planejamento fatorial completo 2⁴, as amostras foram preparadas para posterior análise de umidade, de atividade de água, análise morfológica, análise sensorial e análise de cor. Todas as análises citadas foram realizadas para avaliar a qualidade do produto obtido após a secagem.

Para o preparo das amostras foram utilizados 100g de suco de laranja. As amostras foram congeladas através do contato com nitrogênio líquido e depois cominuídas.

As análises de umidade por Infra-vermelho, análise de atividade de água e análise de microscopia eletrônica de varredura foram feitas, respectivamente, para verificar se é possível obter suco de laranja liofilizado com baixo teor de umidade, atividade de água aceitável e verificação da estrutura dos poros formada.

III.2.7.1 Análises

Em seguida apresentam-se as análises realizadas no desenvolvimento deste trabalho.

III.2.7.1.1 Atividade de água

A determinação da atividade de água foi medida através de um analisador modelo Aqualab 3TE da DECAGON, que foi mantido à temperatura de 25⁰C. O equipamento está ilustrado na Figura III.2. O princípio de funcionamento deste equipamento encontra-se descrito no Apêndice B.

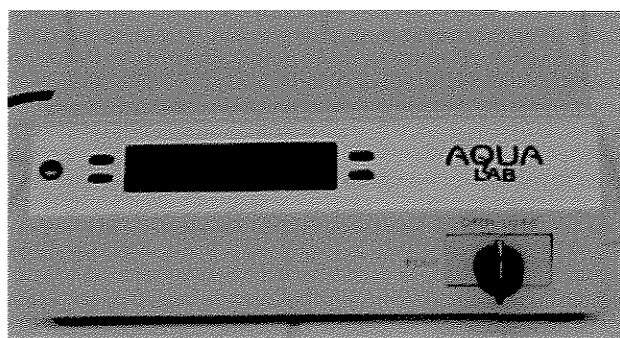


Figura III.2: Analisador modelo Aqualab 3TE DECAGON.

III.2.7.1.2 Análise do teor de umidade

O teor de água residual contido na amostra após a secagem foi determinada no Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000 que pode ser visto na Figura III.3. Esta análise é importante, pois está relacionada ao tempo de armazenamento do produto.

É reportado na literatura que para sucos cítricos secos permanecerem estocados por um período de 6 meses à 38°C ou 1 a 2 anos à 21°C, o conteúdo de umidade deve ser 1% ou abaixo deste valor. O conteúdo de umidade de 2,5 a 3% no produto seco permite mobilidade de iniciar reações não enzimáticas (RANGANA et al., 1983b).



Figura III.3: Analisador de umidade por Infra-vermelho.

A etapa anterior à determinação da umidade foi a realização da calibração do equipamento. A determinação da umidade foi realizada seguindo o manual do equipamento. A calibração do equipamento foi realizada pela Assistência Técnica da GEHAKA e após esta calibração, a mesma foi checada para confirmação.

O procedimento para checar a calibração e para realizar a calibração do Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000 encontra-se no Apêndice C. Além disso, neste

Apêndice encontra-se o procedimento para realizar a determinação da umidade neste equipamento.

III.2.7.1.3 Análise morfológica

Através da microscopia eletrônica de varredura foi verificada a estrutura dos poros formada no produto liofilizado. Esta análise foi feita no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química. No Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo 440i da marca LEO. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura III.4. Na Figura III.5 apresenta o esquema do corte transversal do mesmo.

A análise por microscopia eletrônica de varredura possibilita a formação de imagens através do bombardeamento de elétrons na amostra, com um aumento de até 300.000 vezes.

No microscópio eletrônico de varredura, elétrons de elevada energia são focados num feixe fino, que são submetidos à varredura através da superfície da amostra. Interações complexas de feixe de elétrons com os átomos da amostra produz uma ampla variedade de produtos de radiação. Uma mistura desta radiação é coletada por um detector, mais comumente um cintilador- detector fotomultiplicadora, e o sinal resultante é amplificado e exibido no monitor (GOLDSTEIN et al.,1992).

Antes das amostras liofilizadas serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura, foi necessária uma etapa de preparação. O preparo das amostras foi realizado no modelo SC 7620 Sputter Coater da marca POLARON, Figura III.6. As amostras foram fixadas num porta amostra de alumínio e após foi feito recobrimento metálico da amostra (liga ouro-paládio).

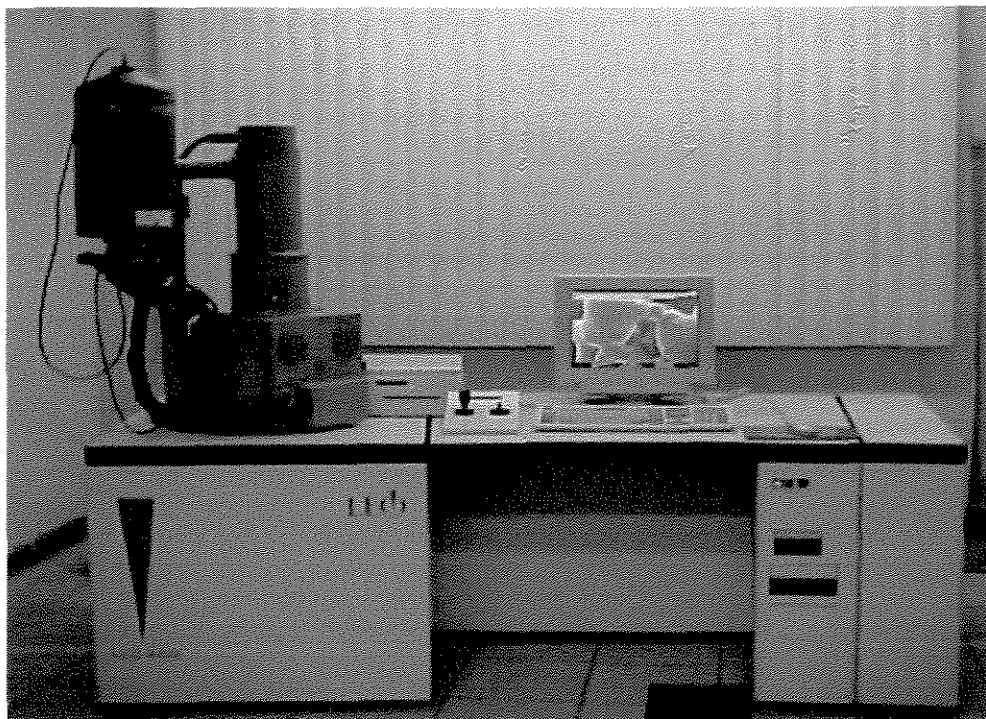


Figura III.4: Microscópio eletrônico de varredura modelo 440i da marca LEO.

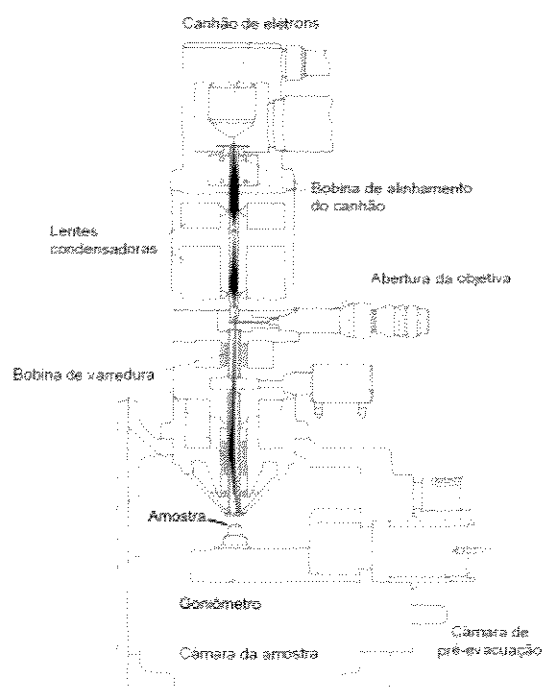


Figura III.5: Corte transversal do microscópio eletrônico de varredura.

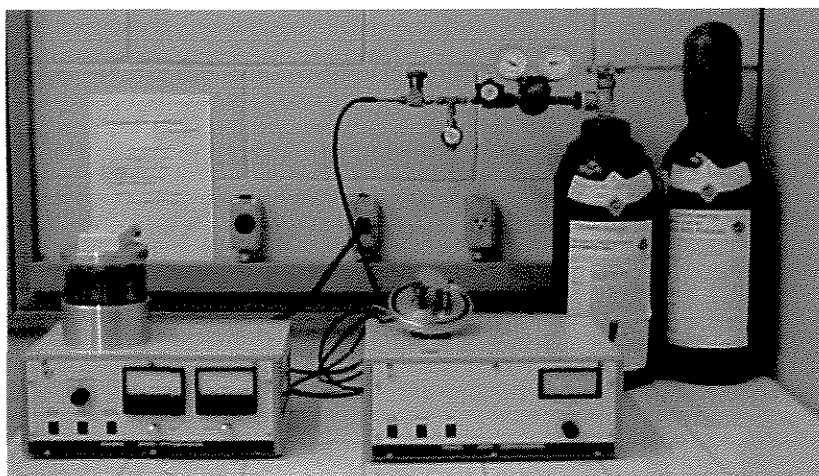


Figura III.6: Equipamento para realização do preparo das amostras (recobrimento metálico). Modelo SC 7620 Sputter Coater da marca POLARON.

Para análise de microscopia eletrônica de varredura, as amostras liofilizadas tiveram duas formas de preparo diferentes antes de serem submetidas ao microscópio eletrônico de varredura. A primeira, após as amostras serem liofilizadas, não passaram por nenhum tipo de preparo, isto é foram levadas diretamente ao recobrimento metálico e então para o microscópio eletrônico de varredura. Para esta primeira forma, foi utilizado fita dupla face e também fita de carbono sobre os porta-amostras de alumínio para aderir as amostras sobre os mesmos. A segunda forma de preparo foi realizada seguindo a metodologia de JESUS (2002). Após as amostras serem submetidas ao processo de secagem, foi pesado 0,2 g de amostra, logo após foram adicionados 40 ml de hexano. A solução foi levada ao ultra-som e logo após um período de 10 minutos de repouso foi retirada amostra, sendo esta colocada no porta-amostra previamente preparado com fita dupla face. Para estas amostras após esta etapa de preparação, as mesmas foram submetidas ao recobrimento metálico. Esta última forma de preparo foi realizada com intuito de verificar se era possível observar melhor a estrutura dos poros. Para esta segunda forma de preparo, além de ser utilizada fita dupla face, também foi utilizada fita de carbono sobre os porta-amostras de alumínio. Ainda para esta segunda forma de preparo, após as amostras serem submetidas ao processo de secagem, foi pesado 0,1 g de amostra, logo após foram adicionados 20 ml de hexano. A solução foi levada ao ultra-som e logo após um período de 10 minutos de repouso foi retirada amostra, sendo esta colocada no porta-amostra previamente preparado com fita de carbono.

III.2.7.1.4 Análise sensorial

A análise sensorial para o suco de laranja liofilizado não pasteurizado foi realizada para verificação da qualidade do produto obtido.

Após a secagem, as amostras de suco de laranja foram diluídas em água na mesma concentração que tinham anterior a secagem, e então distribuídas para análise de dez provadores. Os parâmetros analisados nesta análise sensorial foram: cor, acidez e impressão global. Os provadores preencheram uma ficha cujo modelo pode ser visto na Figura D.1 do Apêndice D. Na Figura D.2 do Apêndice D encontram-se a coluna referente aos parâmetros analisados no suco e a coluna referente a suas definições. As fichas de análise sensorial preenchidas por cada um dos provadores encontra-se também no Apêndice D.

III.2.7.1.5 Análise da cor

O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) estabeleceu um padrão para classificação das cores do suco de laranja, utilizando seis tubos de plástico coloridos variando de OJ1 à OJ6. Estes tubos são usados para comparações de cores (KIMBALL, 1999). Para verificar a cor do suco de laranja não pasteurizado após a secagem, utilizou-se este padrão. Na Figura III.7 pode ser visto as cores do suco de laranja utilizadas pelo USDA para classificar a cor do suco de laranja.

Para realização desta análise, foi colocado o suco reidratado em um tubo de ensaio e este foi colocado num banho à $T=27^{\circ}\text{C}$. Após, sob a luz natural, colocou-se o tubo de ensaio (em análise) entre as cores padrões menos e mais intensas que aquela do tubo em análise. A reidratação do suco foi realizada da seguinte maneira: após realizar a liofilização do suco de laranja adicionou-se água na mesma concentração que o suco estava antes de realizar a secagem e agitou-se o recipiente manualmente para homogeneizar a solução.

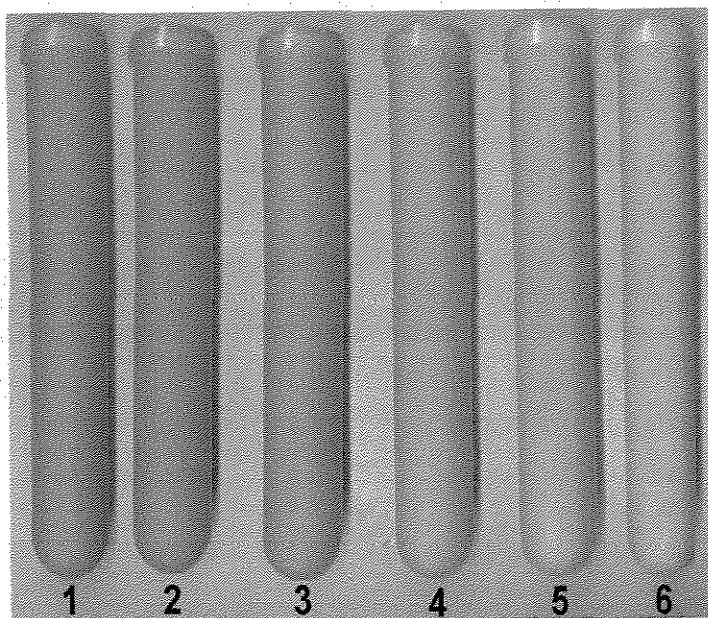


Figura III.7: Tubos coloridos de suco de laranja usados pela USDA para classificar a cor do suco de laranja.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões encontram-se descritos neste capítulo da dissertação.

IV.1 Introdução

A etapa anterior à execução do planejamento fatorial completo 2^4 foi a realização dos testes iniciais com o equipamento que se encontra descrito no apêndice A.

Nesta etapa do trabalho, foi executado um planejamento fatorial completo 2^4 . Através deste, foi possível analisar o efeito das variáveis bem como de suas interações, e obter um modelo matemático para o processo em estudo. Realizou-se a otimização através do uso da metodologia de superfície de resposta e a implementação das condições ótimas para o processo. Para verificar a qualidade do produto liofilizado a partir das condições ótimas, as seguintes análises foram feitas: análises de atividade da água, teor de umidade, análise morfológica, análise sensorial e análise de cor.

IV.2 Planejamento fatorial completo 2^4 e análise de superfície de resposta

Na Tabela IV.1 apresenta-se a matriz do planejamento fatorial completo 2^4 e a quantidade de água removida para cada ensaio (resposta). Para a metodologia adotada não foi possível realizar a análise de umidade e de atividade de água para cada um dos ensaios, já que no tempo estipulado para a secagem (16 horas) os mesmos não se encontravam homogeneamente secos.

Através da técnica de análise de sensibilidade paramétrica, quantificou-se o efeito de cada uma das variáveis operacionais bem como a interação entre elas. Na Tabela IV.2 pode ser verificado o mencionado acima.

Observando a coluna p da tabela dos efeitos, podemos verificar que as variáveis 1, 2, 3 e 4 e as interações 1 com 3 e 3 com 4 possuem valores estatisticamente significativos para um nível de confiança de 95%.

Tabela IV.1: Matriz do planejamento fatorial completo (2^4) e resposta.

Ensaio	L	F	C	A	AR (%)
1	-1	-1	-1	-1	44,67
2	1	-1	-1	-1	35,54
3	-1	1	-1	-1	48,14
4	1	1	-1	-1	38,66
5	-1	-1	1	-1	41,5
6	1	-1	1	-1	34,03
7	-1	1	1	-1	42,32
8	1	1	1	-1	35,52
9	-1	-1	-1	1	46,96
10	1	-1	-1	1	33,29
11	-1	1	-1	1	45,99
12	1	1	-1	1	35,16
13	-1	-1	1	1	33,75
14	1	-1	1	1	26,81
15	-1	1	1	1	34,82
16	1	1	1	1	29,02
17	0	0	0	0	28,86
18	0	0	0	0	29,52
19	0	0	0	0	28,9

L = espessura

F = forma de congelamento

C = cominuição

A = aditivo

AR = quantidade de água removida

Tabela IV.2: Efeito para quantidade de água removida obtido através de um planejamento fatorial completo 2⁴.

Fatores	Efeito	Erro Puro	p (valor absoluto)
Média / Interação	36,49789*	0,084894*	0,000005*
(1)L	-8,76500*	0,185023*	0,000445*
(2)F	1,63500*	0,185023*	0,012565*
(3)C	-6,33000*	0,185023*	0,000853*
(4)A	-4,32250*	0,185023*	0,001827*
1 com 2	0,53750	0,185023	0,100880
1 com 3	2,01250*	0,185023*	0,008347*
1 com 4	-0,54500	0,185023	0,098517
2 com 3	-0,23750	0,185023	0,327907
2 com 4	-0,59000	0,185023	0,085866
3 com 4	-2,92000*	0,185023*	0,003991*

p = probabilidade de significância

*estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%

Analizando a tabela dos efeitos, para a faixa de estudo considerada, a variável que mais influenciou na resposta do processo em estudo foi a espessura do produto. Quando esta variável passou do nível inferior para o nível superior ocorreu uma diminuição na quantidade de água removida. O mesmo ocorreu para as variáveis cominuição e aditivo. O ideal é manter os valores das variáveis espessura, cominuição e aditivo no nível inferior para obter uma maior quantidade de água removida na faixa de estudo considerada. Em relação à variável aditivo, o aroma da maltodextrina alterou o aroma do suco de laranja.

Em relação à variável forma de congelamento, quando o congelamento é com “freezer” de temperatura ultra-baixa ocorre um aumento na quantidade de água removida.

A interação cominuição com aditivo causa um efeito negativo na resposta. Para esta interação, quando ambas as variáveis passam do nível inferior para o nível superior ao mesmo tempo, ocorre uma diminuição na quantidade de água removida. Já a interação espessura com cominuição causa um efeito positivo na resposta, isto é, quando as duas variáveis passam do nível inferior para o superior ao mesmo tempo ocorre um aumento na quantidade de água removida.

Tomando como base a tabela dos efeitos, Tabela IV.2, desconsideraram-se as interações que não foram estatisticamente significativas para o intervalo de confiança de 95%, exceto a interação forma de congelamento com aditivo já que esta apresentou valor de p próximo à 0,05, para gerar a equação algébrica simples.

Para a faixa de estudo considerada, utilizando o planejamento fatorial completo 2^4 obteve-se um modelo matemático de 1ª ordem, Equação IV.1. Esta equação foi gerada a partir de dados reais. Os coeficientes de regressão do modelo matemático obtido são apresentados na Tabela IV.3. O modelo estima o valor da quantidade de água removida em função da espessura do produto (L), da forma de congelamento (F), da cominuição (C), do aditivo (A), das interações espessura (L) com cominuição (C), forma de congelamento (F) com aditivo (A) e cominuição (C) com aditivo (A).

Tabela IV.3: Coeficientes de regressão para o modelo matemático obtido.

Fatores	Coeficientes de Regressão
Média	60,5696
L (cm)	-4,6861
F (°C)	0,0192
C	-11,7406
A	-0,5614
L com C	1,9370
F com A	-0,0020
C com A	-1,1681

Coeficiente de correlação da equação= 0.9426.

$$A R (\%) = 60,5696 - 4,6861 * L + 0,0192 * F - 11,7406 * C - 0,5614 * A + 1,9370 * L * C - 0,0020 * F * A - 1,1681 * C * A \quad (IV.1)$$

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo 2^4 com o intuito de verificar se o modelo matemático obtido é válido para a faixa de estudo considerada. A Tabela IV.4 apresenta a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo 2^4 .

Tabela IV.4: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo 2^4 .

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	720,0525	7	102,8646	12,522	3,01	4,16
Resíduo	90,3596	11	8,214			
F	90,0857	9				
Erro Puro	0,2739	2				
Total	810,4121	18				

SQ= soma quadrática

GL= graus de liberdade

MQ= média quadrática

F= falta de ajuste

calc= calculada

tab= tabelada

Na Tabela IV.4 observa-se que o valor da falta de ajuste calculada dividida pela falta de ajuste tabelada é maior que 3, portanto, o modelo matemático é preditivo para a faixa do processo estudada. Essa conclusão é baseada no que foi descrito no item III.2.4 do Capítulo III.

IV.3 Otimização através da metodologia de superfície de resposta

A seguir encontram-se as superfícies de resposta e o diagrama de contorno otimizados para o processo estudado. Na Figura IV.1, pode-se observar a superfície de resposta e o diagrama de contorno para a quantidade de água removida como função da espessura (L) e da forma de congelamento (F).

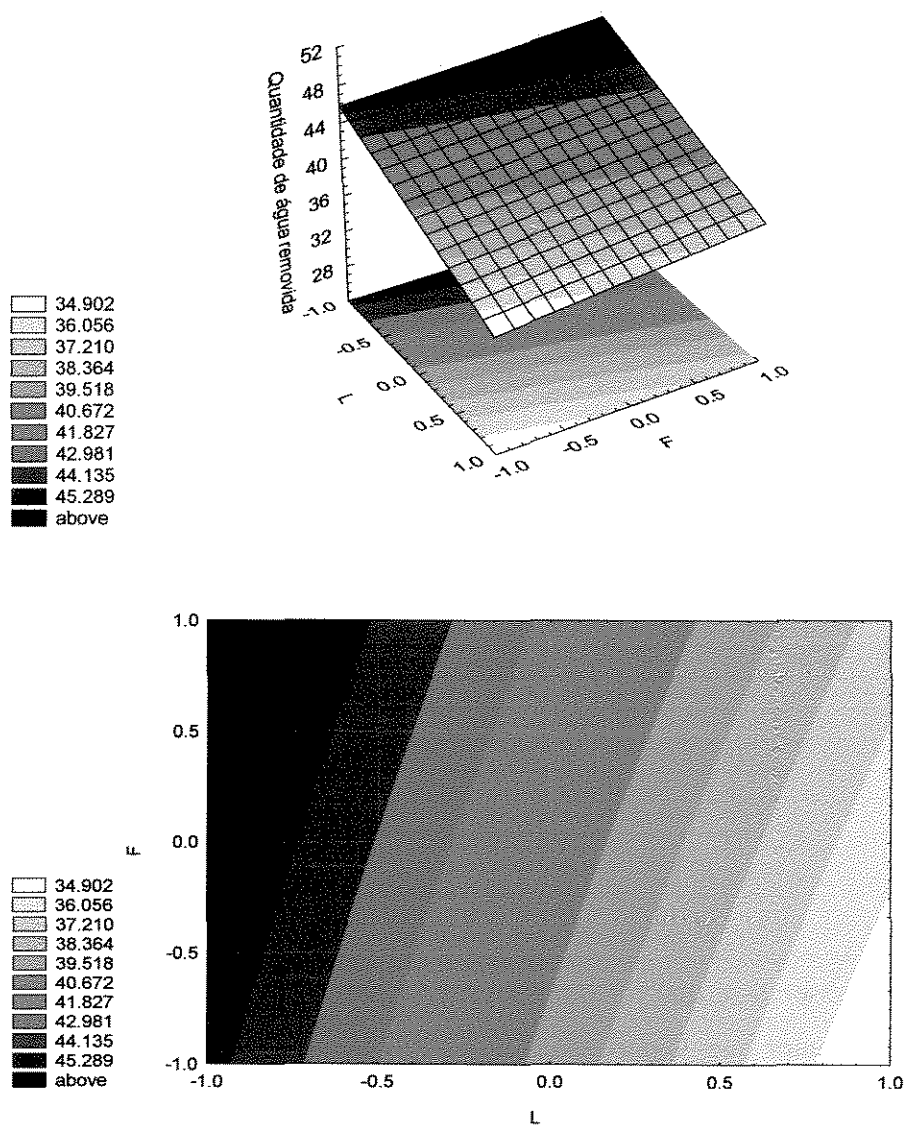


Figura IV.1: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da espessura (L) e forma de congelamento (F).

Verifica-se que, independentemente da forma de congelamento utilizada, a espessura deve ser mantida no menor nível para aumentar a quantidade de água removida.

Na Figura IV.2, observa-se a superfície de resposta e o diagrama de contorno para a quantidade de água removida como função da espessura (L) e da cominuição (C).

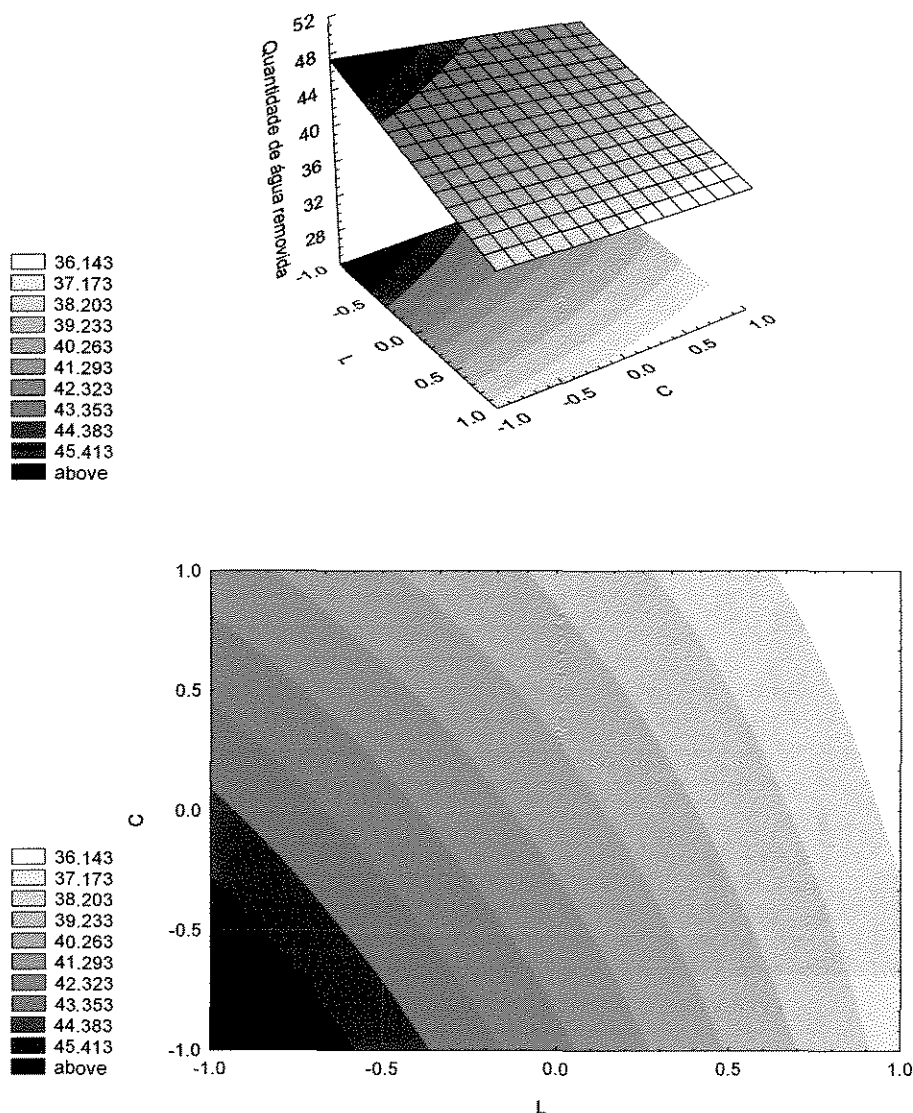


Figura IV.2: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da espessura (L) e cominuição (C).

O ideal é manter ambas as variáveis no nível inferior para maximizar a resposta do processo.

Apresenta-se na Figura IV.3, a superfície de resposta e o diagrama de contorno para a quantidade de água removida como função da espessura (L) e do aditivo (A).

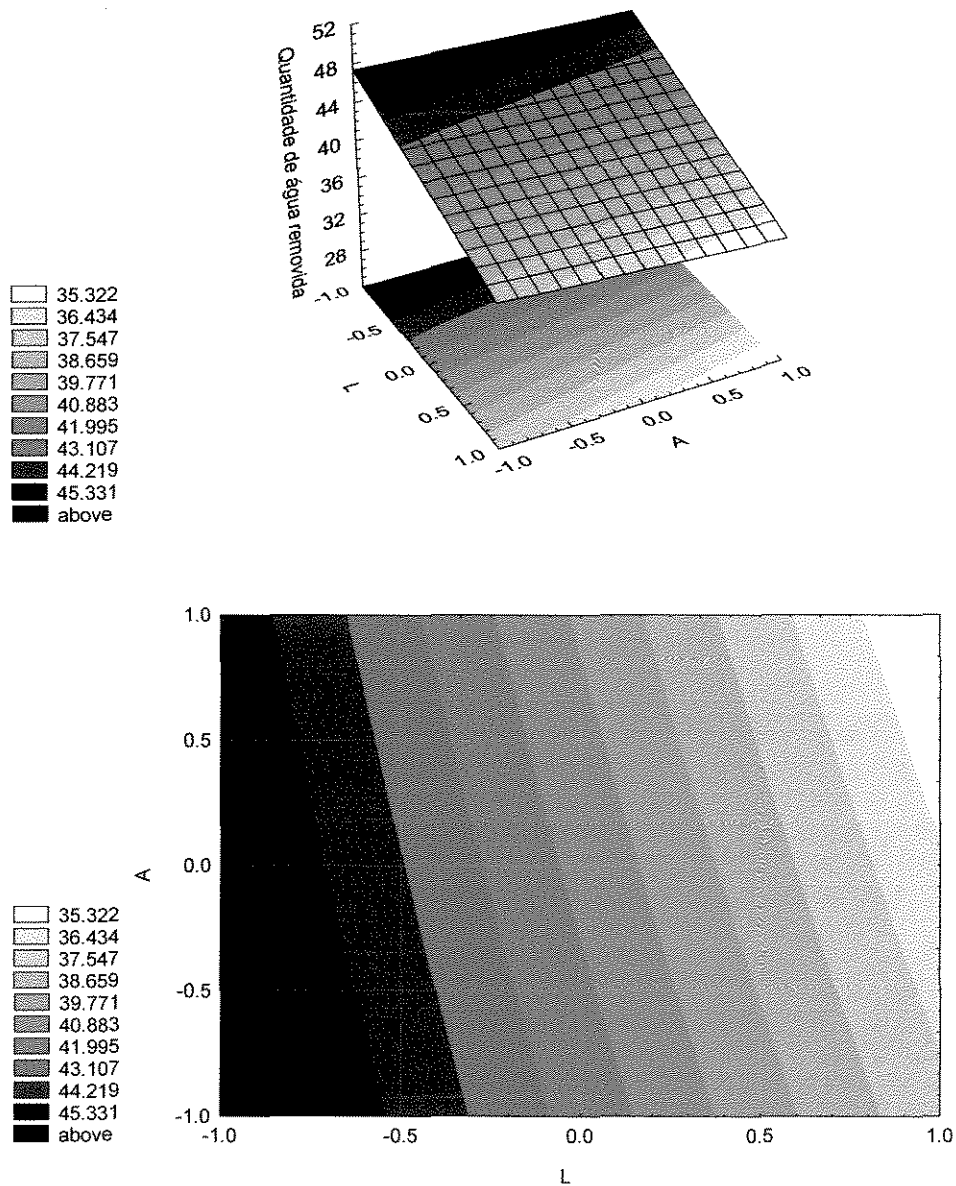


Figura IV.3: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da espessura (L) e aditivo (A).

A presença de aditivo, em relação à variável espessura, não contribui para o aumento da quantidade de água removida, como pode ser verificado na superfície de

resposta anterior. Independente da quantidade de aditivo utilizada, manter a espessura no nível inferior resulta numa maior quantidade de água removida.

Na Figura IV.4, pode-se observar a superfície de resposta e o diagrama de contorno para a quantidade de água removida como função da forma de congelamento (F) e da cominuição (C).

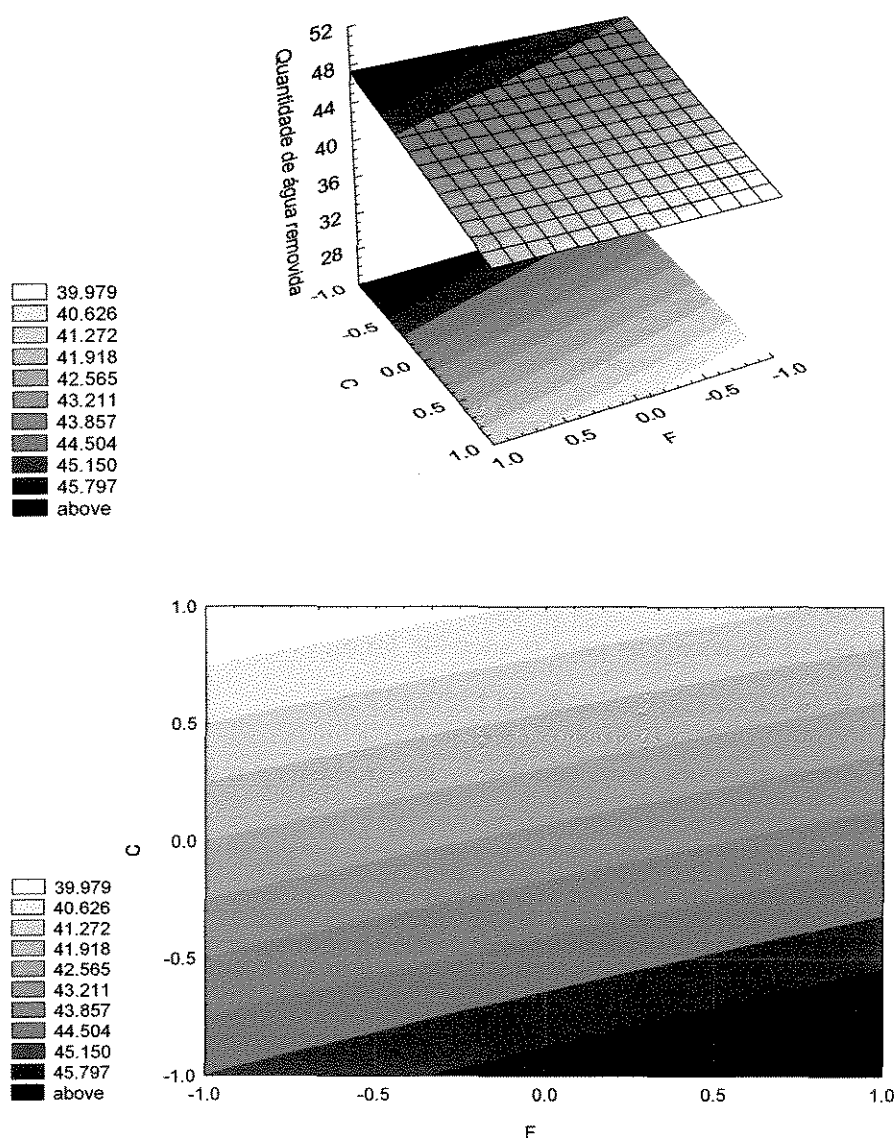


Figura IV.4: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida como função da forma de congelamento (F) e cominuição (C).

Independente da forma de congelamento, a variável cominuição deve ser mantida no nível inferior para melhorar a resposta do processo.

De acordo com as figuras que representam a superfície de resposta e o diagrama de contorno para a quantidade de água removida (Figuras IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4), observa-se que o processo de liofilização do suco de laranja encontra-se otimizado para o menor valor de espessura, para o congelamento através de “freezer” de temperatura ultra-baixa, para o produto cominuído e sem aditivo. O valor de espessura deve ser mantido entre aproximadamente 2,3 e 2,5 cm como pode ser verificado nas Figuras IV.2 e IV.3. Em relação à variável forma de congelamento, esta encontra-se otimizada para a forma de congelamento utilizando “freezer” de temperatura ultra-baixa, Figura IV.4, embora a forma de congelamento não tenha representado grande influência na resposta do processo, como pode ser verificado na Figura IV.1. Quanto à variável cominuição, analisando as Figuras IV.2 e IV.4, verifica-se que o ideal é utilizar o produto cominuído. De acordo com a Figura IV.3, a presença de aditivo em relação a variável espessura, não contribui para o aumento da quantidade de água removida do processo.

IV.4 Curva de secagem

Construiu-se a curva de secagem para o suco de laranja não pasteurizado após a otimização do processo. Esta curva é apresentada na Figura IV.5.

A equação da curva ajustada, Equação IV.3, mostrada na Figura IV.5 pode ser vista logo abaixo:

$$y = y_0 + A I e^{\left(\frac{-x}{II}\right)} \quad (IV.3)$$

onde:

y = quantidade de água removida (%);

y₀ = 99,7897;

$A1 = -100,5;$

$x = \text{tempo (h)};$

$t1 = 8,35872.$

O coeficiente de correlação da curva ajustada mostrada na Figura IV.5 é 0,99565.

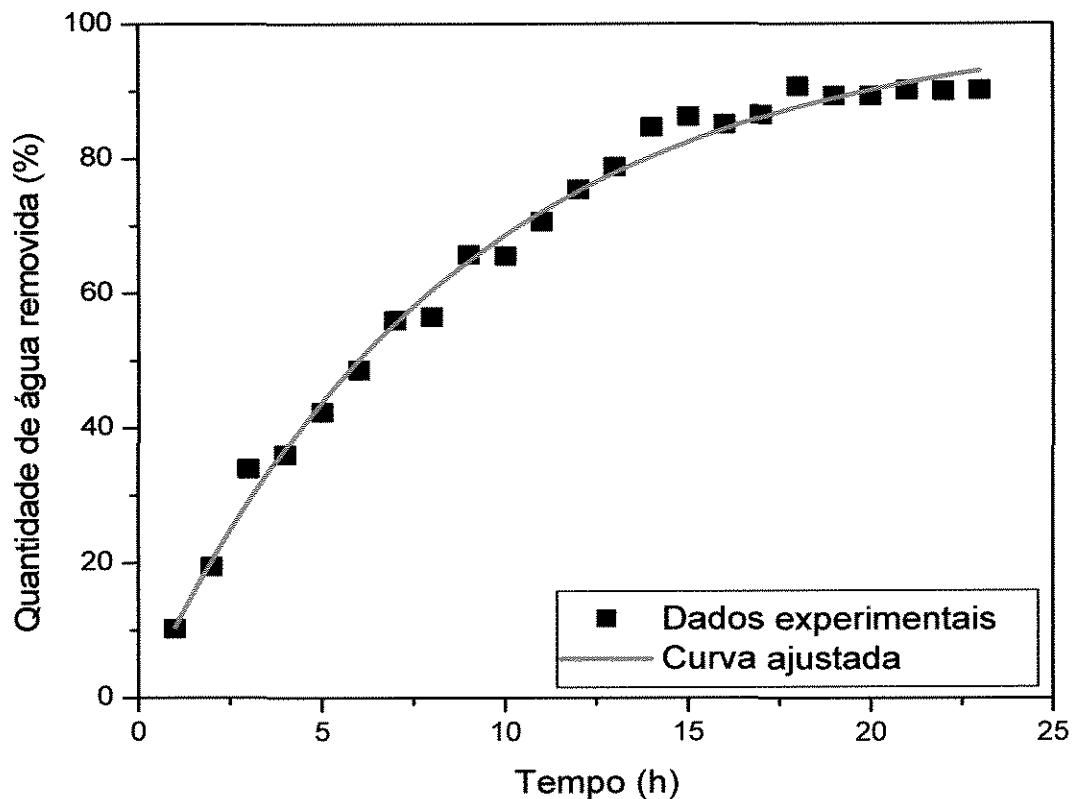


Figura IV.5: Curva de secagem do suco de laranja após otimização.

Analisando a Figura IV.5, observa-se que o tempo de liofilização do suco de laranja não pasteurizado foi de aproximadamente 18 horas de liofilização, pois neste tempo a quantidade de água removida no processo permaneceu aproximadamente constante.

Na Figura IV.6 apresenta-se a curva de secagem construída antes da otimização do processo, utilizando espessura do produto de 2,3 cm e sem cominuição do produto e a curva de secagem construída após a otimização do processo.

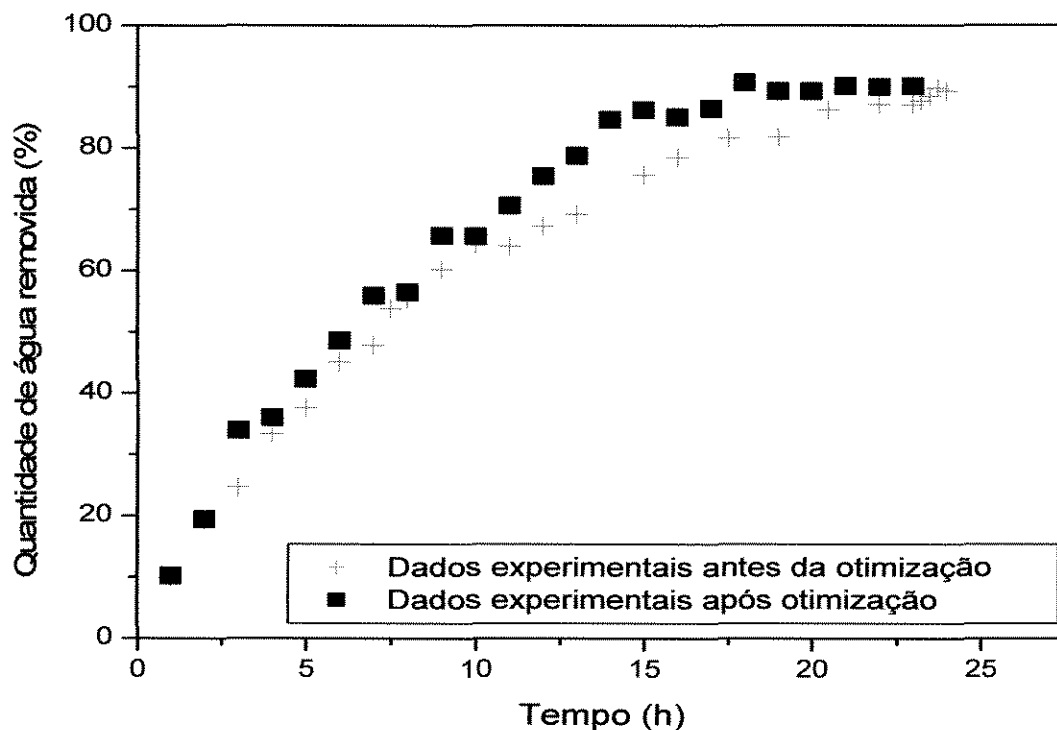


Figura IV.6: Curvas de secagem antes e após otimização.

Após a otimização do processo, o tempo de liofilização foi reduzido em 6 horas, ou seja, houve uma diminuição significativa no custo do processo.

IV.5 Análise de umidade por Infra-vermelho e análise de atividade de água

O teor de água residual contido na amostra após a secagem foi determinada no Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000.

A determinação da atividade da água foi realizada no Aqualab modelo 3TE DECAGON, que foi mantido a temperatura de 25°C. O equipamento apresenta um erro de $\pm 0,001$.

O valor médio da umidade e da atividade de água do suco de laranja não pasteurizado liofilizado encontram-se na Tabela IV.5. Ambas as análises foram feitas em triplicata.

Tabela IV.5: Umidade e atividade de água do suco de laranja não pasteurizado liofilizado.

Umidade (%)	Atividade de água
1,1	0,244

Baseado no que foi descrito no item III.2.7.1.2 do Capítulo III, verifica-se que o valor da umidade obtida é aceitável. É importante lembrar que neste valor de umidade obtido pode estar embutido um erro devido ao breve contato da amostra com o ar, já que o produto liofilizado é muito higroscópico. Para o valor de atividade de água obtido, não ocorrerá crescimento de microorganismos, pois segundo JAYARAMAN e DAS GUPTA (1995) microorganismos não crescem nos alimentos desidratados quando a faixa da atividade da água é menor ou igual a 0,6-0,7.

IV.6 Análise morfológica

A análise morfológica para as amostras da primeira forma de preparo utilizando respectivamente, fita dupla face e fita de carbono sobre os porta-amostras, como explicado no item III.2.7.1.3 pode ser verificada nas Figuras IV.7 e IV.8. Analisando estas figuras, pode-se observar que não foi possível verificar uma estrutura bem definida do produto liofilizado. A Figura IV.7 mostra a análise morfológica do suco de laranja não pasteurizado desidratado numa magnitude de 100x e a Figura IV.8 numa magnitude de 50x e 200x.

A análise morfológica para as amostras que foram preparadas pela segunda forma de preparo após a secagem seguindo a metodologia de JESUS (2002) e utilizando respectivamente, fita dupla face e fita de carbono sobre os porta-amostras, podem ser verificadas nas Figuras IV.9 e IV.10. Analisando estas figuras, ainda não foi possível visualizar bem a estrutura do produto liofilizado. A Figura IV.19 mostra a análise

morfológica do suco de laranja não pasteurizado desidratado numa magnitude de 100x e a Figura IV.10 numa magnitude de 50x e 200x.

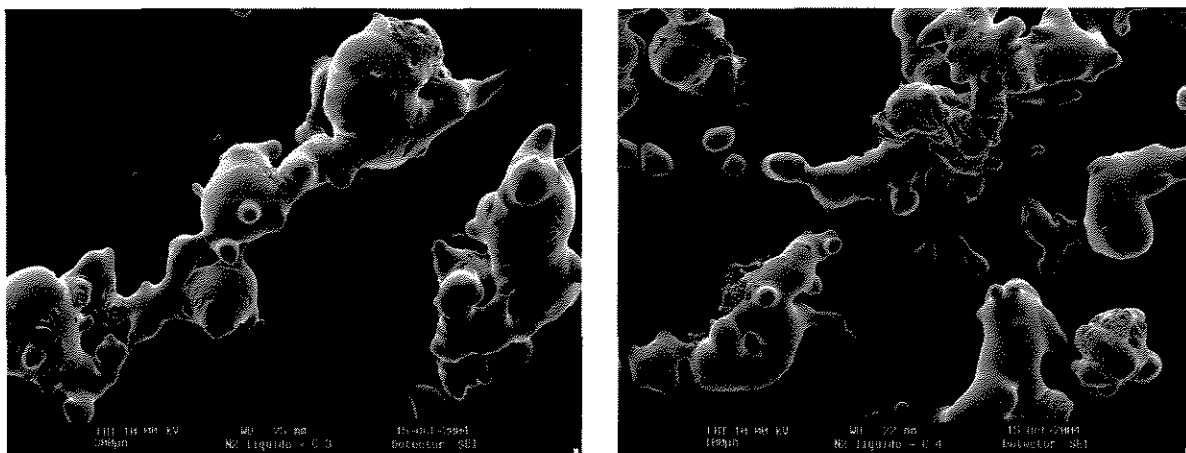


Figura IV.7: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita dupla-face.

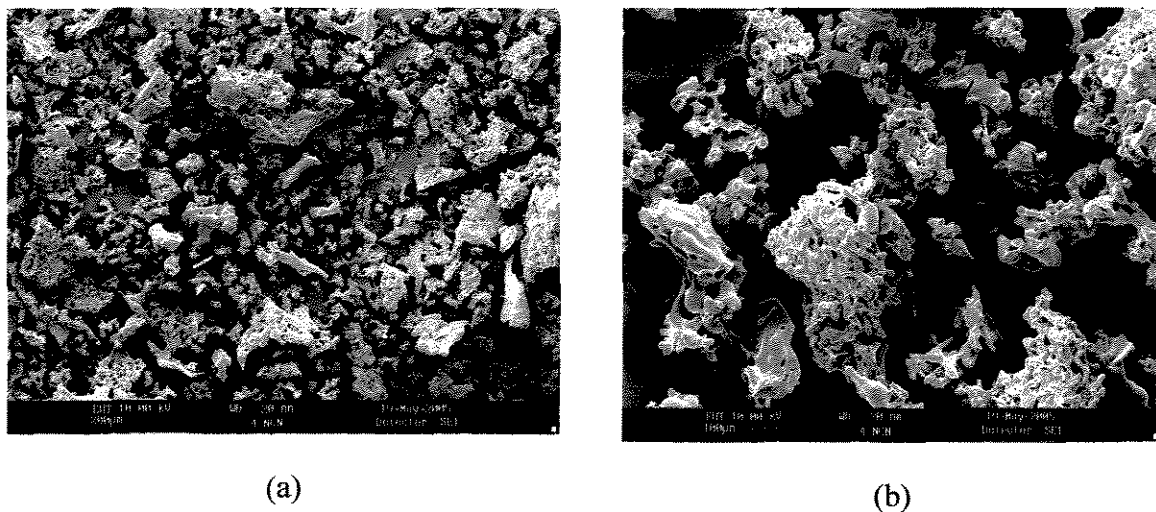


Figura IV.8: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de (a) 50x e (b) 200x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita de carbono.

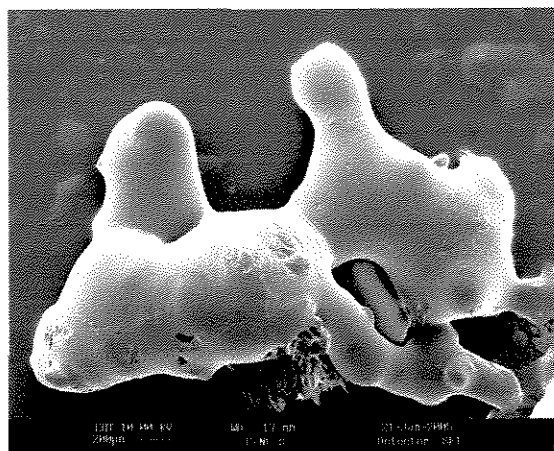
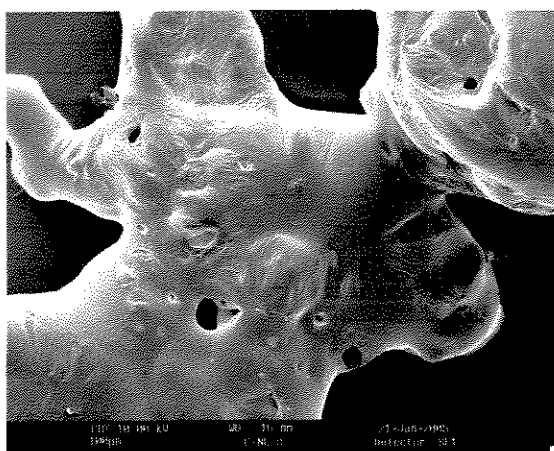
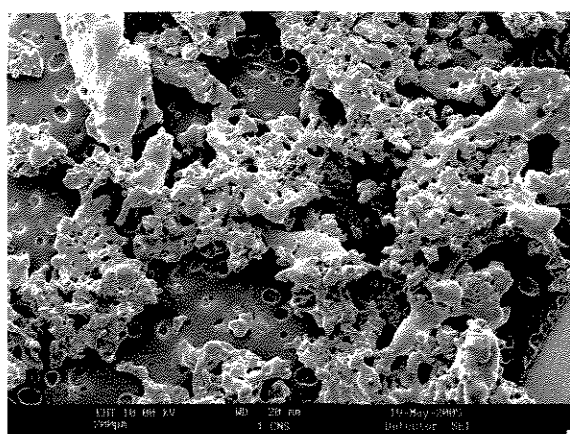
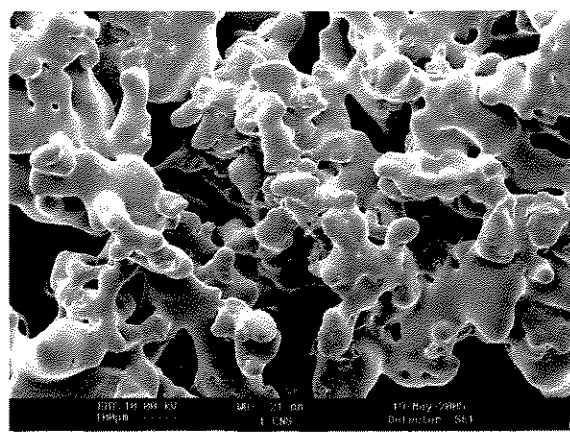


Figura IV.9: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido, seguindo a metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita dupla-face.



(a)



(b)

Figura IV.10: Fotomicrografias do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de (a) 50x e (b) 200x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido, seguindo a metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita de carbono.

Analisando as Figuras IV.7-IV.10, acredita-se que o produto por ser muito higroscópico possui uma tendência em aglomerar-se com facilidade instantaneamente, o

que prejudica a verificação da estrutura dos poros formada após a liofilização. Além disso, foi observado estrutura lamelar no produto liofilizado.

Pode ser verificado nas Figuras IV.9 e IV.10 que mesmo utilizando diferente forma de preparo para as amostras liofilizadas, acredita-se que o produto, por ser muito higroscópico possui uma tendência em aglomerar-se com facilidade instantaneamente.

Segundo FLOSDORF (1947), o suco de laranja é altamente higroscópico após a secagem.

IV.7 Análise sensorial e análise da cor

Dez provadores preencheram uma ficha de análise sensorial para o suco de laranja liofilizado não pasteurizado. O modelo da ficha encontra-se na Figura D.1 do Apêndice D. As fichas preenchidas pelos provadores encontram-se no Apêndice D do trabalho. A partir da análise destas fichas, construiu-se um gráfico de Pareto, que pode ser observado na Figura IV.11.

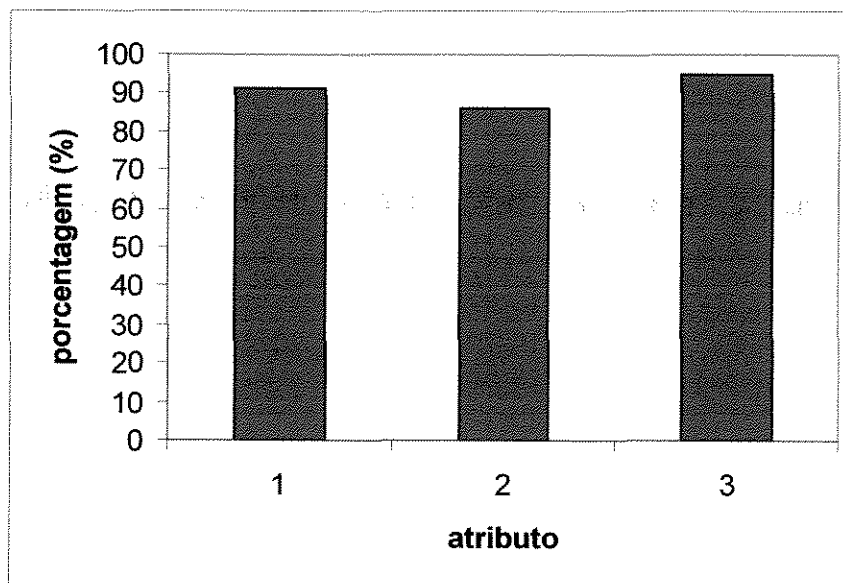


Figura IV.11: Gráfico de Pareto.

O gráfico de Pareto foi construído a partir da média do resultado dos provadores para cada um dos atributos (cor, acidez e impressão global). No eixo y, encontra-se o percentual de aceite do suco para cada atributo estipulado. No eixo x, encontra-se o atributo. O número 1 refere-se à cor, o número 2 refere-se à acidez e o número 3 refere-se à impressão global.

Analizando o gráfico de Pareto, Figura IV.11, observou-se que todos os parâmetros analisados na análise sensorial apresentaram resultados satisfatórios. A partir do resultado do parâmetro impressão global, pode-se concluir que o suco de laranja liofilizado não pasteurizado apresentou boa proximidade ao suco de laranja natural.

O suco de laranja natural foi comparado com as cores padrões (mostradas na Figura III.7), e sua coloração ficou entre as amostras 4 e 5. O suco de laranja liofilizado não pasteurizado, após ser reidratado e comparado com os padrões também mostrou uma coloração entre as amostras padrões 4 e 5. Portanto, a coloração do suco de laranja liofilizado não pasteurizado e reidratado se equiparou com a cor do suco de laranja natural.

Segundo KROKIDA et.al (2001), liofilização é um processo que produz produtos com melhora nas características de cor. Ensaios liofilizados mantêm suas cores intactas.

IV.8 Conclusões

Baseada na Tabela IV.2, conclui-se que na faixa de estudo considerada, a variável que mais influenciou na resposta do processo foi a espessura. Constatou-se que a melhor configuração para se trabalhar na faixa de estudo considerada, é utilizar menor valor de espessura e produto cominuído, já que uma maior área interfacial proporciona uma maior transferência de calor e de massa, facilitando a remoção da água no processo. A presença de aditivo neste caso, não aumentou a quantidade de água removida no processo. Além disso, o aroma do aditivo maltodextrina alterou o aroma do produto em estudo. O congelamento através do “freezer” de temperatura ultra-baixa proporcionou uma maior quantidade de água removida no processo.

Realizando a otimização através da metodologia de superfície de resposta, conclui-se que a matéria-prima utilizada deve apresentar o valor da espessura na faixa de

aproximadamente 2,3 e 2,5 cm, ser congelada em “freezer” de temperatura ultra-baixa, ser cominuída e não ser adicionado aditivo na mesma.

Verificou-se que após a otimização do processo de liofilização do suco de laranja através do uso da ferramenta metodologia de superfície de resposta, houve redução do tempo de liofilização do produto em estudo, o que implica diretamente em redução do custo do processo. A redução do tempo de processamento foi de 6 horas.

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, não foi possível verificar uma estrutura bem definida dos poros do produto liofilizado.

Baseado na análise sensorial e na análise de cor, verificou-se que o suco de laranja liofilizado não pasteurizado apresentou em termos de qualidade, uma boa proximidade ao suco de laranja natural, quase imperceptível aos provadores.

CAPÍTULO V: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR BOSS (2004) E BOSS et al. (2004) PARA O SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO

Neste capítulo será apresentada a validação do modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) a partir do modelo proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997).

V.1 Introdução

Nesta etapa do trabalho, serão apresentados os balanços de massa e energia do modelo matemático nos quais foi baseado o modelo matemático proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997). Também será apresentado o modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004). As equações do modelo foram resolvidas transformando as equações parciais em ordinárias pela aplicação da técnica de colocação ortogonal com relação à posição na camada e correspondente à solução no tempo de secagem pelo método das linhas (BOSS, 2004). Foi realizada a validação do modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) para o suco de laranja não pasteurizado. O modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) pode ser utilizado para vários produtos e já foi validado para o café, para o leite e neste trabalho está sendo validado para o suco de laranja não pasteurizado.

V.2 Modelo matemático da literatura

Neste item será apresentado o modelo proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004). As considerações para o desenvolvimento do modelo matemático estão listadas a seguir:

- Transferência unidimensional de calor e massa na interface e na superfície;
- A espessura na interface é infinitesimal;

- Na interface, a concentração de vapor d'água está em equilíbrio com o gelo;
- Na região dos poros, a matriz sólida e o gás que se encontra enclausurado, estão em equilíbrio térmico;
- A região congelada é considerada homogênea, com condutividade térmica, densidade e calor específico constante, contém uma proporção significativa de gases dissolvidos.
- A resistência à transferência de calor nos lados e no fundo das bandejas pode ser negligenciada devido a sua resistência de contato desprezível.

Na Figura II.5 do capítulo II pode ser visualizada a camada de secagem (I) e camada de congelamento (II). Abaixo são apresentadas as equações para os balanços de energia na camada de secagem (I) e na camada de congelamento (II) e o balanço material na camada de secagem (I), para o estágio primário:

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_{Ie} \left(\frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} \right) - \frac{cp_g}{\rho_{Ie} \cdot cp_{Ie}} \left(\frac{\partial(N_I T_I)}{\partial x} \right) + \frac{\Delta H_v \rho_I}{\rho_{Ie} \cdot cp_{Ie}} \left(\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right), \quad 0 \leq x \leq X \quad (V.1)$$

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = \alpha_{II} \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2}, \quad X \leq x \leq L \quad (V.2)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_w}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_w \varepsilon} \frac{\partial N_w}{\partial x} - \frac{\rho_I}{M_w \varepsilon} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (V.3)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_{in}}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_{in} \varepsilon} \frac{\partial N_{in}}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (V.4)$$

onde T_I é a temperatura (K) na região de secagem, t é o tempo (s), α_{Ie} difusividade térmica (m^2/s) efetiva na região de secagem, cp_g capacidade calorífica específica à pressão constante (J/kg K), ρ_{Ie} densidade efetiva (kg/m^3) na região de secagem, cp_{Ie} capacidade calorífica específica efetiva na região de secagem, N_I é o fluxo de massa ($kg/m^2 \cdot s$) total, ΔH_v é o calor de vaporização da água (J/kg), ρ_I densidade (kg/m^3) na região de secagem, C_{sw} concentração limite de água (kg de água/kg de sólido), x é a coordenada espacial, T_{II}

(K) é a temperatura na região de congelamento, α_{II} difusividade térmica (m^2/s) na região de congelamento, R a constante universal dos gases, p_w pressão parcial do vapor d'água, M_w peso molecular do vapor d'água, ε fração de vazio, p_{in} pressão parcial do gás inerte e M_{in} peso molecular do gás inerte.

O estágio secundário de secagem envolve a remoção da água. O balanço de energia é dado pela Equação V.5:

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \alpha_{le} \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \right) - \frac{cp_g}{\rho_{le} \cdot cp_{le}} \left(\frac{\partial(N_l T_l)}{\partial x} \right) + \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} \cdot cp_{le}} \left(\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right), 0 \leq x \leq L \quad (V.5)$$

V.3 Modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004)

O modelo matemático de BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) apresenta modelagem para os períodos de secagem, mas não para o período de congelamento.

O sistema de equações diferenciais parciais originadas dos modelos matemáticos foi resolvido primordialmente por colocação ortogonal para a discretização de uma das coordenadas, em associação com o método das linhas. A integração do sistema, com relação ao tempo, foi realizada através de algoritmo baseado no método de Runge-Kutta.

O modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) é apresentado a seguir:

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} \cdot cp_{le}} \left(\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot cp_{le}} \left(\frac{\partial(N_l T_l)}{\partial x} \right) \cdot \frac{C_l \cdot P}{n(C_2 \cdot \rho_{le} \cdot L)} \quad (V.6)$$

Onde n é a diferença entre o quanto o termo $(C_2 \cdot \rho_{le} \cdot L)$ influi mais na liofilização do que o termo $(C_l \cdot P)$. Para a maioria das liofilizações o valor de $n=9,5$ como pode ser verificado na Tese de Doutorado de BOSS (2004).

A Equação V.6 é utilizada para os dois períodos de secagem diferindo os dados a serem substituídos de acordo com o período e a posição na camada de secagem a que se referem.

A equação de balanço de energia para o estágio de congelamento encontra-se a seguir:

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = \alpha_{II} \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2}, \quad X \leq x \leq L \quad (V.7)$$

As equações do balanço de massa utilizado encontram-se abaixo:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_w}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_w \varepsilon} \frac{\partial N_w}{\partial x} - \frac{\rho_I}{M_w \varepsilon} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \quad (V.8)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_{in}}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_{in} \varepsilon} \frac{\partial N_{in}}{\partial x} \quad (V.9)$$

Abaixo são apresentadas as Equações V.10.a e V.10.b, que representam respectivamente, a difusividade térmica (m²/s) efetiva na região de secagem e de congelamento:

$$\alpha_{Ie} = \frac{k_{Ie}}{\rho_{Ie} C p_{Ie}} \quad (V.10.a)$$

$$\alpha_{II} = \frac{k_{II}}{\rho_{II} C p_{II}} \quad (V.10.b)$$

onde ρ_{II} é a densidade (kg/m^3) na região de congelamento, Cp_{II} a capacidade calorífica específica na região de congelamento (J/kg K), k_{Ic} a condutividade térmica efetiva na região de secagem (kW/m.K) e k_{II} a condutividade térmica na região de congelamento (kW/m.K) (BOSS, 2004).

O termo $\frac{\partial C_{sw}}{\partial t}$ nas Equações V.6 e V.8 leva em consideração mudanças na concentração de água adsorvida ou limite com o tempo. Diferentes mecanismos de taxa têm sido considerados para descrever a mudança na concentração limite de água com o tempo, mas de acordo com os trabalhos realizados por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) o melhor mecanismo encontrado para descrever o comportamento dinâmico da remoção de água, satisfatoriamente, é o mecanismo da taxa de dessorção de primeira ordem:

$$\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} = -k_d C_{sw} \quad (\text{V.11})$$

De acordo com o modelo “dusty gas” detalhado por GLOOR et al. (1987) desenvolveram-se as seguintes expressões para o fluxo de massa do vapor d’água e fluxo de massa do gás inerte.

Fluxo de massa do vapor d’ água:

$$N_w = -\frac{M_w}{RT_l} \left(k_1 \frac{\partial p_w}{\partial x} + k_2 p_w \left(\frac{\partial p_w}{\partial x} + \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) \quad (\text{V.12})$$

Fluxo de massa do inerte:

$$N_{in} = -\frac{M_{in}}{RT_l} \left(k_3 \frac{\partial p_{in}}{\partial x} + k_4 p_{in} \left(\frac{\partial p_w}{\partial x} + \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) \quad (\text{V.13})$$

onde k_1 é a constante de difusividade “bulk” $= C_2 D_{w,in}^0 K_w / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$, k_2 e k_4 são as constantes de difusividade “self” $= K_w K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P) + (C_{01} \mu_{mx})$ e k_3 é a constante de difusividade “bulk” $= C_2 D_{w,in}^0 K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$. C_{01} é uma constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo de permeabilidade relativa D’Arcy, C_2 (adimensional) é uma constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase “bulk” dentro dos poros e da difusividade “bulk” do gás livre, $D_{w,in}^0 = D_{w,in} P$, $D_{w,in}$ é a difusividade do gás livre numa mistura binária vapor d’água e gás inerte, P é a pressão total na camada de secagem, K_{mx} significa a difusividade de Knudsen para a mistura binária do gás ($K_{mx} = y_w K_{in} + y_{in} K_w$), K_{in} é a difusividade de Knudsen do gás inerte ($K_{in} = C_1 (RT_1 / M_{in})^{0.5}$), K_w é a difusividade de Knudsen do vapor d’água ($K_w = C_1 (RT_1 / M_w)^{0.5}$), C_1 é uma constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo da permeabilidade relativa de Knudsen e μ_{mx} é a viscosidade da mistura do gás.

A contribuição da difusividade térmica para o fluxo de massa é insignificante em comparação com a contribuição dos mecanismos de transferência de massa.

As condições iniciais e limites das Equações (V.6) à (V.9) para o estágio de secagem primário encontram-se a seguir:

$$T_I = T_{II} = T_x = T^0 \text{ para } t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (V.14)$$

$$p_w = p_w^0, p_{in} = p_{in}^0 \text{ para } t = 0, 0 \leq x \leq X \quad (V.15)$$

$$C_{sw} = C_{sw}^0 \text{ para } t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (V.16)$$

$$q_I = -k_{lc} \frac{\partial T_I}{\partial x} \Big|_{x=0} \text{ para } x = 0, t > 0 \quad (V.17)$$

Para a transferência de calor na superfície superior de secagem (BOSS, 2004):

$$k_{II} \frac{\partial T_{II}}{\partial x} \Big|_{x=X} - k_{Ic} \frac{\partial T_I}{\partial x} \Big|_{x=X} + V(\rho_{II} C p_{II} T_{II} \Big|_{x=X} - \rho_I C p_I T_I \Big|_{x=X}) + N_t C p_g T_x = -\Delta H_s N_t \quad (V.18)$$

para $x = X$, $0 < t \leq t_{X=L}$.

$$T_I = T_x = T_{II} \text{ para } x = X, t > 0 \quad (V.19)$$

$$q_{II} = -k_{II} \frac{\partial T_{II}}{\partial x} \Big|_{x=L}, \text{ para } x = L, t > 0 \quad (V.20)$$

Para a radiação somente:

$$q_{II} = \sigma \cdot F(T_{LP}^4 - (T_{II}(t,0))^4), t > 0 \quad (V.21)$$

onde T_{LP} é a temperatura inferior da placa (BOSS, 2004).

Para o fino filme entre o material congelado e a placa inferior:

$$q_{II} = k_f (T_{LP} - (T_{II}(t,L))), t > 0 \quad (V.22)$$

onde k_f é o valor da condutividade térmica do filme (BOSS, 2004).

Quanto à pressão:

$$p_w = p_{w0}, p_{in} = p_{in0} = P_0 - P_{w0} \text{ para } x = 0, t > 0 \quad (V.23)$$

$$p_w = f(T_x) \text{ para } x=X, 0 < t \leq t_{X=L} \quad (V.24)$$

$$\frac{\partial p_{in}}{\partial x} \Big|_{x=X} = 0 \text{ para } x = X, 0 < t \leq t_{X=L} \quad (V.25)$$

A variável p_{w0} , pressão parcial inicial do vapor d'água na câmara, é usualmente determinada pelo projeto do condensador e é considerada constante dentro da câmara de secagem (BOSS, 2004).

O modelo matemático é especificado por um balanço de massa na interface ($x=X$) no qual é definida a velocidade na interface, V , como (BOSS, 2004):

$$V = \frac{dX}{dt} = -\frac{N_w|_{x=X}}{\rho_{II} - \rho_I} \quad (V.26)$$

A seguir apresenta-se a condição inicial para a Equação V.26:

$$X = 0 \text{ para } t = 0 \quad (V.27)$$

As equações anteriores descrevem o comportamento dinâmico do estágio primário de secagem e este modelo envolve o movimento da camada que representa a variação da posição da sublimação na interface ($X=X(t)$) com o tempo. A variação da posição da sublimação na interface ($X=X(t)$) com o tempo é extremamente complicada de ser calculada. Na maioria das vezes considera-se esta variação muito pequena e estipula-se um valor constante (BOSS, 2004).

Há dois limites para o estágio primário, sendo eles listados a seguir:

- A temperatura na superfície $T_I(t,0)$ não deve ser tão alta porque pode causar dano (queima) ao produto;
- As temperaturas na interface T_x e $T_{II}(t,L)$ devem ser menores que a temperatura de derretimento do material.

O estágio secundário de secagem envolve a remoção da água. O balanço de energia é dado pela Equação V.6. As equações de balanço de massa são dadas pelas Equações V.8 e V.9, que são as mesmas do primeiro período de secagem.

As condições iniciais e limites para o estágio de secagem secundário são mostradas a seguir:

$$T_l = \gamma(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{V.28})$$

$$q_l = -k_{le} \frac{\partial T_l}{\partial x} \Big|_{x=0} \text{ para } x = 0, t > t_{X=L} \quad (\text{V.29})$$

$$q_{ll} = -k_{le} \frac{\partial T_l}{\partial x} \Big|_{x=L} \text{ para } x = L, t > t_{X=L} \quad (\text{V.30})$$

Para a transferência de calor por radiação:

$$q_l = \sigma \cdot F \left(T_{up}^4 - (T_l(t,0))^4 \right), t > t_{X=L} \quad (\text{V.31})$$

A seguir encontram-se as condições iniciais e limite para as equações de balanço material para o estágio secundário de secagem:

$$p_w = \delta(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{V.32})$$

$$p_{in} = \theta(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{V.33})$$

$$C_{sw} = v(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{V.34})$$

$$p_w = p_{w0}, p_{in} = p_{in0} = p_0 - p_{w0} \text{ para } x = 0, t = t_{X=L} \quad (\text{V.35})$$

$$\frac{\partial p_w}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \text{ para } x=L, t < t_{X=L} \quad (\text{V.36})$$

$$\frac{\partial p_{in}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \text{ para } x=L, t > t_{X=L} \quad (\text{V.37})$$

As funções $\gamma(x)$, $\delta(x)$, $\theta(x)$ e $v(x)$ proporcionam o perfil de T_l , p_w , p_{in} e C_{sw} no final do estágio primário e início do estágio secundário da secagem. Estes perfis são obtidos através da solução do modelo matemático referente ao estágio primário de secagem (BOSS et.al, 2004). As equações do modelo matemático para o estágio secundário da secagem também são resolvidas por colocação ortogonal.

Os resultados teóricos são obtidos resolvendo as Equações V.6 - V.11 e V.26 para o estágio primário e Equações V.8 - V.10 e V.6 para o estágio secundário.

Para a resolução do modelo matemático foi utilizado um programa executável computacional em linguagem FORTRAN (Digital 6.1) desenvolvido na Tese de Doutorado de BOSS (2004).

A Tabela V.1 apresenta os valores dos parâmetros de entrada utilizados no Programa desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).

As constantes cinéticas são apresentadas na Tese de Doutorado de BOSS (2004).

Tabela V.1: Valores dos parâmetros de entrada utilizados no Programa desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).

Parâmetros	Valores
C_{sw}^0 kg água/kg sólidos	0,9
ESPESSURA, m	0,023
P, N/m ²	2,6
ρ_{le} , kg/m ³	400,0
ρ_I , kg/m ³	380,0
ρ_{II} , kg/m ³	2000,0
Número de Pontos da Colocação Ortogonal (N)	10
PASSO DE INTEGRAÇÃO	0,01
PRECISÃO REQUERIDA	0,001
TEMPO INICIAL (s)	0
TEMPO DE AMOSTRAGEM (s)	3600
TEMPO FINAL (s)	100800

V.4 Validação do modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004)

Será apresentada a validação do modelo matemático proposto para os dados experimentais do suco de laranja não pasteurizado.

A curva de secagem obtida para o suco de laranja não pasteurizado, encontra-se no Apêndice A do trabalho (Figura A.1).

Na Figura V.1 pode ser visto os dados experimentais e a curva obtida através do modelo proposto.

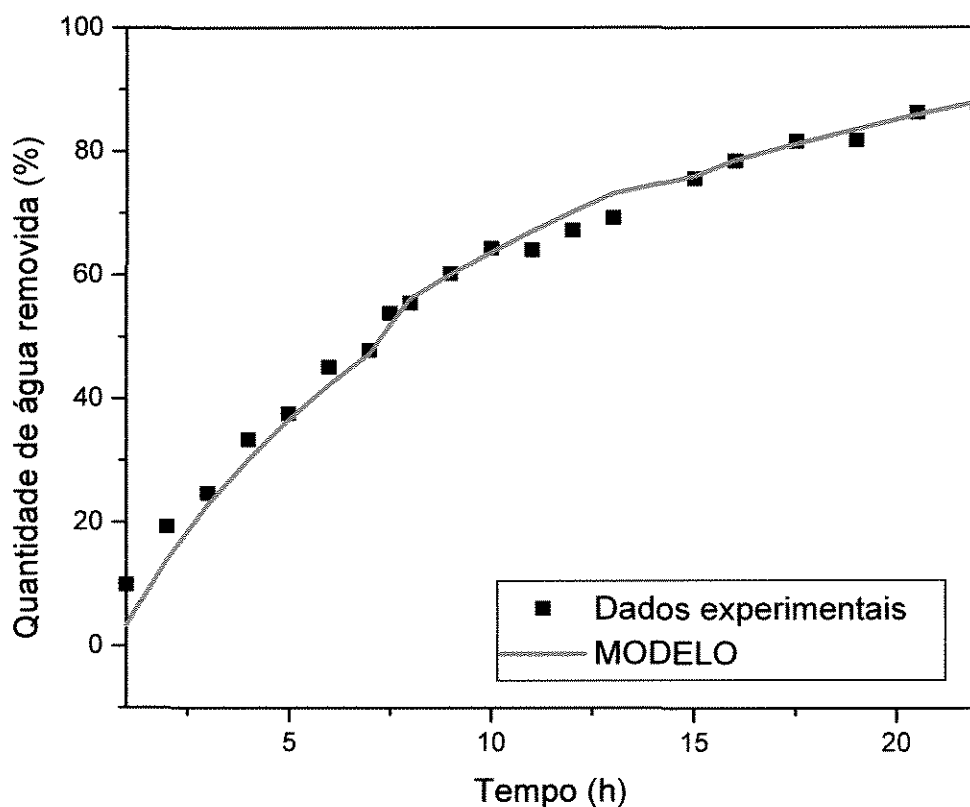


Figura V.1: Comparação dos dados experimentais do suco de laranja não pasteurizado e os dados obtidos pelo modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).

A seguir, na Figura V.2 apresenta-se o algoritmo simplificado de resolução do modelo matemático de BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).

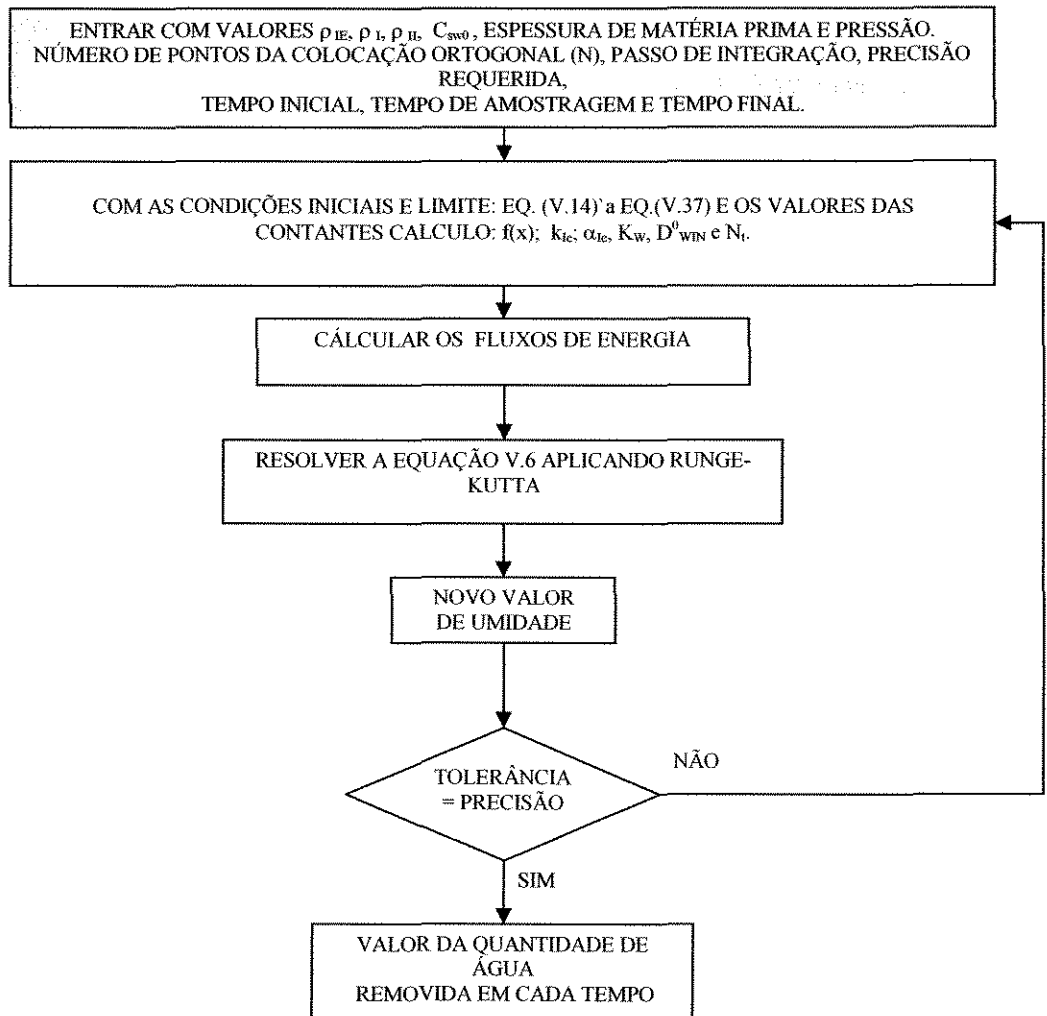


Figura V.2: Algoritmo simplificado de resolução do modelo matemático de BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).

V.5 Conclusão

Analisando a Figura V.1, verificou-se que, para o processo em estudo, isto é, para o processo de liofilização do suco de laranja não pasteurizado, os dados experimentais são

bem representados pelo modelo matemático desenvolvido por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004).

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Encontra-se neste capítulo as conclusões finais do trabalho desenvolvido e sugestões para trabalhos futuros.

VI.1 Conclusões finais

Através do uso da ferramenta planejamento fatorial, foi possível verificar quais as variáveis e interações entre variáveis que mais influenciaram, ou seja, quais foram mais significativas na resposta do processo. Para a faixa de estudo considerada, a espessura foi a variável que mais influenciou na resposta do processo. A melhor configuração para se trabalhar nesta faixa é utilizar menor valor de espessura e o produto cominuído, pois estas condições proporcionam uma maior área interfacial de secagem, conseqüentemente uma maior quantidade de água é removida. Ainda utilizando o planejamento fatorial foi possível obter um modelo matemático algébrico de 1ª ordem.

A otimização proporcionou uma redução no tempo de liofilização do processo em estudo, implicando em redução do custo do mesmo. Foi possível através da otimização reduzir o tempo de processamento em 6 horas.

As análises de atividade de água e do teor de umidade que foram feitas para verificação da qualidade do produto mostraram resultados satisfatórios. Quanto à análise sensorial e a análise de cor, foi possível obter um suco de laranja liofilizado não pasteurizado com boa proximidade ao suco de laranja natural. Em relação à análise morfológica, não foi possível visualizar bem a estrutura dos poros do produto liofilizado, mesmo utilizando uma forma de preparo para as amostras liofilizadas.

Os dados obtidos através do modelo matemático proposto por BOSS (2004) e BOSS et al. (2004) foram validados para o processo de liofilização do suco de laranja não pasteurizado. O modelo representa bem os dados experimentais.

VI.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir encontram-se descritas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Analisar outras propriedades do suco de laranja, como por exemplo: cor, teor de vitamina C, óleos essenciais, açúcares, ácidos e d'limoneno, após o processo de liofilização (verificação da qualidade do produto);
- Estudar formas de preparo de amostra para que seja possível visualizar melhor os poros formados no produto liofilizado por MEV;
- Utilizar outros processos de secagem para secagem do suco de laranja e compará-los com o processo estudado neste trabalho, em relação ao custo, variáveis importantes no processo.
- Proposição e Avaliação de outros possíveis procedimentos operacionais, como oscilação de pressão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABECitrus Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível em:

<<http://www.abecitrus.com.br/indicebr.html>>. Acesso em: 13 julho 2004.

ADAMS, G.D.J. Freeze-drying of biological materials. **Drying Technology**, v. 9, n. 4, p.891-925, 1991.

ALCAIDE, L.J., FARRADAS, E.G., GONZALEZ, A.R. Estudio cinético de la liofilización de crema de leche. **Anales de Química de la Real Sociedad Española de Física y Química**. v.74, p.134-140, 1978.

BARROS NETO, B., BRUNS, R.E., SCARMINIO, I.S. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995, 165 p.

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

BOSS, E.A.; MACIEL FILHO, R.M.; TOLEDO, E.C.V. Freeze drying process: real time model and optimization. **Chemical Engineering and Processing**. v.43, p.1475-1485, 2004.

BOX, J., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. **Statistic for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**. New York: Winley, 1978, 653 p.

DALGLEISH, J. McN. **Freeze-drying for food industries**. Londres: Elsevier Applied Science, 1990. p.116, 156.

EARGEMAN, B.A. Orange juice color measurement using general purpose tristimulus colorimeters. **Journal of Food Science**, v.43, p.428-430, 1978.

ELIA, A.M., BARRESI, A.A. Intensification of transfer fluxes and control of product properties in freeze-drying. **Chemical Engineering and Processing**, v. 37, n. 5, p.347-358, September 1998.

ETZEL, M.R.; KING, C.J. Retention of volatile components during freeze drying of substances containing emulsified oils. **Journal of Food Technology**. v. 15, p.577-588, 1980.

FLOSDORF, E.W. Freeze-drying as applied to penicillin, blood plasma and orange juice. **Chemical Engineering Progress**. v.43, n.7, p.343-348, 1947.

GEORGE, J.P.; DATTA, A.K. Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetables slices. **Journal of Food Engineering**. v.52, p. 89-93, 2002.

GLOOR, P.J., CROSSER, O.K., LIAPIS, A.I. Dusty-Gas parameters of activate carbon adsorbent particles. **Chemical Engineering Communications**. v.59, p.95-105, 1987.

GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., ECHLN, P., JOY, D.C., ROMIC Jr, A.D., LYMAN, C.E., FIORI, C., LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. A text for biologist, materials scientists and geologists. Second Edition. New York: Plenum Press, p. 149-163, 1992.

HARDING, P.L., et al. Seasonal changes in Florida oranges. Technical Bulletin. Washington, DC: US. Department of Agriculture, n. 753, 1940 apud KIMBALL, D.A. **Citrus Processing**. Second Edition. California: Aspen Publishers, Inc., 1999. p. 7-9, 252.

JAYARAMAN, K.S., DAS GUPTA, D.K. Drying of Fruits and Vegetables, In: MUJUMDAR, A.S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker, 1995, p.672-673, 675-677, 679-680.

JESUS, S. S. Desenvolvimento e análise do processo de secagem de α -amilase por microondas a vácuo, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 161 p. Tese (Mestrado).

KIMBALL, D.A. **Citrus Processing**. Second Edition. California: Aspen Publishers, Inc., 1999. p. 7-9.

KING, C.J. Processing approaches for limited freeze drying. **Journal of Food Science**. v.41, n.3, p.612-618, 1976.

KING, C.J. **Freeze-drying of foods**. London: Butterworths, 1971, p. 48-49.

KING, C.J.; CLARK, J.P. Convective heat transfer for freeze drying of foods. **Food Technology**. v.22, n.10, p.33-37, March 1968.

KRAMER, G.N, De ANGELIS L., PAUWELS, J., OOGHE, W., BELLIARDO, J.J.

The freeze-drying of orange juice for the preparation of reference materials. **Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie**, v. 332, n. 6, p. 694-697, 1988.

KROKIDA, M.K., MAROULIS, Z.B., SARAVACOS, G.D. The effect of the method of drying on the colour of dehydrated products. **International Journal of Food Science and Technology**. v.36, p.53-59, 2001.

LABUZA, T.P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water, In: Duckworth, R.B (ed.). **Water relations of foods**. London: Academic Press, 1975, p.155-172.

LABUZA, T.P. **Crit. Rev. Fd Technolol.** v.3, p.355, 1971 apud LABUZA, T.P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water, In: Duckworth, R.B (ed.). **Water relations of foods**. London: Academic Press, 1975, 716 p.

LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**. v.22, n.3, p.263-272, 1968.

LIAPIS, A.I., BRUTTINI, R. A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: comparison between experimental data and theory. **Separations Technology**, v. 4, n. 3, p. 144-155, Jul 1994.

LIAPIS, A.I., LITHEFIELD, R.J. Optimal control of a freeze dryer II. **Chemical Engineering Science**, v. 37, n. 1, p.45-55, 1982.

LIAPIS, A.I., LITHEFIELD, R.J. Optimal control of a freeze dryer-I. **Chemical Engineering Science**, v. 34, p. 975-981, 1979.

LIAPIS, A.I., MILLMAN, M.J., MARCHELLO, J.M. An Analysis of the Lyophilization Process Using a Sorption-Sublimation Model and Various Operational Policies. **AIChE Journal**, v. 31, n. 10, p. 1594-1604, 1985.

LIAPIS A.I., PIKAL, M.J., BRUTTINI R. Research and development needs and opportunities in freeze drying. **Drying Technology**, v. 14, n. 6, p.1265-1300, 1996.

LIAPIS, A.I., SADIKOGLU, H. Mathematical Modelling of the Primary and Secondary Drying Stages of Bulk Solution Freeze-Drying in Trays: Parameter Estimation and Model Discrimination by Comparison of the Theoretical Results with Experimental Data. **Drying Technology**, v.15, n. 3-4, p.791-810, 1997.

MASSALDI, H. A., JUDSON KING, C. Retention of d-limonene during freeze drying of orange juice. **Journal of Food Science**, v. 39, n. 3, p. 445-448, 1974.

NAGY, S. Vitamin C Contents of Citrus Fruit and Their Products: A Review. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v.28, p.8-18, 1980.

National Research Development Corporation. New Delhi. India. Disponível em: <<http://www.nrdcindia.com/pages/frutjuic.htm>>. Acesso em: 18 novembro 2003.

NativeProdutos Orgânicos Ltda. Disponível em:

<http://www.nativealimentos.com.br/portuguese/projeto_laranja/vitamina_c.html>. Acesso em: 28 novembro 2003.

NELSON, E.K., MOTTERN H., EDDY, C. W. Nitrogenous constituents of Florida Valencia orange juice. **Fruit Products J.12**, p. 231-235, 250, 1933 apud TRESSLER, D.K., JOSLYN, M.A., MARSH, G.L. **Fruit and Vegetable Juices**. New York: The Avi Publishing Company, Inc., 1939, p.199-202.

RAHMAN, A.R., SCHAFER, G., TAYLOR, G.R., WESTCOTT, D.E. Studies on reversible compression of dehydrated vegetables. Tech. Rept. 70-36-FL, U.S. Army Natick Labs., Natick, Mass, 1970a apud KING, C.J. Processing approaches for limited freeze drying. **Journal of Food Science**. v.41, n.3, p.612-618, 1976.

RAHMAN, A.R., SCHAFER, G., TAYLOR, G.R., WESTCOTT, D.E. Studies on reversible compression of freeze dried RTP cherries and blueberries. Tech. Rept. 70-52-FL, U.S. Army Natick Labs., Natick, Mass, 1970b apud KING, C.J. Processing approaches for limited freeze drying. **Journal of Food Science**. v.41, n.3, p.612-618, 1976.

RAMANA, K.V.R., GOVINDARAJAN, V.S., RANGANNA, S. Citrus Fruits –Varieties, chemistry, technology, and quality evaluation. Part I: Varieties, production, handling, and storage. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.15, n.4, p. 353-431, 1981.

RANGANNA, S., GOVINDARAJAN, V.S., RAMANA, K.V.R. Citrus Fruits – Varieties, chemistry, technology, and quality evaluation. Part II. Chemistry, technology, and quality evaluation. A. Chemistry. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.18, n.4, p. 313-386, 1983a.

RANGANNA, S., GOVINDARAJAN, V.S., RAMANA, K.V.R.. Citrus Fruits. Part II. Chemistry, technology, and quality evaluation. B. Technology. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.19, n.1, p.1-98, 1983b.

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

ROCKLAND, L.B. Water activity & Storage stability. **Food Technology**. v. 23, p. 1241-1251, 1969.

ROCKLAND, L.B., NISHI, S.K. Influence of water activity on food product quality and stability. **Food Technology**. v. 34, n.4, p.42-51, 1980.

SARAVACOS, G.D. Freeze-Drying Rates and Water Sorption of Model Food Gels. **Food Technology**. v.19, n.4, p.193-197, 1965.

SILVA, F.O. Total ascorbic acid determination in fresh squeezed orange juice by gas chromatography. **Food Control**. v.16, n.1, p.55-58, 2005.

SOKHANSANJ S., JAYAS, D.S. Drying of foodstuffs. In: MUJUMDAR, A.S. **Handbook of Industrial Drying**. New York : Marcel Dekker, 1995. p. 619.

TRESSLER, D.K., JOSLYN, M.A., MARSH, G.L. **Fruit and Vegetable Juices**. New York: The Avi Publishing Company, Inc., 1939, p.199-202.

U.S Department of Agriculture (2001). *Agricultural Research Service. USDA Nutrient Database for Standard Reference*, Release 14. Nutrient Data Laboratory, Beltsville apud SILVA, F.O. Total ascorbic acid determination in fresh squeezed orange juice by gas chromatography. **Food Control**. v.16, n.1, p.55-58, 2005.

WELTI, J.S., LAFUENTE, B. Utilización de materiales coadyuvantes para mejorar la retención de aromas en la liofilización y atomización de disgregados de naranja. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.** v.26, n.1, p.53-62, 1986.

WILSON, C. P. The manufacture of pectin. **Industrial and Engineering Chemistry**. v.17, n.10, p.1065-1067, 1925.

WOLFF, E., GILBERT, H. Atmospheric freeze-drying part 1: design, experimental investigation and energy-saving advantages. **Drying Technology**. v. 8, n. 2, p. 385-404, 1990.

APÊNDICE A: TESTES INICIAIS COM EQUIPAMENTO

Neste apêndice serão apresentados os testes iniciais realizados com o equipamento. Serão descritos a metodologia empregada e os resultados obtidos nos testes iniciais.

A.1 Introdução

Nesta etapa do trabalho, foram realizados testes iniciais com o equipamento com o intuito de aprender a operar o equipamento e ter uma melhor noção sobre o processo de liofilização do suco de laranja não pasteurizado.

Como parte destes testes iniciais, primeiramente foi construída uma curva de secagem para verificação do tempo necessário de liofilização para o produto em estudo. A partir desta, executou-se um planejamento fatorial completo 2^2 associado à metodologia de superfície de resposta. O produto liofilizado a partir das condições ótimas foi submetido às análises de atividade de água, análise de umidade e análise morfológica.

A.2 Metodologia

A seguir encontra-se a metodologia empregada nos testes iniciais.

A.2.1 Curva de Secagem

Para a construção da curva de secagem do suco de laranja não pasteurizado, utilizaram-se 100g de amostra e espessura de 2,3 cm do produto. As amostras foram congeladas em “freezer” de temperatura ultra-baixa à -80°C . Em intervalos de tempo pré-determinados, de aproximadamente uma hora, as amostras foram retiradas do liofilizador e pesadas para determinação da quantidade de água removida.

A.2.2 Planejamento fatorial completo 2²

Os experimentos foram feitos baseados na análise de sensibilidade paramétrica através de um planejamento fatorial completo. Deste estudo foi investigado a influência das variáveis e suas interações, sendo possível identificar quais são os efeitos mais significantes na quantidade de água removida. Este tipo de informação é muito utilizado na definição da estratégia operacional para alcançar um elevado desempenho operacional. Utilizou-se um planejamento fatorial completo 2². Os níveis das variáveis estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2².

Variáveis	Nível -1	Ponto Central (Nível 0)	Nível +1
F	Nitrogênio Líquido	“Freezer” de temperatura ultra-baixa 24 horas de congelamento	“Freezer” de temperatura ultra-baixa 16,5 horas de congelamento
L (cm)	1,7	2,3	2,7

F = forma de congelamento

L = espessura

Quanto à forma de congelamento, as amostras congeladas com nitrogênio líquido (nível inferior) levaram um tempo de aproximadamente 1 à 5 minutos para serem congeladas. Já as amostras referentes ao ponto central foram congeladas no “freezer” de temperatura ultra-baixa e foram retiradas em 24 horas de congelamento. As amostras referentes ao nível superior foram congeladas no “freezer” de temperatura ultra-baixa e retiradas em 16,5 horas de congelamento.

É importante ressaltar que apesar de ter utilizado espessura de 1,7 cm nos testes iniciais não foi possível utilizar a mesma no planejamento fatorial completo 2⁴ que se encontra descrito no Capítulo IV, devido à ocorrência de problemas nos testes iniciais. As amostras utilizadas nos testes iniciais foram conduzidas nos “manifolds” do equipamento. Devido ao escape de ar pelos “manifolds”, resolveu-se fazer os demais experimentos do Capítulo IV dentro da câmara de vidro, colocando as amostras sobre as bandejas de aço inoxidável. Não houve tempo hábil para a chegada das vidrarias adequadas que tiveram que ser confeccionadas sob medida para utilização das mesmas no equipamento.

A.2.3 Análise de umidade por Infra-vermelho, análise de atividade de água e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para determinação da umidade, da atividade de água e verificação da estrutura dos poros formada, foram preparadas amostras com 100 g. Estas amostras foram congeladas em “freezer” de temperatura ultra-baixa, que alcança uma temperatura de -80°C e através do contato com nitrogênio líquido. O tempo de liofilização foi 21,5 horas para as amostras congeladas em “freezer” de temperatura ultra-baixa e 24,3 horas para aquelas congeladas com nitrogênio líquido. Em ambos os tempos de liofilização, as amostras já se encontravam secas. As análises de umidade por Infra-vermelho, análise de atividade de água e análise de microscopia eletrônica de varredura foram feitas, respectivamente, para verificar se é possível obter suco de laranja liofilizado com baixo teor de umidade, atividade de água aceitável e verificação da estrutura dos poros formada.

A.3 Resultados e Discussões

A seguir será apresentada a curva de secagem do suco de laranja e o planejamento fatorial executado.

A.3.1 Curva de Secagem

Para determinar o tempo necessário para a liofilização do suco de laranja, construiu-se uma curva de secagem. A curva de secagem é apresentada na Figura A.1. Desta figura, pode-se verificar que o tempo necessário para a secagem do suco de laranja foi de aproximadamente 24 horas, pois depois deste tempo a quantidade de água removida permaneceu aproximadamente constante.

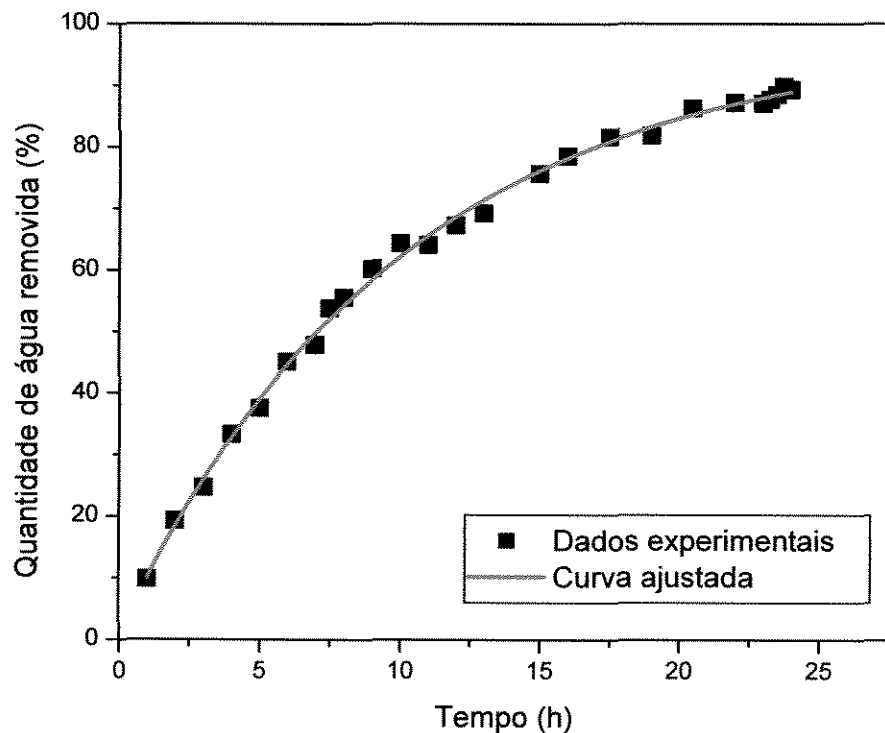


Figura A.1: Curva de secagem do suco de laranja.

A equação da curva ajustada, Equação A.1, da Figura A.1 é a seguinte:

$$y = y_0 + A1e^{\left(\frac{-x}{n}\right)} \quad (\text{A.1})$$

onde:

y= quantidade de água removida (%)

$y_0 = 97,5015$

$A_1 = -96,73203$

$t_1 = 9,9388$

x= tempo (h)

sendo que o coeficiente de correlação da equação é igual a 0,9986.

A.3.2 Planejamento experimental e análise da superfície de resposta

Para melhorar o tempo necessário de liofilização, isto é, reduzir o custo do processo, executou-se um planejamento fatorial completo. O planejamento fatorial completo consistiu de 2^2 ensaios mais três ensaios no ponto central. Nestes experimentos foi analisada a quantidade de água removida no processo de liofilização do suco de laranja não pasteurizado.

A Tabela A.2 mostra os ensaios do planejamento fatorial completo 2^2 e a quantidade de água removida para um período de 9 horas de secagem. O ponto central é normalmente usado com repetição para estimar o erro puro. Para a metodologia adotada, não foi possível determinar a umidade final para cada ensaio do planejamento pois para o período de secagem considerado (9 horas de secagem), as amostras ainda não se encontravam homogeneamente secas.

A Tabela A.3 mostra o efeito para quantidade de água removida obtido através do planejamento fatorial completo 2^2 .

Tabela A.2: Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 e resposta.

Ensaio	F	L	AR(%)
1	-1	-1	84,98
2	+1	-1	78,68
3	-1	+1	33,55
4	+1	+1	31,44
5	0	0	58,34
6	0	0	57,44
7	0	0	59,31

F = forma de congelamento

L = espessura

AR = quantidade de água removida (%)

Tabela A.3: Efeito para quantidade de água removida obtido através de um planejamento fatorial completo 2^2 .

Fatores	Efeito	Erro puro	p (valor absoluto)
Média/Interação	57,6771*	0,353479*	0,000038*
(1) F	-4,205*	0,935218*	0,046073*
(2) L	-49,335*	0,935218*	0,000359*
1 com 2	2,095	0,935218	0,154409

p = probabilidade de significância

*Efeito significativo para um nível de confiança de 95%

F = forma de congelamento

L = espessura

Como pode ser visto na Tabela A.3, dentro da faixa estudada, a variável que tem maior influência é a espessura, quando esta variável passa do nível inferior para o nível superior, a quantidade de água removida diminui. O mesmo ocorre com a variável forma de congelamento. Devido a isto, os valores de ambas as variáveis devem ser mantidas no nível inferior. Quando ambas as variáveis passam do nível inferior para o nível superior, ao mesmo tempo, ocorre um pequeno aumento da quantidade de água removida. Este efeito pode ser desprezado devido à pequena influência causada na resposta.

Através do planejamento fatorial completo 2^2 foi possível obter um modelo matemático simples de 1ª ordem, Equação A.1, para a faixa de estudo considerada. Esta equação foi gerada a partir de dados reais. Este modelo matemático é uma equação algébrica simples. Na Tabela A.4 pode ser verificado os coeficientes de regressão deste. Este modelo matemático estima o valor da quantidade de água removida em função da espessura (L) e da forma de congelamento (F).

Tabela A.4: Coeficientes de regressão do modelo matemático obtido.

Fatores	Coeficientes de Regressão
Média	166,8005
F (°C)	0,0059
L (cm)	-48,3583

Coeficiente de correlação da equação= 0.9822474.

$$AR(\%) = 166,80 + 0,0059 * F - 48,36 * L \quad (A.1)$$

Na Figura A.2 pode-se observar a superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2 e na Figura A.3 o diagrama de contorno do mesmo.

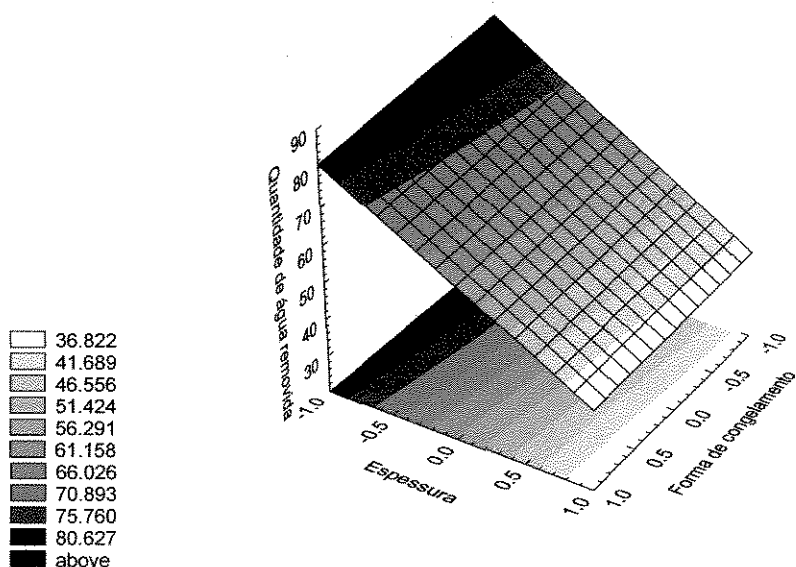


Figura A.2: Superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2 .

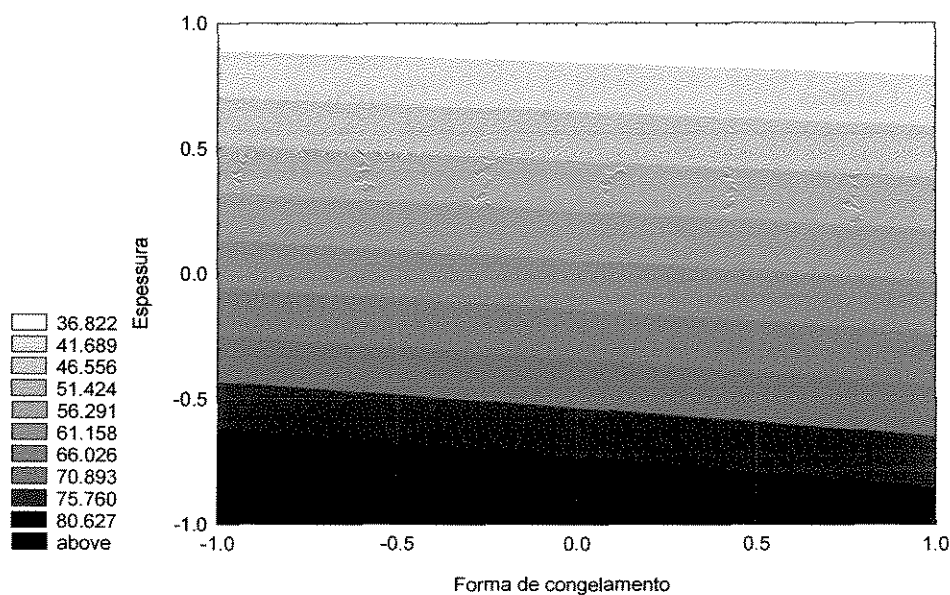


Figura A.3: Diagrama de contorno do planejamento fatorial completo 2^2 .

É verificado nas Figuras A.2 e A.3 que independente da forma de congelamento, o valor da espessura do produto deve ser mantido no menor valor possível (nível negativo) para obter uma maior quantidade de água removida no intervalo estudado.

Para verificar se o modelo matemático obtido através do planejamento fatorial 2^2 é válido para a faixa de estudo considerada, fez-se uma análise de variância (ANOVA). A Tabela A.5 apresenta a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo.

Na Tabela A.5, verifica-se que o valor da falta de ajuste calculada dividido pela falta de ajuste tabelada é maior que 3, portanto o modelo matemático obtido é válido para a faixa do processo estudada. Essa conclusão é baseada no que foi descrito no item III.2.4 do Capítulo III.

Tabela A.5: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo 2^2 .

	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}
Regressão	2373,648	2	1186,824	54,826	6,94	7,9
Resíduo	86,587	4	21,647			
F	84,838	2				
Erro Puro	1,749	2				
Total	2460,235	6				

SQ= soma quadrática

GL= graus de liberdade

MQ= média quadrática

F= falta de ajuste

calc= calculada

tab= tabelada

A.3.3 Análise de umidade por Infra-vermelho

O teor de água residual contido na amostra após a secagem foi determinada no Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000.

O valor médio da umidade do suco de laranja liofilizado não pasteurizado para o congelamento em “freezer” de temperatura ultra-baixa e com nitrogênio líquido encontra-se na Tabela A.6. Ambas as análises foram feitas em duplicata.

Tabela A.6: Umidade do suco de laranja liofilizado para as duas formas de congelamento.

Forma de Congelamento	Umidade do produto liofilizado (%)
“Freezer” de temperatura ultra-baixa	1,1
Nitrogênio Líquido	0,9

Baseado no que foi descrito no item III.2.7.1.2 do capítulo III, verifica-se que os valores obtidos para umidade são aceitáveis. É importante lembrar que para o valor de umidade obtido pode estar embutido um erro devido ao breve contato da amostra com o ar, já que o produto liofilizado é muito higroscópico.

A.3.4 Análise de atividade de água

A determinação da atividade de água foi realizada no Aqualab modelo 3TE DECAGON, que foi mantido a temperatura de 25°C.

O valor médio da atividade de água do suco de laranja liofilizado não pasteurizado utilizando o congelamento em “freezer” de temperatura ultra-baixa e com nitrogênio líquido é mostrada na Tabela A.7. Ambas as análises foram feitas em duplicata.

Tabela A.7: Atividade de água do suco de laranja liofilizado.

Forma de Congelamento	Atividade de água
“Freezer” de temperatura ultra-baixa	0,239
Nitrogênio Líquido	0,215

Analizando os valores obtidos tanto para a forma de congelamento em “freezer” de temperatura ultra-baixa e a de contato com nitrogênio líquido, verifica-se que ambos os valores foram aceitáveis, pois nestes valores obtidos é difícil ocorrer crescimento de microorganismos.

A.3.5 Análise morfológica

A análise morfológica para as amostras da primeira forma de preparo utilizando respectivamente, fita dupla face e fita de carbono sobre os porta-amstras, como explicado no item III.2.7.1.3 pode ser verificada nas Figuras A.4 e A.5. As Figuras A.4 e A.5 mostram as análises morfológicas do suco de laranja não pasteurizado desidratado numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido.

A análise morfológica para as amostras que foram preparadas pela segunda forma de preparo após a secagem seguindo a metodologia de JESUS (2002) e utilizando fita de carbono sobre o porta-amostra, pode ser verificada na Figura A.6. A Figura A.6 mostra a análise morfológica do suco de laranja não pasteurizado desidratado numa magnitude de 100x e utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido.

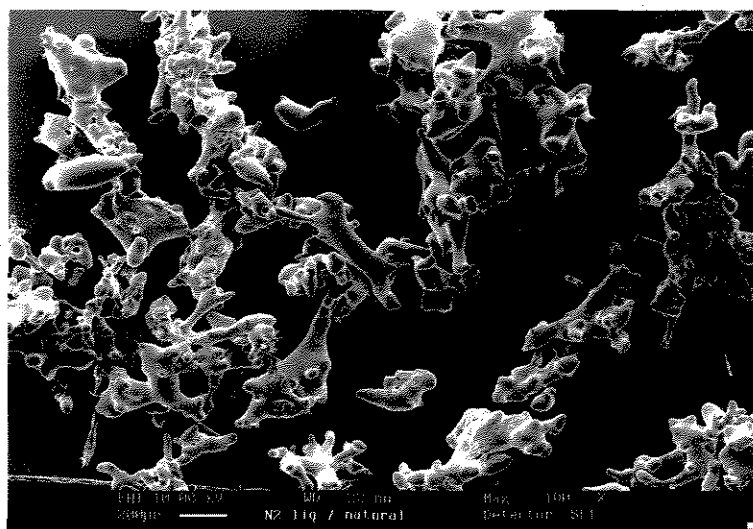


Figura A.4: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita dupla face.

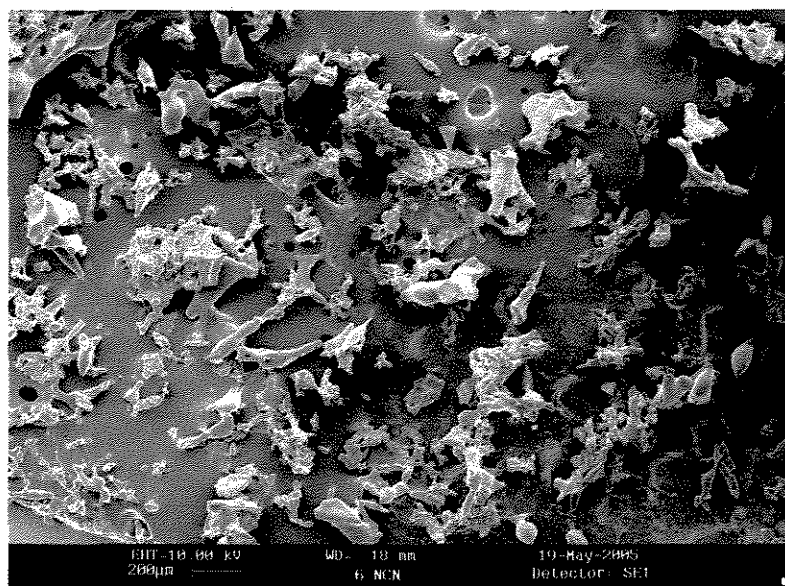


Figura A.5: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido e preparação do porta-amostra com fita de carbono.

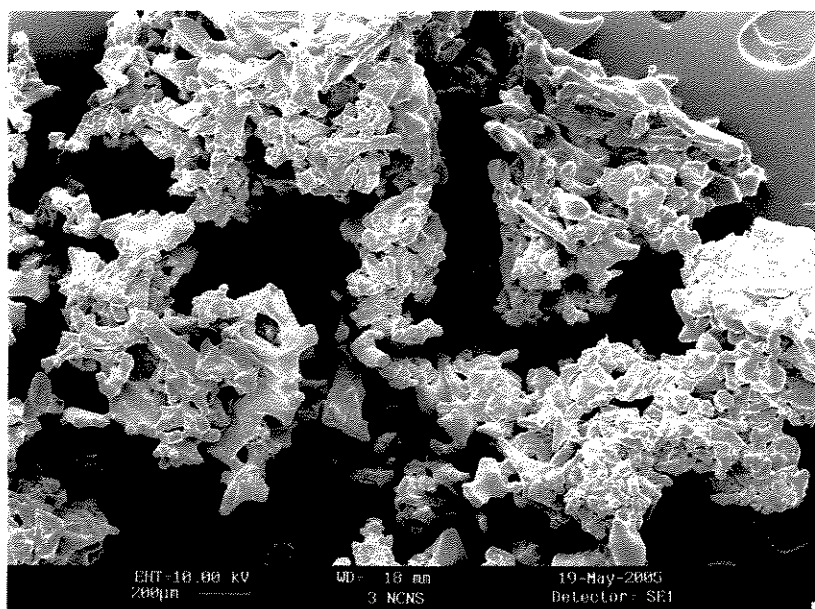


Figura A.6: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento através do contato com nitrogênio líquido, seguindo metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita de carbono.

A análise morfológica para as amostras da primeira forma de preparo utilizando respectivamente, fita dupla face e fita de carbono sobre os porta-amostras, como explicado no item III.2.7.1.3 pode ser verificada nas Figuras A.7 e A.8. As Figuras A.7 e A.8 mostram as análises morfológicas do suco de laranja não pasteurizado desidratado numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa.

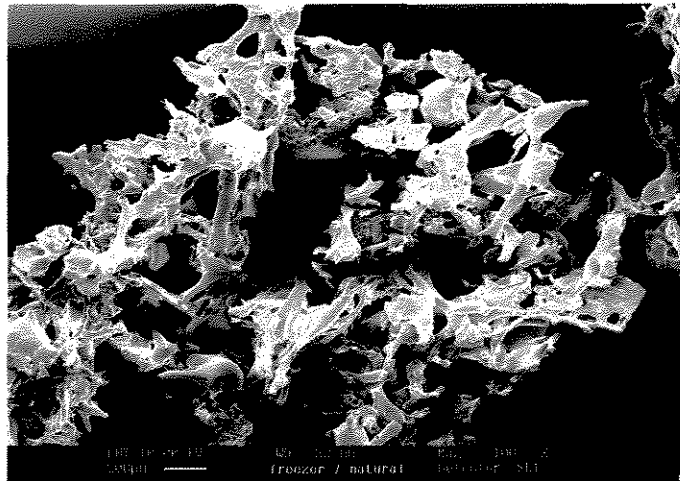


Figura A.7: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa e preparação do porta-amostra com fita dupla face.

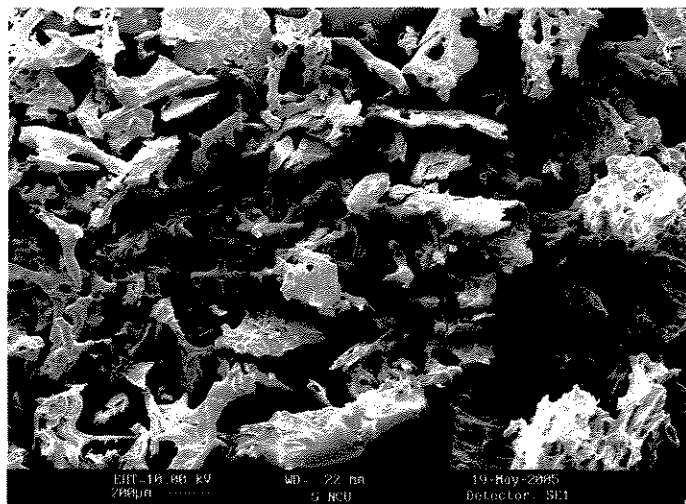


Figura A.8: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa e preparação do porta-amostra com fita de carbono.

A análise morfológica para as amostras que foram preparadas pela segunda forma de preparo após a secagem seguindo a metodologia de JESUS (2002) e utilizando fita de carbono sobre o porta-amostra, pode ser verificada na Figura A.9. A Figura A.9 mostra a análise morfológica do suco de laranja não pasteurizado desidratado numa magnitude de 100x e utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa.

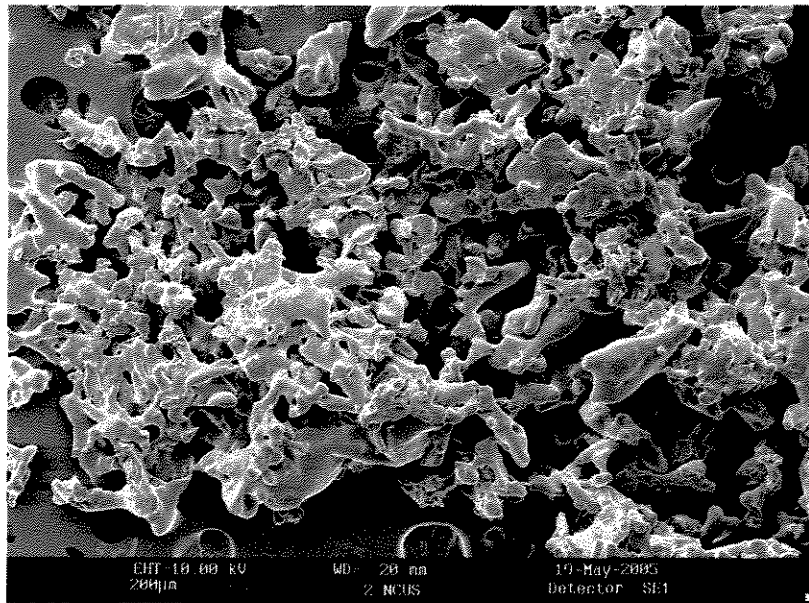


Figura A.9: Fotomicrografia do suco de laranja não pasteurizado desidratado por liofilização numa magnitude de 100x, utilizando congelamento com “freezer” de temperatura ultra-baixa, seguindo metodologia de JESUS (2002) e preparação do porta-amostra com fita de carbono.

Comparando as Figuras A.4 - A.9, pode-se verificar que para ambas as formas de congelamento e para ambas as forma de preparo, não foi possível verificar uma estrutura bem definida dos poros do produto liofilizado.

A.4 Conclusões

O planejamento fatorial completo 2^2 e a superfície de resposta mostram que, para a faixa estudada, a espessura do produto foi a variável que teve maior influência na

liofilização do suco de laranja. Este valor deve ser mantido no menor valor possível para obtenção de uma grande área interfacial para secagem. O processo de liofilização é sensível a pequenas variações da espessura do produto.

O teor de água residual presente no produto liofilizado foi relativamente baixo. Obteve-se uma atividade de água do produto liofilizado aceitável, já que microorganismos não crescem quando a faixa da atividade de água é menor ou igual a 0,6-0,7.

APÊNDICE B: PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO AQUALAB

A seguir encontra-se descrito o princípio de funcionamento do Aqualab.

B.1 Princípio de funcionamento do Aqualab

Aqualab usa a técnica do ponto de orvalho do espelho de resfriamento para medir a atividade de água do ensaio. Em um instrumento que usa a técnica do ponto de orvalho, a amostra é equilibrada com o “headspace” da câmara fechada que contém um espelho e uma forma de detecção da condensação no espelho. No equilíbrio, a umidade relativa do ar na câmara é a mesma que a atividade de água do ensaio. No Aqualab, a temperatura do espelho é precisamente controlada por um resfriador termoelétrico (Peltier). A detecção do ponto exato no qual aparece a primeira condensação no espelho é observada com uma célula fotoelétrica. Um feixe de luz é direcionado para o espelho e refletido na direção da célula fotodetectora. O fotodetector percebe a mudança na refletância quando a condensação ocorre no espelho. Um termopar fixado no espelho então registra a temperatura na qual ocorre a condensação. Aqualab então sinaliza por um flash de luz verde e/ou som. A atividade de água final e a temperatura da amostra são então exibidas.

Aqualab usa uma ventoinha que circula o ar dentro da câmara da amostra para reduzir o tempo de equilíbrio. Desde que ambos o ponto de orvalho e a temperatura de superfície da amostra são medidas simultaneamente, a necessidade para o equilíbrio térmico completo é eliminado, que reduz medidas para menos que 5 minutos.

Antes de realizar a leitura das amostras, primeiramente foi verificada a curva padrão do equipamento seguindo o manual do equipamento. Para isso, o seguinte procedimento foi realizado:

- 1 Escolheu-se padrão de verificação (sal) que possui valor próximo da atividade de água da amostra em análise;
- 2 Realizou-se duas leituras deste padrão (A atividade de água deve estar dentro de $\pm 0,003$ do valor dado para sua solução de sal);

- 3 Preparou-se uma amostra de água destilada. Realizou-se duas leituras para a água destilada (A segunda leitura de atividade de água deve ser $1,000 \pm 0,003$).

Após verificado a curva padrão, realizou-se a leitura do suco de laranja liofilizado não pasteurizado. A amostra foi colocada num dispositivo cobrindo o fundo do mesmo. Após realizou-se a leitura das amostras a serem analisadas. As leituras foram realizadas seguindo o manual do equipamento. Para leitura das amostras o seguinte procedimento foi realizado:

1. Colocou-se o botão na posição OPEN/LOAD e puxou-se a gaveta;
2. Colocou-se a amostra preparada na gaveta (a amostra é colocada primeiramente em um recipiente e após ela é colocada no equipamento para análise);
3. Cuidadosamente deslizou-se a gaveta até fechar;
4. Posicionou-se o botão da gaveta da amostra na posição de leitura (Aparecerá na tela a mensagem: câmara fechada iniciando leitura).

O ciclo de leitura começa em aproximadamente 40 s, a 1ª medida de atividade de água é mostrada na tela. O tempo de leitura pode variar dependendo da diferença de temperatura entre a câmara e seu ensaio, e outras propriedades de seu ensaio. O ciclo de leitura do AQUALAB continua até que duas leituras consecutivas estejam dentro de 0,001 de cada uma. Quando o instrumento terminar seu ciclo de leitura, a atividade de água é mostrada na tela do equipamento.

APÊNDICE C: PROCEDIMENTOS PARA O ANALISADOR DE UMIDADE POR INFRA-VERMELHO IV2000

Neste Apêndice encontra-se o procedimento para checar a calibração e para realização da calibração do Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000. Além disso, encontra-se também o procedimento para determinação de umidade no equipamento.

C.1 Procedimento para checar a calibração do Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000

Para checar a calibração seguiu-se o manual do equipamento, cujo procedimento encontra-se descrito a seguir.

1. Ligou-se o IV2000 acionando a tecla Liga/Desliga;
2. Removeu-se o prato de alumínio do suporte do prato;
3. Escolheu-se a opção “Utilizar a Balança” no menu principal;
4. Pressionou-se a tecla SIM para tarar;
5. Colocou-se o peso padrão sobre o prato;
6. Observou-se se o peso indicado é 100 g, com uma tolerância de $\pm 0,003\text{ g}$;

7. Se a leitura for correta, a balança está calibrada. Se for diferente, execute a calibração do equipamento.

C.2 Procedimento para realizar a calibração do Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000

O procedimento para a calibração do equipamento, segundo o manual do mesmo, encontra-se descrito a seguir.

1. Ligue o IV2000 acionando a tecla Liga/Desliga.
2. Remova o prato de alumínio do suporte do prato.
3. Escolha a opção “Utilizar a Balança” no menu principal.
4. Pressione a tecla SIM para tarar.
5. Segure a tecla SIM por pelo menos 2 segundos.
6. O display indicará “Calculando Zero, Aguarde...”, mostrando que executou a tara. Isto poderá ocorrer tão rápido que não haverá tempo de se ler a mensagem. Se houver instabilidade na leitura, depois de 15 segundos aparecerá no display a mensagem “Leitura instável Erro 3” e logo em seguida a IV2000 abortará a calibração voltando a indicar zero, mas a calibração deverá ser efetuada novamente depois de descoberto o motivo da instabilidade.
7. Aparecerá no display a indicação “Coloque sobre o Prato Peso 100g” Coloque o peso de 100g e aguarde.
8. Em seguida aparecerá piscando no display “Peso Aceito, Aguarde...” Se houver instabilidade na leitura, depois de 15 segundos aparecerá no display a mensagem “Leitura instável Erro 3” e logo em seguida o IV2000 abortará a calibração voltando a indicar o valor do peso, mas a calibração deverá ser efetuada novamente depois de descoberto o motivo de instabilidade.
9. Depois de efetuada a calibração o display irá indicar o valor de 100g.
10. Remova o peso do suporte do prato. O IV2000 está calibrado e pronto para ser operado. O erro admissível na calibração é de +/- 2 divisões.

C.3 Procedimento para realizar a determinação da umidade no Analisador de umidade por Infra-vermelho IV2000

A determinação da umidade foi realizada seguindo o procedimento abaixo:

1. Executou-se a função Pré aquecer (caso seja a primeira medição);

2. Preparou-se a amostra da forma que esta fosse representativa, homogênea e isenta de impurezas;

3. Escolheu-se o modo configurar e selecionou-se:

- a. Temperatura: 60°C
- b. Base de cálculo: % umidade
- c. Modo de secagem: Auto Dry
- d. Saída Serial: % final
- e. Limite Auto Dry: % Umid = 0,05%

4. Escolheu-se a opção *Medir Umidade*;

5. Derramou-se a amostra sobre o prato de alumínio tomando a precaução de espalhar sobre todo o prato, sem criar acúmulos já que estes dificultam a secagem.

6. O IV2000 irá informar que está executando os cálculos e indicará a mensagem Por Favor Abaixar a Capota.

7. Depois disto aparecerá no display a mensagem que indica o processo de medida, indicando tempo zero no modo *Auto-Dry*. Também aparece a indicação da porcentagem de umidade.

8. Ao final do tempo, ou quando o Auto-Dry atingir a estabilidade do peso, soará um alarme, indicando o final da medida.

O erro permitido para determinação da umidade é de $\pm 0,1\%$.

APÊNDICE D: ANÁLISE SENSORIAL

Na Figura D.1 encontra-se o modelo da ficha preenchida por cada um dos provadores da análise sensorial e na Figura D.2 encontra-se a coluna referente aos parâmetros analisados no suco e a coluna referente a suas definições.

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO _____ AMOSTRA _____ DATA ____/____/____

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor	
	Fraca Forte
2. Acidez	
	Fraca Forte
3. Impressão global	
(proximidade com o suco natural)	Fraca Forte

Comentários: _____

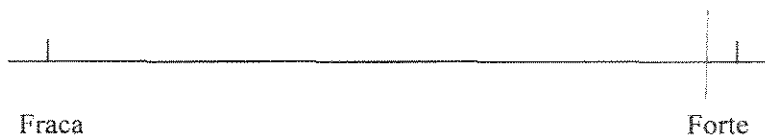
Figura D.1: Ficha utilizada na avaliação das amostras segundo modelo de ADQ (Análise Descritiva Quantitativa).

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

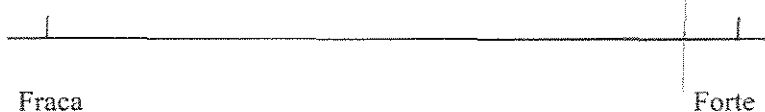
CÓDIGO 002 AMOSTRA Suco de laranja DATA 02/12/04

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor



2. Acidez



3. Impressão global

(proximidade com
o suco natural)



Comentários:

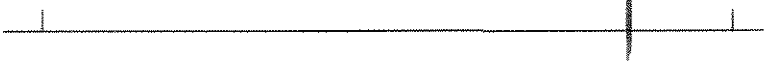
Sabor do Suco de laranja Natural

Figura D.4: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 2.

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO 004 AMOSTRA Suco de laranja DATA 21/2/08

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor	
	Fraca Forte
2. Acidez	
	Fraca Forte
3. Impressão global	
(proximidade com o suco natural)	Fraca Forte

Comentários: Sabe bem próximo ao natural

Figura D.6: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 4.

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO 005 AMOSTRA SUCO DE LARANJA DATA 02/12/05

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor	
	Frac Forte
2. Acidez	
	Frac Forte
3. Impressão global (proximidade com o suco natural)	
	Frac Forte

Comentários: _____

Figura D.7: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 5.

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO 006 AMOSTRA Suco de Laranja DATA 3 / 12 / 04

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor	Fraca Forte
2. Acidez	Fraca Forte
3. Impressão global	Fraca Forte

(proximidade com o suco natural)

Comentários: _____

Figura D.8: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 6

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO 007 AMOSTRA Suco de laranja DATA 3/12/04

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor	
	Fraca Forte
2. Acidez	
	Fraca Forte
3. Impressão global	
(proximidade com o suco natural)	Fraca Forte

Comentários: _____

Figura D.9: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 7.

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO 008 AMOSTRA suco de laranja DATA 02/12/04

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

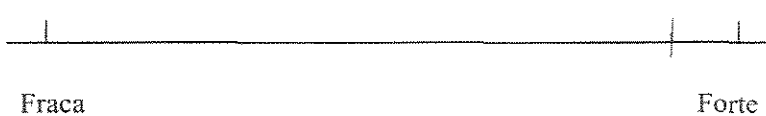
1. Cor



2. Acidez



3. Impressão global



(proximidade com
o suco natural)

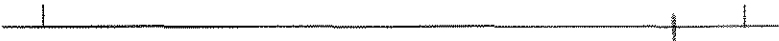
Comentários: _____

Figura D.10: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 8.

ANÁLISE QUANTITATIVA DESCRITIVA DE SUCO DE LARANJA NÃO PASTEURIZADO LIOFILIZADO

CÓDIGO 009 AMOSTRA SUCO DE LARANJA DATA 03/12/04

Por favor, prove a amostra e faça sua avaliação colocando um traço vertical no ponto da linha horizontal que melhor expressa a intensidade percebida de cada atributo:

1. Cor	
	Fraca Forte
2. Acidez	
	Fraca Forte
3. Impressão global	
(proximidade com o suco natural)	Fraca Forte

Comentários: SABOR MUITO PRÓXIMO AO SUCO NATURAL
É ATÉ POSSÍVEL SENTIR OS FLAVÓIDES

Figura D.11: Ficha de análise sensorial preenchida pelo provador 9.

CÓDIGO 010 AMOSTRA Suco de Leão nº 18 DATA 23/12/2004

1. Cor

Fraca Forte

2. Acidez

Fraca Forte

3. Impressão global
(proximidade com o suco natural)

Fraca Forte

Comentários:

Não exige distinguir se o suco é natural ou se é rehidratado

122