



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**Instituto de Química**

**Curso: Química Tecnológica**

**JULI LIMA DE SÁ**

**LIOFILIZAÇÃO DE ACEROLA: AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE SECAGEM  
EM DUAS GEOMETRIAS DISTINTAS, CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO SENSORIAL**

**BRASÍLIA-DF  
2024**

**JULI LIMA DE SÁ**

**LIOFILIZAÇÃO DE ACEROLA: AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE SECAGEM  
EM DUAS GEOMETRIAS DISTINTAS, CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO SENSORIAL**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça

BRASÍLIA-DF  
2024

**LIOFILIZAÇÃO DE ACEROLA: AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE SECAGEM EM  
DUAS GEOMETRIAS DISTINTAS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E  
AVALIAÇÃO SENSORIAL**

**JULI LIMA DE SÁ**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química, da Universidade de Brasília, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>: Andressa Regina Vasques Mendonça**  
Presidente da Banca (IQ/UnB)

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>: Maria Betânia D'heni Teixeira**  
Membro titular (IQ/UnB)

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>: Lidiane Pereira Bessa**  
Membro titular (IQ/UnB)

BRASÍLIA-DF  
2024

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta monografia ao meu pai, o meu maior inspirador e incentivador, que infelizmente faleceu antes de me ver concluindo esta etapa acadêmica. Para sempre minha saudade inconsolável.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade de Brasília (UnB), em especial ao Instituto de Química, pela contribuição na minha formação acadêmica e profissional.

À professora orientadora Andressa por me orientar e tirar todas as dúvidas durante a execução do trabalho.

Aos colegas de laboratório e professores do LabTSep pelo acolhimento, ajuda e torcida na confecção deste trabalho.

À minha amiga Ingrid pela parceria e por deixar minhas manhãs no estágio mais leves.

Aos meus amados pais por sempre acreditarem no meu potencial e incentivarem meu lado curioso e com sede de conhecimento.

Ao meu Padrinho Samoel e à Claudete que me deram as acerolas utilizadas neste trabalho.

Aos meus familiares por todo o suporte.

Aos meus amigos Clarice, Nicole, Pontes, Luís, André, Júlia K., Fefa, Letícia C. e Amanda por me darem apoio emocional, torcerem pelo meu sucesso e me ouvirem falar de química com entusiasmo mesmo sem entenderem nada.

As minhas amigas Ana Paula, Ana Clara D., Ana Clara C., Mari, Giovana, Giulia, Carol, Gabi, Malu, Karol, Julia R., Leticia L. e Samara por todos os momentos de distração, por serem amigas tão queridas e me incentivarem a ser melhor.

A todos, o meu mais profundo obrigada!

## RESUMO

O processo de liofilização visa reduzir o teor de água dentro de um sólido ou líquido, através de sublimação, fazendo com que a atividade de água dentro do mesmo diminua e sua vida útil seja prolongada. É uma técnica muito utilizada para a conservação de alimentos, pois preserva seus nutrientes, sabor e textura, este processo pode ser utilizado para desidratar muitas frutas, inclusive a acerola. Em decorrência do seu clima quente e úmido, o Brasil é um dos maiores produtores de acerola (*Malpighia emarginata*) e a fruta é muito requisitada pelo seu alto teor nutricional, em especial a quantidade de vitamina C que possui. Neste trabalho foi investigada a cinética de secagem do processo de liofilização da acerola em duas geometrias distintas, placa plana e esfera. A fruta *in natura* e liofilizada foi caracterizada quanto ao teor de umidade (perda por dessecação), teor de cinzas (resíduo por incineração), pH, acidez titulável (% de ácido cítrico) e vitamina C. Uma avaliação sensorial por escala hedônica também foi realizada para as amostras liofilizadas. Os pH obtidos foram 3,41 para a amostra *in natura* e 3,36 para a amostra liofilizada, ambas ácidas. A acerola apresentou alto teor de umidade com mais de 91% em base úmida, e por ser majoritariamente composta por água, a secagem concentrou seus outros compostos e essa concentração pôde ser observada nos resultados experimentais do teor de cinzas, acidez titulável e teor de vitamina C. Por meio da liofilização, foram determinadas as curvas típicas de secagem e a partir das curvas foi feita a modelagem matemática dos dados. Foram utilizados os modelos matemáticos de Henderson e Pabis, Page, Midilli e Lewis com o intuito de prever o comportamento cinético dos dados experimentais. A geometria de placa plana foi a que perdeu água com maior facilidade e atingiu o estado de equilíbrio em menor tempo, também foi a que apresentou melhores resultados para os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ), todos acima de 99%, e menores erros médios estimados. E, para a avaliação sensorial através do teste em escala hedônica, obtiveram-se respostas majoritariamente positivas para todos os aspectos avaliados bem como para o interesse de consumo do produto liofilizado.

**Palavras-chave:** Acerola, liofilização, curvas de liofilização, modelagem matemática.

## ABSTRACT

The lyophilization process aims to reduce the water content within a solid or liquid through sublimation, decreasing its water activity and extending its shelf life. It is a widely used technique for food preservation as it maintains the nutrients, flavor, and texture of the food. This process can be used to dehydrate many fruits, including acerola. Due to its hot and humid climate, Brazil is one of the largest producers of acerola (*Malpighia emarginata*), and the fruit is highly sought after for its high nutritional content, especially its vitamin C content. Therefore, this study investigated the drying kinetics of the lyophilization process for acerola in two different geometries: flat plate and sphere. The fresh and lyophilized fruit were characterized in terms of moisture content (loss on drying), ash content (residue after incineration), pH, titratable acidity (percentage of citric acid), and vitamin C. A sensory evaluation using a hedonic scale was also performed for the lyophilized samples. The pH values obtained were 3.41 for the fresh sample and 3.36 for the lyophilized sample, both of which were acidic. The acerola exhibited a high moisture content of over 91% on a wet basis, and since it is predominantly composed of water, the drying process concentrated its other components, which was observed in the experimental results for ash content, titratable acidity, and vitamin C content. Lyophilization yielded typical drying curves, and mathematical modeling of the data was performed based on these curves. The mathematical models of Henderson and Pabis, Page, Midilli, and Lewis were used to predict the kinetic behavior of the experimental data. The flat plate geometry was the one that lost water more easily and reached equilibrium in a shorter time, also showing the best results for linear correlation coefficients ( $R^2$ ), all above 99%, and lower mean absolute errors. Additionally, for the sensory evaluation using the hedonic scale, the responses were predominantly positive for all aspects evaluated, as well as for the interest in consuming the lyophilized product.

**Keywords:** Acerola, lyophilization, lyophilization curves, mathematical modeling.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** - Acerolas.

**Figura 2** - Liofilizador.

**Figura 3** - Batelada de acerolas sendo liofilizadas.

**Figura 4** - Pó de acerolas liofilizadas.

**Figura 5** - Montagem dos equipamentos para determinação da acidez.

**Figura 6** - Montagem dos equipamentos para determinação da vitamina C.

**Figura 7** - Acerolas liofilizadas na geometria esférica.

**Figura 8** - Acerolas liofilizadas na geometria placa plana.

**Figura 9** - Acerolas in natura na geometria placa plana.

**Figura 10** - Curva de liofilização da acerola em corte de placa plana.

**Figura 11** - Curva de liofilização da acerola esférica.

**Figura 12** - Curvas de ajuste da acerola em geometria placa plana.

**Figura 13** - Curvas de ajuste da acerola em geometria esférica.

**Figura 14** - Resultado da avaliação dos parâmetros: aparência, cor, sabor, aroma e textura em escala hedônica.

**Figura 15** - Avaliação da frequência que o avaliador consumiria a amostra.



## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Modelos matemáticos utilizados para ajuste de dados experimentais.

**Tabela 2** - Resultados das caracterizações físico-químicas.

**Tabela 3** - Parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos para a acerola na geometria placa plana.

**Tabela 4** - Parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos para a acerola na geometria esférica.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_w$	Atividade da água
B.U.	Base úmida
B.S.	Base seca
DF	Distrito Federal
<i>et. al.</i>	et alli (e colaboradores)
g	Gramas
M	Molaridade da solução
$m_{\text{amostra}}$	Massa da amostra (g)
$m_{\text{cinzas}}$	Massa de cinzas (g)
m	Metro
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Pv	Pressão de vapor
$Pv_0$	pressão de vapor da água pura
RU	Razão de umidade
t	Tempo
$X_0$	Conteúdo de umidade no instante inicial (kg água/kg massa seca)
°C	Grau Celsius

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
<b>3 REVISÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
3.1 Acerola.....	16
3.2 Liofilização.....	17
3.2.1 Congelamento.....	17
3.2.2 Secagem Primária ou Sublimação.....	18
3.2.3 Secagem Secundária ou Dessorção.....	19
3.3 Cinética de Secagem.....	20
3.3.1 Período de Indução .....	20
3.3.2 Secagem a Taxa Constante .....	21
3.3.3 Secagem a Taxa Decrescente .....	22
3.4 Atividade de água nos alimentos.....	22
3.5 Curvas de Liofilização e Modelagem Matemática.....	23
3.6 Análise Sensorial.....	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
4.1 Origem e amostragem dos frutos analisados .....	26
4.2 Liofilização.....	26
4.3 Cinéticas de Liofilização.....	27
4.4 Modelagem matemática.....	28
4.5 Caracterizações físico-químicas .....	29
4.5.1 Determinação do teor de umidade e teor de cinzas.....	29
4.5.2 Determinação do pH .....	30
4.5.3 Determinação da acidez .....	31
4.5.4 Determinação do teor de vitamina C.....	32
4.6 Avaliação sensorial.....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
5.1 Caracterização físico-química.....	34
5.2 Cinética de Liofilização .....	35
5.3 Modelagem matemática.....	38

5.4 Avaliação sensorial.....	41
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de frutas exerce uma função de suma importância na agricultura mundial, além de contribuir para a economia de vários países, também colabora com a questão nutricional, pois são fontes de fibras, vitaminas e minerais. Seu consumo está relacionado a diversos benefícios à saúde e prevenção de doenças (FAO, 2021). Apesar da alta demanda, o ramo enfrenta muitos desafios com o armazenamento e conservação das frutas e estima-se que haja uma perda de 30 a 50% dos produtos ao decorrer da sua cadeia de produção, que vai desde a coleta até sua chegada ao consumidor final (Gustavsson *et al.*, 2011).

Além dos impactos econômicos gerados pelos desperdícios, também há uma grande implicação ambiental em decorrência do gasto de insumos, como água, terra e energia. Investir recursos a fim de minimizar as perdas pós-colheita impacta positivamente na sustentabilidade, na economia e possibilita maior acesso à alimentos saudáveis para a população. E uma das técnicas utilizadas para aumentar o tempo de armazenamento e evitar desperdício de frutas é a liofilização.

A liofilização é uma técnica de secagem onde a água é removida por meio de sublimação, possibilitando que características químicas e sensoriais do produto sejam mantidas, e por isso, é empregada principalmente para a preservação de alimentos. É um método muito relevante quando se trata de frutas com alto valor nutricional e sensíveis ao calor e à umidade, como a acerola (*Malpighia emarginata*), e cujas propriedades são muito valorizadas pela indústria e pelos consumidores.

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores de acerola e desempenha um papel essencial na sua exportação. A fruta tropical é muito popular devido a sua composição nutricional, em especial seu alto teor de vitamina C e compostos bioativos com propriedades antioxidantes (Tonon *et al.*, 2011). Ela se destaca também por sua baixa densidade energética, onde 100 g de polpa, possuem apenas 32 calorias (Santos *et al.*, 2018). Em decorrência disso, o mercado de acerola tem crescido consideravelmente. Ela pode ser consumida *in natura*, em sucos e polpas. Trabalhos recentes, como o de Oliveira *et al.*, (2021), buscam alternativas, além das tradicionais, para maximizar seu consumo, incluindo a mesma em bebidas funcionais e suplementos.

A utilização da liofilização pode ser desafiadora, pois sua eficiência é afetada por muitos fatores, como a geometria do produto, a qual influencia diretamente as transferências de calor e massa. Além disso, devem ser consideradas características específicas da acerola, como seu alto teor de água e perecibilidade de seus compostos. Em seu trabalho, Rahman & Perera, (2020), demonstraram que a cinética de secagem varia consideravelmente conforme a geometria do produto. Assim, entender como cada uma das geometrias se comportam e afetam o processo é essencial para otimizar a liofilização da acerola e garantir que o processo seja economicamente viável.

O presente trabalho pretende investigar a liofilização da acerola, considerando duas geometrias distintas a fim de avaliar a cinética de secagem, as características físico-químicas do produto final e sua aceitação sensorial. A escolha da liofilização como método visa a conservação de nutrientes e características sensoriais da fruta. Já a escolha de geometrias distintas, têm em vista compreender como essas variáveis influenciam a taxa de secagem. Espera-se que os resultados forneçam informações úteis para a indústria de alimentos, permitindo otimização do processo de liofilização e também para agregar valor à cadeia produtiva da acerola, possibilitando assim o desenvolvimento de produtos mais saudáveis e com maior estabilidade de mercado.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O trabalho tem como principal objetivo, realizar um estudo do processo de liofilização da acerola em duas geometrias distintas, bem como caracterizar físico-quimicamente e sensorialmente os produtos finais obtidos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudo cinético do processo de liofilização da acerola a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na geometria de placa plana infinita por meio da obtenção de curvas típicas de secagem (RU versus tempo);
- Estudo cinético do processo de liofilização da acerola a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  na geometria de esfera; por meio da obtenção de curvas típicas de secagem (RU versus tempo);
- Modelagem dos dados cinéticos por meio dos modelos de Page, Henderson e Pabis, Midilli e Lewis;
- Caracterização físico-química do fruto antes e após liofilização por meio das análises de teor de umidade, teor de cinzas, acidez titulável e teor de vitamina C;
- Avaliação sensorial do produto obtido por meio da avaliação por escala hedônica.

### 3 REVISÃO TEÓRICA

#### 3.1 ACEROLA

A acerola (*M. emarginata*) é uma fruta nativa da região Antilha localizada na América Central e no decorrer dos anos foi difundida para outras regiões tropicais e subtropicais do mundo que possuíam condições propícias para o seu desenvolvimento, como um clima quente e úmido. Estima-se que ela foi introduzida no Brasil por volta do século XX na região Nordeste que possui tal clima. De acordo com Lima *et al.*, (2014) ela é cultivada principalmente na Bahia, Ceará e Pernambuco.

É uma fruta muito requisitada por possuir alto valor nutricional, com isso seu cultivo se expandiu por todo o país e não abrange apenas o mercado interno. Hoje, o Brasil se destaca mundialmente como um dos maiores produtores de acerola e possui um papel importante nas exportações da fruta e de produtos derivados da mesma. Isso é possível devido ao investimento em tecnologias de processamento, como a liofilização (Oliveira *et al.*, 2021).

Além de ser reconhecida pelo seu alto teor de vitamina C, que varia de 1000 a 4500 mg por 100g de polpa, ultrapassando outros frutos, como a laranja e o limão (Freire *et al.*, 2020), a acerola possui grande capacidade antioxidante devido aos seus compostos fenólicos e carotenóides. Também é uma fruta rica em minerais e fibras, contribuindo para uma boa saúde digestiva e uma melhora da resposta imunológica (Menezes *et al.*, 2019).

Um dos maiores desafios no processamento da acerola é preservar os nutrientes que ela possui. A Vitamina C, por exemplo, é um composto altamente instável, por oxidar tão facilmente quando é exposta ao oxigênio, à luz ou a fontes de calor. A liofilização vem sendo estudada como uma técnica eficaz na preservação de nutrientes. Silva *et al.*, (2023), mostraram que ela mantém até 90% da vitamina C, o que a torna uma opção de processamento melhor quando comparada com a secagem por convecção, utilizando ar quente. Isso ocorre, pois o processo é operado em baixas temperaturas em um ambiente de baixa pressão. Além disso, a liofilização mantém a estrutura celular da fruta e acaba preservando também o sabor e textura.



## 3.2 LIOFILIZAÇÃO

A liofilização, também conhecida como secagem por congelamento, é uma técnica de preservação que visa remover a água de uma determinada amostra congelada por meio de sublimação. Este processo é largamente utilizado em diversas indústrias, incluindo farmacêutica, biotecnologia e alimentícia.

Na indústria farmacêutica, a liofilização é utilizada para a preservação de produtos farmacêuticos no geral, em especial medicamentos que são instáveis em solução. Outros exemplos incluem vacinas, antibióticos e proteínas terapêuticas (Constantino *et al.*, 2000). A técnica ajuda a manter a estabilidade e a atividade biológica dos compostos, prolongando sua vida útil (Franks, 1998) e (Tang & Pikal, 2023a) A liofilização é essencial para a conservação de amostras biológicas, como microrganismos, tecidos, entre outras. Permite a estocagem a longo prazo sem que sejam necessários refrigeradores e também facilita o seu transporte e armazenamento (Kasper & Friess, 2023).

Na indústria alimentícia, a liofilização é bastante utilizada, uma vez que preserva nutrientes, sabor e textura. Seu uso resulta em produtos leves e com duração prolongada, como frutas liofilizadas, café instantâneo e refeições para astronautas (Ratti, 2001). O processo, sobretudo, mantém a qualidade do alimento e evita sua degradação térmica e oxidação (Komes *et al.*, 2007).

A liofilização ocorre em três etapas principais: Congelamento, Secagem Primária e Secagem Secundária. Na primeira etapa ocorre o congelamento, onde a amostra é submetida a temperaturas normalmente entre  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ . A formação de cristais de gelo deve ser controlada para evitar danos à estrutura do material (Wang, 2000). Em seguida, ocorre a sublimação ou secagem primária. Nela a pressão em torno da amostra é reduzida, e o calor é aplicado para que a água congelada sublime (Tang & Pikal, 2004). A secagem secundária é a terceira e última etapa do processo, ela é a responsável pela remoção da água remanescente que está ligada ao material e ocorre a pressões e temperaturas mais elevadas, em comparação a etapa anterior (Shalaev & Franks, 2003).

### 3.2.1 Congelamento

O processo de liofilização tem início com a etapa de congelamento e ela é determinante para a eficiência e qualidade do produto final. O congelamento irá

preparar a amostra para que ocorra a remoção de água através de sublimação durante a secagem primária e a dessorção, durante a secagem secundária. Durante o congelamento, a amostra é resfriada até temperaturas inferiores a do ponto de congelamento da água, geralmente entre  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$  e pode ser lento ou rápido.

O congelamento lento permite a formação de cristais de gelo maiores. Este método é frequentemente usado quando a estrutura dos cristais não afeta adversamente o produto final, pois cristais maiores podem facilitar a sublimação (Searles *et al.*, 2001). Já o congelamento rápido, resulta na formação de cristais de gelo menores e é preferível para materiais sensíveis para que danos estruturais sejam evitados. Ele é alcançado através da imersão da amostra em banhos de nitrogênio líquido ou em freezers de ultra baixa temperatura (Searles; Carpenter; Randolph, 2023). Vale ressaltar que o volume e a geometria da amostra também afetam o processo de congelamento. Amostras maiores ou com formas irregulares podem congelar de maneira não uniforme, resultando em variações na estrutura do gelo (Franks, 2022).

### **3.2.2 Secagem Primária ou Sublimação**

A secagem primária é uma etapa que sucede o congelamento da amostra e é crucial no processo de liofilização. É ela que por meio de sublimação remove a água e determina a qualidade final do produto liofilizado. Além disso, também possui influência direta em sua estabilidade e preservação das suas propriedades estruturais e funcionais. Ao longo deste período, a pressão na câmara de liofilização é reduzida até que se encontre abaixo do ponto triplo da água, e a temperatura é controlada a fim de possibilitar que o gelo sublime do estado sólido para o gasoso (Tang & Pikal, 2004). A energia necessária para a sublimação é fornecida na forma de calor, geralmente através das prateleiras aquecidas do liofilizador.

Existem alguns fatores que influenciam essa etapa, os principais são a temperatura da prateleira, a pressão na câmara e o resfriamento da amostra. A temperatura das prateleiras onde as amostras são colocadas deve ser suficientemente alta para fornecer a energia necessária para a sublimação, mas baixa o bastante para evitar o descongelamento do gelo (Patel *et al.*, 2010). A

pressão na câmara é reduzida e facilita a sublimação do gelo. Pressões excessivamente baixas podem aumentar o tempo de secagem, enquanto pressões muito altas podem causar a fusão do gelo (Searles *et al.*, 2001). O perfil de resfriamento durante o congelamento inicial afeta a estrutura dos cristais de gelo. Cristais menores formados por congelamento rápido podem dificultar a sublimação, enquanto cristais maiores de um congelamento mais lento facilitam o processo (Tang & Pikal, 2023b).

Alguns modelos de liofilizador possuem sistema de *manifolds* para a liofilização de produtos em pequena escala ou quando há necessidade de realizar um processo em cada frasco individualmente. Nos modelos que utilizam *manifolds*, o aquecimento não é aplicado diretamente nos recipientes como ocorre na maneira convencional nas prateleiras e, em vez disso, ocorre um aquecimento indireto por meio do calor ambiente. Desta maneira, a temperatura é monitorada indiretamente, e o processo é ajustado por outros meios, como o tempo do ciclo e o controle do vácuo.

### **3.2.3 Secagem secundária ou Dessorção**

A última etapa do processo de liofilização é a secagem secundária, ela é a responsável por remover a água adsorvida que restou após a sublimação na etapa anterior. Trata-se de uma etapa muito importante para garantir a estabilidade a longo prazo do produto liofilizado, pois influencia suas propriedades físicas e químicas. A natureza no produto e a quantidade de água residual que o mesmo possui faz com que o tempo da secagem secundária varie significativamente. A secagem insuficiente pode comprometer a estabilidade do produto, enquanto a secagem excessiva pode ser ineficiente em termos de tempo e energia (Patel *et al.*, 2010).

Após o término da secagem primária, onde a maior parte da água livre é removida através de sublimação, a secagem secundária visa eliminar a água residual ligada às moléculas do produto. Este processo ocorre a temperaturas mais elevadas e pressões reduzidas, promovendo a dessorção da água adsorvida (Kasper & Friess, 2011). Durante esta etapa, a temperatura das prateleiras é gradualmente aumentada para fornecer a energia necessária para a dessorção da

água, devendo ser cuidadosamente controlada para evitar a degradação térmica do produto (Overcashier *et al.*, 1999). A pressão na câmara de liofilização é mantida baixa para facilitar a remoção da água adsorvida na forma de vapor (Tang & Pikal, 2004), e deve ser suficientemente controlada para evitar colapsos estruturais do produto (Shalaev & Franks, 2003).

Esse resultado pode ser alcançado mantendo o alimento parcialmente seco no liofilizador por 2 a 6 horas e aquecendo-o até que atinja a temperatura da placa (entre 20 e 60 °C), enquanto o vácuo é mantido. Isso permite que grande parte da água residual evapore. Outra opção para finalizar o processo é usar um método de secagem diferente, devido aos altos custos da liofilização. Antes de retirar o alimento da câmara, é necessário introduzir um gás inerte, como o nitrogênio, para quebrar o vácuo e evitar que o alimento absorva umidade com a entrada de ar. Essa etapa dura de 30 a 50% do tempo da etapa anterior (Ordóñez, 2005).

### **3.3 CINÉTICA DE SECAGEM**

O estudo da liofilização torna-se cada vez mais relevante quando se refere a materiais, para os quais há poucas informações sobre a cinética do processo de secagem. Este estudo é crucial para prever as equações de taxa de secagem que são usadas para simular os fenômenos de transferência de calor e massa na liofilização. Tais equações são afetadas pelas condições ambientais externas e pela estrutura química e física do material.

Devido às concomitantes transferências de calor e massa que ocorrem ao longo do processo de secagem, ele é decomposto em um período de indução, velocidade constante e período de velocidade decrescente, segundo Park (1998).

#### **3.3.1 Período de indução**

O processo de secagem se inicia com o período indução, caracterizado por preparar o material para que a remoção de água seja eficaz. Nos casos em que o produto tende a ser mais frio que o ar e a pressão de vapor de água na superfície do

produto é baixa, ele atua antecedendo a operação e sucedem-se baixas velocidades de transferências de massa e secagem.

Neste período, o material pode experimentar mudanças físicas e químicas, como a redistribuição da água no material, especialmente em materiais porosos. O material atinge um equilíbrio térmico com o calor aplicado ou com o ambiente. Caso a temperatura do ar seja menor, a temperatura do produto diminuirá até atingir a umidade de equilíbrio (Wang & Chen, 2024).

Na liofilização, o período de indução está associado ao congelamento inicial, quando a estrutura do material congelado é determinada pela formação do gelo. Searles *et al.* (2001), discutem como a temperatura de nucleação influencia a taxa de sublimação subsequente. Pikal (2004) destaca que a estrutura do material após o congelamento afeta a eficiência da secagem primária, sendo a indução um período determinante para a estabilidade final do produto.

### **3.3.2 Secagem a taxa constante**

O período de secagem a taxa constante é caracterizado por uma taxa de evaporação de água constante, geralmente controlada pelas condições externas, como temperatura, umidade relativa e fluxo de ar. Ao longo desse tempo, a superfície do material permanece saturada de água e a superfície evapora principalmente (Wang & Chen, 2024).

Mujumdar (2007) relata que, para frutas e vegetais, o período de taxa constante é crucial para preservar nutrientes e a qualidade sensorial. A umidade superficial evapora de maneira controlada antes que o encolhimento e a *case-hardening*, endurecimento na superfície, comecem a ocorrer. O fenômeno de *case-hardening* pode ocorrer quando o congelamento inicial é muito rápido, quando a taxa de sublimação é muito elevada durante a secagem primária ou até quando a remoção de água ocorre rapidamente, tais acontecimentos podem resultar na formação de uma camada dura na superfície do produto liofilizado, deixando ele impermeável e afetando a eficiência de secagem.

### 3.3.3 Secagem a taxa decrescente

Sendo observado especialmente ao longo da fase de secagem secundária, o período de secagem a taxa decrescente é caracterizado por ter a velocidade de remoção de água reduzida gradativamente conforme o teor de umidade residual presente no produto chega ao seu ponto final.

O fenômeno de secagem a taxa decrescente é afetado por muitos fatores, desde a temperatura do produto até a resistência à transferência de massa e a difusão da água residual por meio da matriz do produto. Segundo Pikal (1994), a resistência à transferência de massa aumenta à medida que a concentração de água diminui, o que resulta em uma taxa de secagem progressivamente menor.

Para descrever o comportamento da secagem a taxa decrescente no processo de liofilização, os modelos matemáticos são constantemente adotados. Na última década, os avanços tecnológicos têm possibilitado maior otimização e monitoramento do processo. Uma melhor compreensão da distribuição de temperatura e pressão ao longo da liofilização pode ser obtida por meio de métodos avançados de modelagem, como a dinâmica de fluidos computacional (CFD) (Baumann & Mangini, 2020).

## 3.4 ATIVIDADE DE ÁGUA NOS ALIMENTOS

A água é um dos principais componentes na maioria dos alimentos. Assim como em outras frutas, na acerola ela impacta diretamente suas características físico-químicas como, por exemplo, textura, cor e sabor. Através dela, são obtidos os valores de umidade que o alimento possui e também a atividade de água no mesmo. Filho *et al.* (2011) dizem que a umidade relativa do ambiente em que o alimento se encontra e sua atividade tendem a entrar em equilíbrio. A atividade de água ( $A_w$ ) pode ser compreendida como a quantidade de água disponível para interações químicas e biológicas e matematicamente pode ser calculada pela Equação 1.

$$A_w = \frac{P_v}{P_{v0}} \quad (1)$$

Onde,

$P_v$ : é a pressão de vapor da água em um alimento.

$P_{v_0}$ : é a pressão de vapor da água pura.

A atividade de água também é um parâmetro que está ligado ao controle de qualidade nos alimentos que passam pelo processo de liofilização. Sua redução durante o processo possibilita que as características do alimento sejam preservadas, tanto as sensoriais, quanto as nutricionais. Em seu trabalho, Voda *et al.* (2022) concluíram que manter a  $A_w$  abaixo 0,2 é essencial para preservar a estabilidade de substâncias mais sensíveis, como vitaminas e antioxidantes que estão presentes no produto liofilizado.

### 3.5 CURVAS DE LIOFILIZAÇÃO E MODELAGEM MATEMÁTICA

Para compreender como o produto liofilizado se comporta durante o processo e a eficiência do mesmo são feitas curvas típicas de secagem, mais especificamente curvas de liofilização. Essas curvas retratam graficamente o comportamento da pressão e temperatura durante o tempo que o processo está acontecendo e são fundamentais para a sua otimização.

A otimização das curvas de liofilização é uma preocupação crescente e visa melhorar a qualidade do produto e eficiência energética do processo. Para possibilitar tal otimização, algumas técnicas são atreladas a elaboração das curvas, dentre elas se destacam a modelagem matemática dos dados e estudo das taxas de secagem. A partir da modelagem dos dados cinéticos, é possível presumir como a temperatura e pressão irão evoluir ao decorrer da liofilização, possibilitando assim determinar previamente quais são os melhores parâmetros para se operar.

Estudos recentes utilizam avançados modelos computacionais e apresentam resultados significativos quanto à eficiência do processo. Um deles é o de Zhou *et al.* (2021) onde a ênfase do seu trabalho foi analisar as taxas de secagem e otimizar a pressão interna da câmara para reduzir o tempo do processo de liofilização sem que houvesse comprometimento do produto.

A modelagem matemática pode ser compreendida como uma maneira de expressar problemas reais, utilizando um sistema de equações matemáticas, e desta maneira possibilita a previsão de parâmetros envolvidos no processo com base no tempo de liofilização. Essas equações matemáticas podem descrever a transferência de calor e massa, envolvendo cálculos diferenciais ou equações cinéticas que modelam as taxas de sublimação ou dessorção.

Para representar os dados experimentais, os modelos empíricos são muito utilizados por serem mais simples e não exigirem grandes conhecimentos computacionais. Eles são úteis para prever panoramas, como o tempo de operação e variação de perda de massa ao longo do mesmo. Dentre eles se destacam o de Page, Newton e Henderson-Pabis que através de parâmetros ajustáveis retratam a cinética de secagem (Krokida *et al.*, 2003).

Os modelos de transferência de calor e massa também são amplamente utilizados quando se trata da liofilização. Por meio destes, é possível compreender de que maneira o calor é transportado pelo material liofilizado e como a água presente no mesmo é removida. A teoria que rege esse modelo é a difusional que se baseia na Lei de Fick (Couto, 2015), mas sozinho não é suficiente para representar o processo de maneira adequada, por isso, é preciso calcular a difusividade efetiva, a qual varia conforme as condições de operação mudam (Morais *et al.*, 2013).

### **3.6 ANÁLISE SENSORIAL**

A análise sensorial é um método científico que faz uso dos sentidos humanos (audição, olfato, paladar, tato e visão) para avaliar, analisar e mensurar as propriedades sensoriais de produtos alimentícios. Ela é fundamental para o controle de qualidade de produtos que já existem ou para o desenvolvimento de novos. Além disso, também é essencial para determinar as preferências dos consumidores e garantir que suas expectativas em relação ao(s) produto(s) sejam atendidas.

Para suceder uma análise sensorial, existem métodos diferentes que podem ser escolhidos, a depender do objetivo. De maneira geral, os métodos podem ser divididos em três categorias, são elas: método discriminativo, método descritivo e método afetivo (Meilgaard *et al.*, 2006).



No método discriminativo são empregados testes que visam a descrição do produto. Eles são utilizados para investigar se há diferenças notórias entre dois ou mais produtos e seu principal uso é para o controle de qualidade ou reformulações. Os principais testes desse método são o duo-trio e o triângulo. Em ambos, o avaliador recebe três amostras, no primeiro, ele deve identificar qual das duas amostras teste é igual a amostra referência e no segundo, identifica qual das três amostras é diferente das demais.

No método descritivo, os testes empregados são focados na descrição detalhada das características que o produto possui, possibilitando a identificação e quantificação de atributos sensoriais como sabor, textura, aroma, dentre outros. Um exemplo de teste desse método é o *Flavor Profile Analysis* (FPA), onde o foco é o sabor e aroma de alimentos.

No terceiro método, chamado afetivo, os testes não necessitam de avaliadores treinados e visam obter opiniões em relação ao gosto dos consumidores e sua maneira de escolher determinado produto. São baseados principalmente na aceitação e preferência. Eles são muito utilizados quando um novo produto está sendo desenvolvido. Os principais testes desse método são o de escala hedônica, onde a satisfação é mensurada em uma escala que costuma variar de 1 a 9 e o teste de escolha pareada, onde são apresentados dois produtos ao avaliador e ele escolhe qual prefere.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Transferência de Massas e Processos de Separação (LabTSep), Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Laboratório de Ensino em Química Tecnológica (LEQT) e Laboratório de Ensino em Química Analítica do Instituto de Química. Todos os laboratórios estão localizados na Universidade de Brasília (UnB), campus Darcy Ribeiro, DF.

### 4.1 ORIGEM DOS FRUTOS ANALISADOS

As acerolas (Figura 1) foram obtidas no quintal da propriedade de um familiar em Sobradinho-DF e a sua colheita foi feita nos meses de março e abril de 2024. Após a colheita, os frutos foram higienizados em água corrente, em seguida permaneceram por 30 minutos em uma mistura de 10 mL de hipoclorito de sódio para cada litro de água e por fim, foram enxaguados para serem armazenados no freezer (-20°C) em embalagem apropriada.

Figura 1- Acerolas.

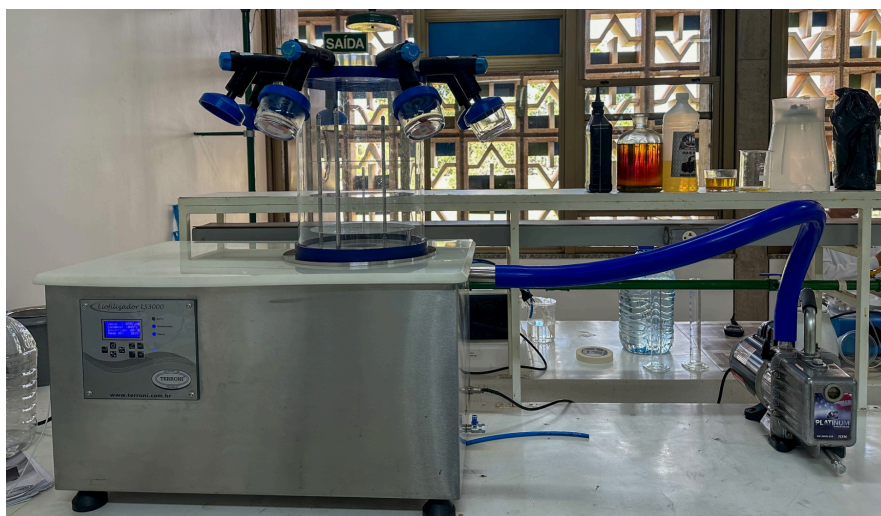


Fonte: Autor (2024)

### 4.2 LIOFILIZAÇÃO

O processo de liofilização foi realizado no LabTSep utilizando o Liofilizador LS3000 da marca Terroni (Figura 2), a -48 °C por 4 h, na pressão de 10 µmHg para as amostras de acerolas fatiadas e a -47,5 °C, por 12 h, na pressão de 5 µmHg, para as amostras de acerolas inteiras.

Figura 2- Liofilizador.



Fonte: Autor (2024)

### 4.3 CINÉTICAS DE LIOFILIZAÇÃO

Visando melhores resultados e maior confiabilidade dos dados, o processo de liofilização foi feito em triplicatas em 3 dias diferentes. Foram escolhidos frutos com estágio de maturação, tamanho e formato semelhantes e ainda, para as amostras fatiadas, o corte foi feito com um fatiador de alimento possibilitando maior uniformidade. Além disso, as dimensões das frutas foram aferidas com um paquímetro e a massa foi obtida utilizando uma balança digital com precisão de  $\pm 0,01$  g.

Com os frutos previamente limpos, sempre que uma análise viesse a ser realizada, as amostras eram preparadas na véspera e armazenadas nos respectivos recipientes que iriam para o freezer comum a temperatura de  $-20$  °C por 24 h e no dia seguinte, para o liofilizador.

Para o ensaio da geometria de placa plana infinita, utilizou-se as acerolas fatiadas com 3,5 mm de espessura e para o ensaio da geometria esférica, elas foram utilizadas inteiras e as cascas foram mantidas. Em ambos os ensaios, as amostras foram colocadas nos *manifolds* da liofilizadora e pesadas a cada 30 min até que a massa ficasse constante.

#### 4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

São encontradas diversas equações teóricas, semi-teóricas e empíricas para representar o processo de secagem na literatura. Levando em conta que a secagem foi feita por liofilização, foram utilizados os modelos de Henderson e Pabis, Page, Midilli e Lewis, representados em função da razão de umidade (RU) pelo tempo, como demonstrado na Tabela 1. Os dados experimentais foram ajustados para as equações 2, 3, 4 e 5 que se encontram na mesma tabela.

**Tabela 1.** Modelos matemáticos utilizados para ajuste de dados experimentais

Modelo	Equação	Referência
Henderson e Pabis	$RU = a \exp(-kt)$ (2)	(ZHANG & LITCHFIELD, 1991)
Page	$RU = \exp(-kt^n)$ (3)	(DOYMAZ, 2005)
Midilli	$RU = a \exp(-kt^n) + bt$ (4)	(MIDILLI <i>et al.</i> , 2002)
Lewis	$RU = \exp(-k.t)$ (5)	LEWIS (1921)

\* t: tempo de secagem (min); k: coeficiente de secagem ( $s^{-1}$ ); a, b, n - constantes dos modelos (adimensional).

Para utilizá-los, a primeira etapa foi calcular a razão de umidade do processo. Tal razão pode ser compreendida como a umidade inicial em base seca (b.s.) relacionada com a quantidade de água e a quantidade de sólido seco que foi calculada utilizando a Equação 6.

$$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (6)$$

Onde,

X= teor de água na amostra (%b.s.)

X<sub>0</sub>= teor de água inicial (%b.s.)

X<sub>e</sub>= teor de água de equilíbrio (%b.s.)

## 4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas foram realizadas em diferentes laboratórios do Instituto de Química devido a disponibilidade de equipamentos necessários para cada uma delas. Grande parte das metodologias utilizadas estão descritas no Instituto Adolfo Lutz (2008) - Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos, são elas: Teor de umidade (Norma 012/IV), Teor de cinzas (Norma 018/IV), Determinação do pH (Norma 017/IV), Determinação da acidez titulável por volumetria potenciométrica (Norma 311/IV). Além delas, também foi feita a determinação do teor de vitamina C por meio de coulometria amperostática.

Todas as análises foram feitas em triplicata para o fruto *in natura* e liofilizado, aumentando assim a confiabilidade dos resultados. Para a caracterização da acerola liofilizada, a amostra foi transformada em pó utilizando um liquidificador após ser feita uma batelada de liofilização em fatias, como apresentado nas Figuras 3 e 4.

Figura 3- Batelada de acerolas sendo liofilizadas.



Fonte: Autor (2024)

Figura 4- Pó de acerolas liofilizadas.



Fonte: Autor (2024)

### 4.5.1 Determinação do teor de umidade e teor de cinzas

Para obtenção do teor de umidade, pesou-se 5,03 g de amostra em um cadinho de cerâmica de massa conhecida. O cadinho foi colocado em uma estufa a 105 °C por um período de 24 h. Passado este tempo, o cadinho foi pesado e seu peso foi subtraído da massa total, obtendo-se assim a massa seca.

Na sequência, com a amostra seca, foi feita a determinação do teor de cinzas (resíduo por incineração). Para a acerola *in natura*, colocou-se as amostras retiradas da estufa nos cadinhos e, para a acerola liofilizada, as amostras retiradas do liofilizador. Os cadinhos foram colocados em uma mufla previamente aquecida à temperatura de 100 °C e a temperatura foi aumentando gradativamente até atingir 550 °C e a partir daí, foi contabilizada 1 h. Ao final, os cadinhos foram colocados em um dessecador até que as cinzas chegassem à temperatura ambiente para serem pesadas. Utilizando as Equações 7, 8 e 9 o teor de umidade e o teor de cinzas foram calculados.

$$\text{Teor de umidade (b.u.)} = \frac{m_{\text{úmida}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Teor de umidade (b.s.)} = \frac{m_{\text{úmida}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Teor de cinzas} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (9)$$

Onde,

$m_{\text{úmida}}$  = massa de água contida na amostra (g);

$m_{\text{seca}}$  = massa da amostra após secagem (g);

$m_{\text{cinzas}}$  = massa de cinzas (g);

$m_{\text{amostra}}$  = massa da amostra (g).

#### 4.5.2 Determinação do pH

Na determinação do pH foram feitas duas preparações: para a acerola *in natura*, pesou-se 10,03 g de amostra, a qual foi diluída com 100 mL de água destilada e, para a amostra liofilizada, pesou-se 10,01 g de amostra já triturada em forma de pó (10,8% b.s.), a qual também foi diluída com 100 mL de água destilada.

O conteúdo foi submetido à agitação com um agitador magnético até que as partículas ficassem suspensas de maneira uniforme e então, foi feita a leitura no pHmetro. O aparelho utilizado para realizar as medidas foi o pHmetro do Laboratório de Ensino em Química Tecnológica previamente calibrado com soluções-tampão de pH 4 e 7.

#### 4.5.3 Determinação da acidez titulável por volumetria potenciométrica

A determinação da acidez foi feita na sequência da determinação do pH utilizando as amostras que já haviam sido preparadas e os equipamentos foram montados como representados na Figura 5.

Sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético, cada uma das amostras foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M, previamente preparada no Laboratório de Ensino de Química Tecnológica, até que o pH atingisse uma faixa de 8,2-8,4. Os volumes da solução de hidróxido de sódio gastos nas titulações foram anotados e o índice de acidez foi calculado por meio da Equação 10.

$$\text{Acidez titulável (\% ácido cítrico)} = \frac{V \times N \times ME \times 100}{m_{\text{amostra}}} \quad (10)$$

Onde,

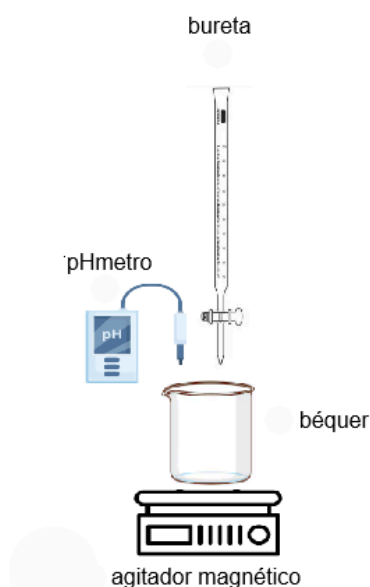
V= volume de titulante gasto (ml);

N= normalidade da solução (eq/L);

ME= massa equivalente do ácido (g/eq);

$m_{\text{amostra}}$  = massa da amostra (g).

Figura 5- Montagem dos equipamentos para determinação da acidez.



Fonte: Autor (2024)

#### 4.5.4 Determinação do Teor de Vitamina C por Coulometria Amperostática

A determinação do teor de vitamina C foi feita no Laboratório de Ensino em Química Analítica por Coulometria Amperostática, uma técnica eletroanalítica baseada na quantidade de carga elétrica necessária para completar a reação química na superfície do eletrodo, utilizando uma célula coulométrica.

Para a acerola *in natura* pesou-se 10,08 g de amostra que foi diluída em 100 mL de água destilada e, para a acerola liofilizada, pesou-se o equivalente a 9,99 g de amostra que foi diluída em 250 mL de água destilada. Foi utilizada uma quantidade maior de água para a amostra liofilizada para a solução ficar mais homogênea e menos densa, ambas foram filtradas em seguida. Também foram preparadas previamente duas soluções, uma de amido 1% (m/v) e uma de iodeto de potássio 0,25 M.

A fonte da célula foi ligada e a sua corrente foi ajustada para 0,10 A, em seguida foi novamente desligada sem ser retirada da tomada.

A célula coulométrica foi lavada muito bem no início do processo com água destilada e foi transferido para ela uma barra magnética (“peixinho”), 100,0 mL da solução de iodeto de potássio e 3,0 mL da solução de amido com o auxílio de provetas e 10,0 mL da amostra, utilizando uma pipeta volumétrica. A célula foi fechada com uma tampa contendo os eletrodos e o sistema foi submetido a agitação magnética.

Utilizando conectores do tipo jacaré, um cabo positivo foi conectado ao eletrodo de rede de platina e um cabo negativo ao eletrodo de bastão de platina. De maneira sincronizada, a fonte foi ligada novamente e um cronômetro disparado. A contagem foi interrompida quando a solução se tornou roxa/azulada e o tempo decorrido foi anotado. O processo foi repetido para todas as amostras, limpando bem a célula e os eletrodos entre cada uma das replicatas.

Para calcular o teor de vitamina C foi estabelecida a proporção de 1:1:2 para a quantidade de ácido ascórbico, iodo e elétrons envolvidos na reação respectivamente. Foi calculado o valor de carga elétrica (Q) em Coulomb, utilizando a Lei de Coulomb representada pela Equação 11. Considerando a proporção citada, foi feita uma relação entre o valor de carga obtido e a quantidade de mol de ácido ascórbico. Em seguida, utilizando a massa molar do ácido ascórbico, foi calculada a



massa de ácido na quantidade de mol encontrada e por fim, foi feita uma correção do valor considerando a diluição de cada amostra.

$$Q = i \times t \quad (11)$$

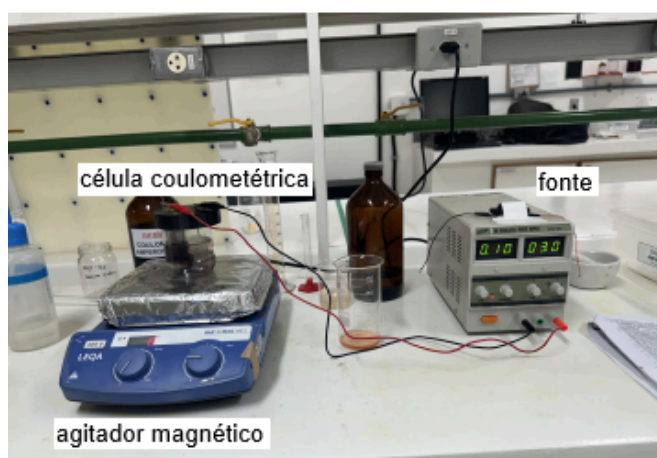
Onde,

Q= valor de carga elétrica (C);

i= corrente elétrica (A);

t= tempo (s).

Figura 6- Montagem dos equipamentos para determinação da vitamina C.



Fonte: Autor (2024)

## 4.6 ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial foi realizada com 25 voluntários não treinados no LabTsep do Instituto de Química da Universidade de Brasília, dentre eles, amigos, alunos e professores do instituto. A liofilização foi feita com as acerolas fatiadas por ser um formato mais atraente, e, visando maior integridade do produto avaliado. As amostras foram retiradas do liofilizador no momento da avaliação.

Foi montada uma cabine sensorial para o avaliador receber a amostra e também um teste de escala hedônica de 1 a 9 pontos, sendo 1 desgostei muitíssimo e 9 gostei muitíssimo, para avaliar a aparência, cor, sabor, aroma e textura. Também foi feita uma avaliação da frequência que o avaliador consumiria o produto numa escala de 1 a 7, sendo 1 nunca comeria e 7 comeria sempre.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

A Tabela 2 apresenta os resultados das caracterizações físico-químicas realizadas.

**Tabela 2.** Resultados das caracterizações físico-químicas

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Teor de Umidade (% B.U.)</b>	<b>Teor de Cinzas (%)</b>	<b>Acidez Titulável (% ác. cítrico)</b>	<b>Teor de Vitamina C (mg AA/100g)</b>
<i>in natura</i>	3,41	91,55	0,31	1,52	923,51
liofilizada	3,36	-	3,51	3,28	10670,98

Os valores de pH da acerola podem ser comparados com valores encontrados na literatura. Para a polpa da fruta *in natura* o valor encontrado é de 3,31 e para a polpa de fruta liofilizada é de 3,22 (Soares *et al.*, 2001). Os valores de pH obtidos são ácidos para as duas amostras e apresentaram comportamento semelhante, embora diverjam um pouco dos valores da literatura. Isso pode se justificar em decorrência do estágio de maturação que as mesmas se encontravam e o solo que foram plantadas, o mesmo valendo para pequenos desvios em outras caracterizações.

O teor de umidade da acerola encontrado na literatura é de 93,83% (Silva *et al.*, 2021) e o obtido experimentalmente neste trabalho se aproxima bastante dele. O teor de umidade se refere à quantidade de água livre presente na fruta, ou seja, que está na sua superfície. Como o teor ultrapassa 91% (B.U.), pode-se afirmar que a acerola é predominantemente composta por água e quando a fruta é liofilizada, seu valor nutritivo aumenta, pois o processo tem como característica concentrar compostos. Essa concentração de nutrientes pode ser observada nos resultados experimentais do teor de cinzas, acidez titulável e teor de vitamina C onde os resultados para a amostra liofilizada são consideravelmente maiores que os obtidos para a amostra *in natura*. Para a acidez titulável, Bery *et al.* (2015) encontraram os valores de 1,44% e 3,03% (porcentagem expressa em ácido cítrico) para as

amostras *in natura* e liofilizadas e estes valores se aproximam muito dos obtidos experimentalmente neste trabalho, conforme dados apresentados na Tabela 2.

Os valores para o teor de cinzas encontrados na literatura foram de 0,46% e 3,4% e para o teor de vitamina C 1,62% (ou 1620 mg/100g) e 15,16% (ou 15160 mg/100g) ambos os valores se referem a amostra *in natura* e liofilizada, respectivamente (Soares *et al.*, 2001). Ambos os valores foram satisfatórios e reforçam o esperado, a concentração de nutrientes, em especial da vitamina C.

## 5.2 CINÉTICAS DE LIOFILIZAÇÃO

Ao final do processo de liofilização, foi possível notar o encolhimento das amostras, principalmente para as acerolas inteiras, o que é devido à perda de água no processo. Como a tensão exercida pela água nas paredes celulares diminui, ocorre uma contração do produto. O encolhimento não foi levado em consideração, a fim de simplificar a modelagem matemática. Nas Figuras 7 e 8 estão apresentadas as amostras após a liofilização, e na Figura 9 ela fatiada antes do processo. É possível notar que a cor marcante que a fruta possui se manteve.

Figura 7- Acerolas liofilizadas na geometria esférica.



Fonte: Autor (2024)

Figura 8- Acerolas liofilizadas na geometria placa plana



Fonte: Autor (2024)

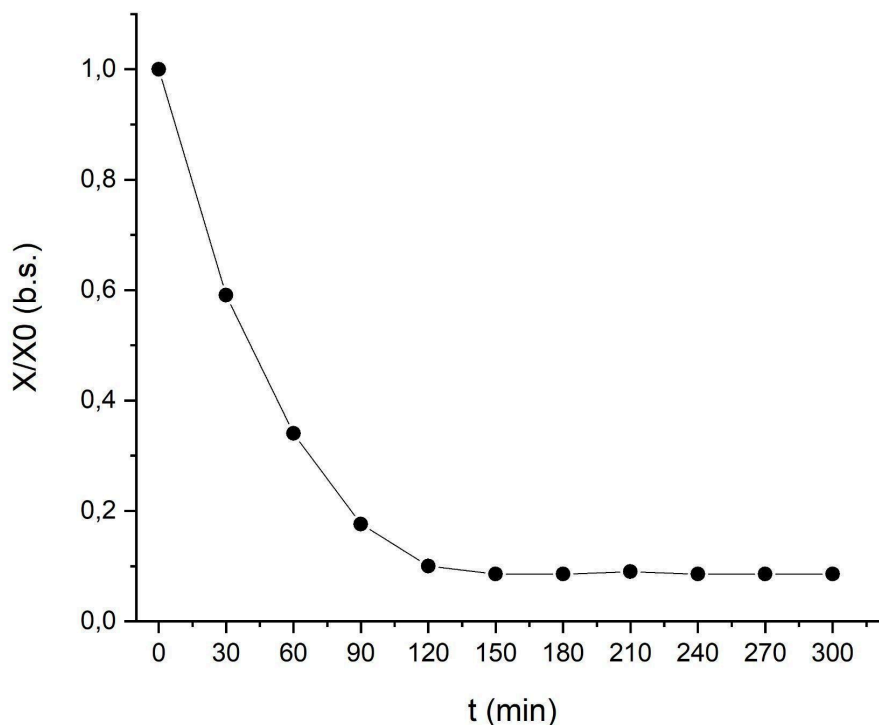
Figura 9- Acerolas *in natura* na geometria placa plana



Fonte: Autor (2024)

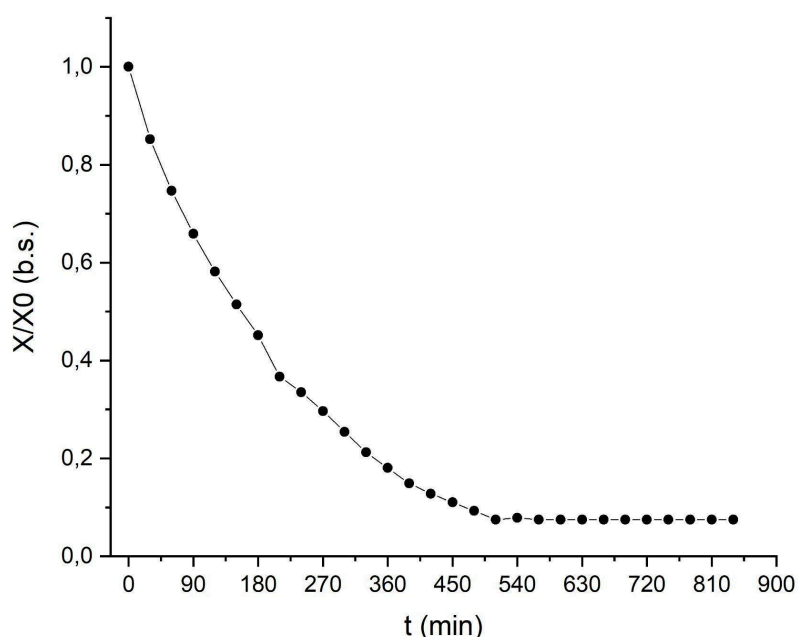
As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas típicas de secagem (cinéticas de liofilização ou curvas de liofilização) obtidas experimentalmente a partir da liofilização das acerolas na geometria placa plana e esférica, respectivamente, com temperaturas iniciais de congelamento a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 10- Curva de liofilização da acerola em corte de placa plana.



Fonte: Autor (2024)

Figura 11- Curva de liofilização da acerola esférica.



Fonte: Autor (2024)

A análise dessas curvas mostra que a geometria que simula placa plana se aproxima consideravelmente mais rápido à umidade de equilíbrio, isso se justifica por ela possuir a espessura mais fina. Desta maneira a superfície é diretamente exposta à secagem e a remoção da água se dá mais facilmente. A massa da acerola foi reduzida em 90,6 % em 150 min na geometria de placa plana, enquanto na esférica houve uma redução de 88,6 % em 660 min.

Para a curva da geometria de placa plana retratada na Figura 10, é possível observar que nos primeiros 150 min, ocorre a fase de sublimação primária, há uma rápida redução de massa que indica a remoção de água livre presente na fruta. A partir de 150 min ocorre a estabilização, quando a massa se estabiliza e atinge um valor constante, indicando que a maior parte da umidade livre foi removida do material. Como os ensaios foram feitos nos *manifolds* do equipamento, para ir aferindo a massa a cada 30 min, não foi possível controlar diretamente a temperatura nos recipientes a fim de aumentá-la para que ocorresse uma secagem secundária efetiva, o que resultou em um produto final menos estável e que ganha umidade rapidamente.

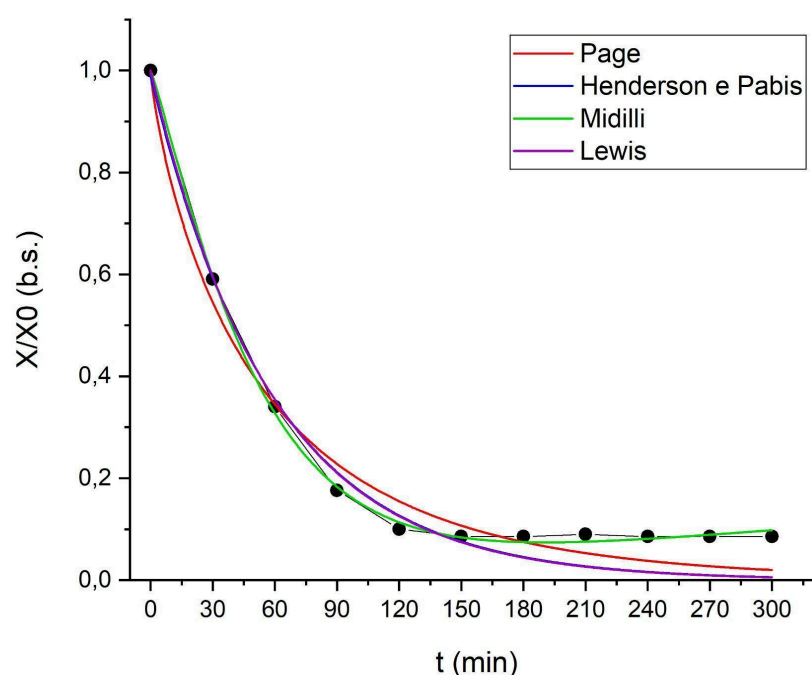
Na segunda curva, retratada na Figura 11, para a geometria esférica, é possível identificar as mesmas etapas, mas a queda acentuada de massa que caracteriza a secagem primária ocorre por um longo período de tempo até que fique

constante e atinja a umidade crítica. Isso ocorre, pois a fruta está inteira e possui maior resistência à perda de umidade, principalmente devido a sua casca que funciona como uma barreira à transferência de massa. Segundo Backes *et al.*, 2020 “estudos preliminares apontaram a inviabilidade da liofilização das frutas inteiras pela dificuldade da difusão da água através de sua casca, tornando muito longo o tempo de operação”.

### 5.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

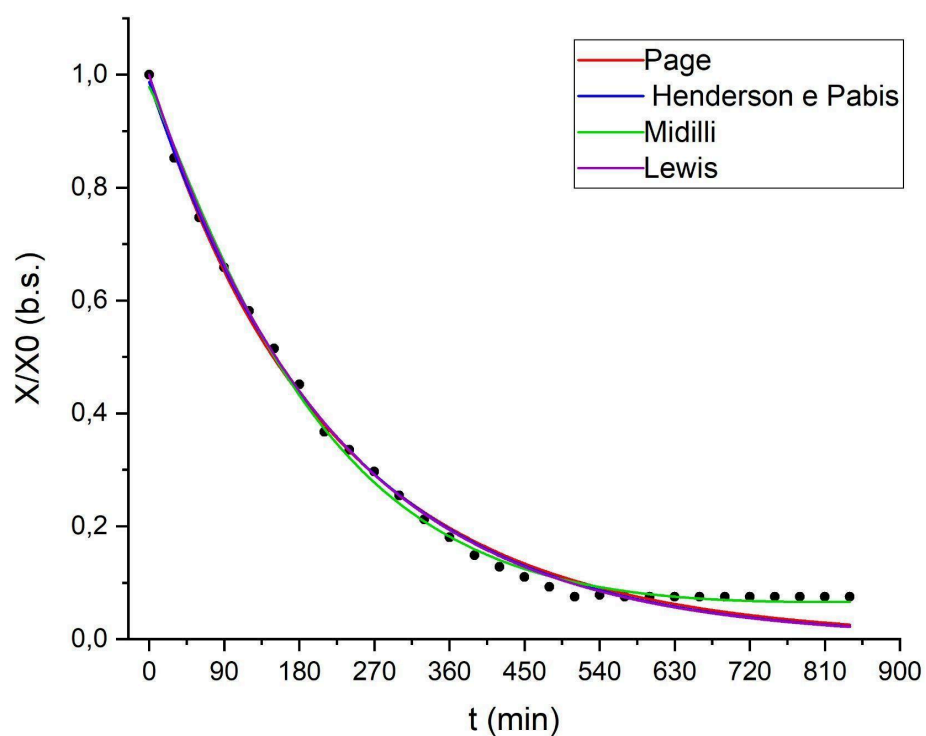
A partir dos gráficos das curvas de liofilização foi possível ajustar os gráficos de modelagem matemática através do programa OriginPro® 2018 de 64bit, As Figuras 12 e 13 apresentam cada uma delas. Como citado na metodologia, foram utilizados quatro modelos empíricos: o de Henderson e Pabis, Page, Midilli e Lewis. Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentados os valores dos coeficientes de secagem, as constantes dos modelos, os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) e os erros médios estimados (SE) para a acerola em cada uma das geometrias estudadas. Para a geometria placa plana, não foram todos os ajustes que apresentaram coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) acima de 99% e erros médios (SE) do coeficiente de secagem (k) pequenos, mas para a geometria esférica plana, sim.

Figura 12- Curvas de ajuste da acerola em geometria placa plana.



Fonte:Autor (2024)

Figura 13- Curvas de ajuste da acerola em geometria esférica.



Fonte: Autor (2024)

**Tabela 3 .** Parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos para a acerola na geometria placa plana.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>SE</b>	
Henderson e Pabis	<b>k</b>	$0,01712 \pm 0,00153$	0,96843	0,00276
	<b>a</b>	$0,98994 \pm 0,04912$		
Page	<b>k</b>	$0,03861 \pm 0,01712$	0,97496	0,00219
	<b>n</b>	$0,81001 \pm 0,09954$		
Midilli	<b>k</b>	$0,01102 \pm 0,00207$	0,99846	1,35207E-4
	<b>n</b>	$1,14078 \pm 0,04521$		
	<b>a</b>	$0,99943 \pm 0,0116$		
	<b>b</b>	$3,24815E-4 \pm 2,26113E-5$		
Lewis	<b>k</b>	$0,0173 \pm 0,00125$	0,97146	0,0025

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos para a acerola na geometria esférica

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>SE</b>	
Henderson e Pabis	<b>k</b>	$0,0045 \pm 1,10057E-4$	0,99178	5,90681E-4
	<b>a</b>	$0,987 \pm 0,01578$		
Page	<b>k</b>	$0,00573 \pm 9,65899E-4$	0,99224	5,57527E-4
	<b>n</b>	$0,95922 \pm 0,03005$		
Midilli	<b>k</b>	$0,00262 \pm 5,41318E-4$	0,99723	1,98962E-4
	<b>n</b>	$1,11242 \pm 0,03694$		
	<b>a</b>	$0,97821 \pm 0,01264$		
	<b>b</b>	$6,80937E-5 \pm 8,15147E-6$		
Lewis	<b>k</b>	$0,00456 \pm 8,25403E-5$	0,99188	5,83682E-4

O modelo mais simples que foi utilizado para realizar os ajustes foi o de Lewis, pois se trata de um modelo exponencial de primeira ordem e com apenas uma constante “k”. Essa constante se refere à taxa de secagem do material e quando possui valores altos, indica uma secagem mais rápida e uma perda de umidade mais eficiente, podendo ocorrer por diversos fatores, desde a umidade relativa do ar estar baixa, facilitando a saída de água do material, até a porosidade do material ser mais elevada, facilitando a saída de água do mesmo. Já quando possui valores menores, indica uma secagem mais lenta, devido à dificuldade da saída de água que se encontra no material que pode acontecer devido a uma estrutura celular diferente, como também um caminho mais irregular, tortuoso, para a saída de água do material, assim como a geometria do material também interfere nesses valores de k.

O modelo de Page é uma modificação do modelo de Lewis e possui duas constantes, desta maneira fornece um ajuste melhor para o processo, podendo ser observado em ambas as curvas. Assim como no modelo de Lewis, a constante “k” é referente à taxa de secagem do material, enquanto a constante “n” é um fator de forma, ou seja, um expoente que auxilia o ajuste da curva e na liofilização ele ajuda a captar os efeitos da estrutura celular ou geometria do material, a constante é ajustada a fim de refletir a dificuldade adicional na perda de remoção de umidade de



produtos que possuem a estrutura mais densa ou uma geometria mais complexa por exemplo.

O modelo de Henderson e Pabis é simples e intuitivo e assim como o de Page também possui duas constantes, além da constante referente a taxa de secagem “k”, possui a constante “a” que é de ajuste e influência a medida da fração de umidade ou de massa inicial. O último empregado para realizar os ajustes é o modelo de Midilli, é o que possui mais constantes, além das constantes “a”, “k” e “n” já citadas anteriormente, possui a constante “b” a qual adiciona um membro linear ao modelo, servindo para ajustar melhor o comportamento das fases mais demoradas do processo.

Nas duas análises, os modelos Henderson & Pabis e Lewis apresentaram comportamentos muito semelhantes. Para definir qual modelo melhor representou os dados experimentais do processo de liofilização, é preciso analisar o valor do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), combinado ao valor do erro médio estimado (SE). Em ambas as simulações, o modelo que apresentou maior coeficiente também foi o que apresentou menor valor de erro médio estimado e esse modelo foi o de Midilli. Sendo assim, ele é o mais apropriado para descrever os dados experimentais da liofilização da acerola.

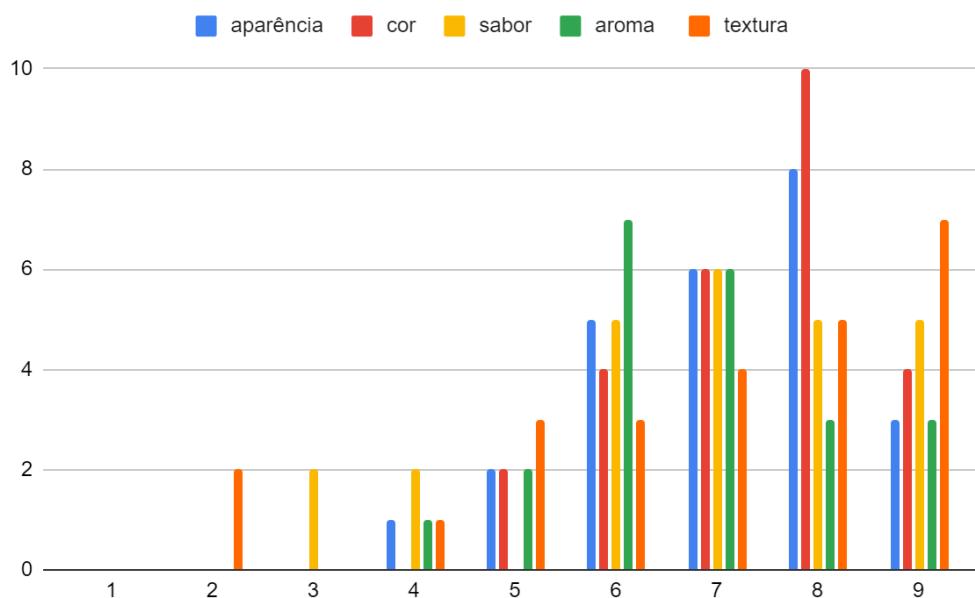
#### **5.4 AVALIAÇÃO SENSORIAL**

Nas Figuras 14 e 15 estão apresentados os dados obtidos na avaliação sensorial das amostras de acerolas liofilizadas no formato de fatias. A avaliação foi realizada com 25 consumidores não treinados. No primeiro gráfico, representado na Figura 14 (notas no eixo X e quantidade de avaliações no eixo Y), foi feito um teste em escala hedônica para avaliar a aparência, a cor, o sabor, o aroma e a textura numa escala de 1 a 9 sendo:

- 1) Desgostei muitíssimo
- 2) Desgostei muito
- 3) Desgostei
- 4) Desgostei moderadamente
- 5) Nem gostei, nem desgostei
- 6) Gostei moderadamente
- 7) Gostei

- 8) Gostei muito  
9) Gostei muitíssimo

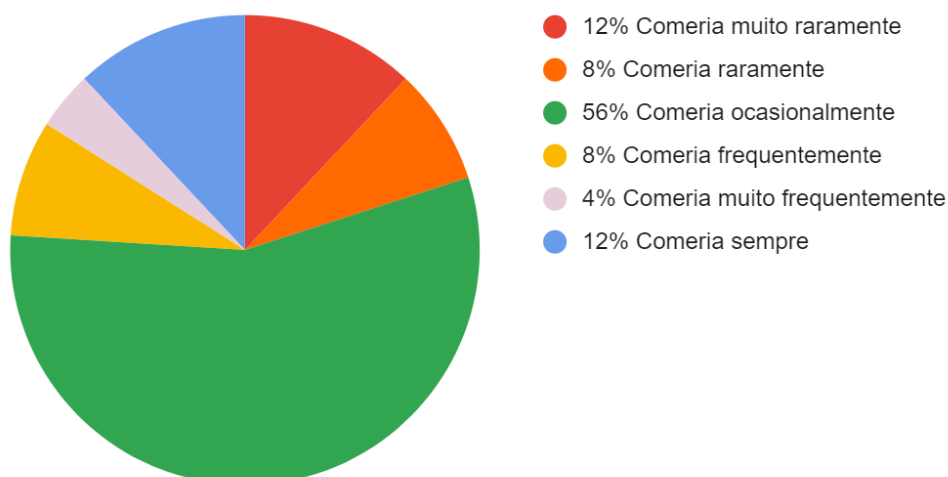
Figura 14- Resultado da avaliação dos parâmetros: aparência, cor, sabor, aroma e textura em escala hedônica.



Fonte: Autor (2024)

Na Figura 15 está o gráfico que representa com valores em porcentagem a frequência com que o entrevistado comeria a amostra. A partir desses gráficos é possível concluir que as amostras de acerola foram bem aceitas e agradaram em todos os critérios de maneira geral.

Figura 15- Avaliação da frequência que o avaliador consumiria a amostra.



Fonte: Autor (2024)

## 6 CONCLUSÃO

É possível concluir, que a liofilização da acerola se mostrou como uma técnica de secagem eficiente e conseguiu remover a água presente na fruta sem prejudicar suas características sensoriais e nutricionais. As caracterizações apresentaram resultados satisfatórios e condizente aos valores encontrados na literatura. Permitiram ainda comprovar a capacidade que o processo possui de concentrar componentes nutritivos presentes na acerola, em especial a vitamina C. Com um alto teor de 10670,98 (mg de ácido ascórbico/100 g) o pó de acerola obtido através da liofilização apresentou grande valor nutritivo.

Por meio da avaliação da cinética de secagem, foi constatado que a simulação da geometria de placa plana chegou à umidade crítica mais rápido, em aproximadamente 150 min, sendo possível concluir que o formato e a espessura favoreceram a remoção da água livre presente na fruta. Os modelos matemáticos, em geral, permitiram bom ajuste aos dados, principalmente o de Mililli, que para as duas geometrias, apresentou correlação linear ( $R^2$ ) acima de 99% e baixo valor de erro médio estimado (SE).

A análise sensorial da acerola liofilizada revelou uma boa aceitação por parte dos voluntários nos parâmetros de aparência, cor, sabor, aroma e textura através da avaliação em escala hedônica, além de demonstrar interesse dos mesmos pelo consumo do produto liofilizado.

## REFERÊNCIAS

- BACKES, E. et al. **Modelagem matemática da liofilização de frutas e avaliação sensorial do produto processado**. Ciência, Tecnologia e Inovação: do campo à mesa. Anais...Instituto Internacional Despertando Vocações, 2020.
- BAUMANN, K. M.; MANGINI, F. **Computational fluid dynamics (CFD) modeling in freeze-drying: Applications and challenges**. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 109, n. 1, p. 7–19, 2020.
- BERY, et al. **Caracterização físico-química de polpa de acerola in natura e liofilizada para preparação de sorvetes**. 2015. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química [...]. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015.
- COUTO, M. L. **Estudo do processo de secagem de frutos do cerrado em secador de bandejas com circulação forçada de ar**. Universidade de Brasília, julho de 2015.
- CONSTANTINO, H. R.; PIKAL, M. J.; NAIL, S. L. **Effect of excipients on the stability and storage of lyophilized biologicals**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 45, n. 1, p. 3–26, 2000.
- DOYMAZ, I. **Drying behavior of green beans**. Journal of Food Engineering, v. 69, n. 2, p.161-165, 2005.
- FILHO, A. B. M.; VASCONCELOS, M. A. S. **Química dos alimentos**. Recife: UFRPE, p.78, 2011.
- FRANKS, F. **Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice**. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics: official journal of Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V, v. 45, n. 3, p. 221–229, 1998.
- FRANKS, F. **Freezing phase of lyophilization: Understanding ice nucleation and crystal growth for optimal product outcomes**. Cryobiology, v. 105, p. 45–54, 2022.
- FREIRE, J. M.; SILVA, A. P.; CASTRO, C. M. **Nutritional and antioxidant composition of acerola fruit cultivated in different regions of Brazil**. Journal of Food Composition and Analysis, v. 90, 2020.
- FRUIT AND VEGETABLES - **YOUR DIETARY ESSENTIALS : the international year of fruits and vegetables...** , 2021, background paper. S.L.: Food & Agriculture Org, 2021.
- GUSTAVSSON, J.; CEDERBERG, C.; SONESSON, U.; VAN OTTERDIJK, R.; MEYBECK, A. **Global food losses and food waste: Extent, causes, and prevention**. [S. l.: s. n.], 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** São Paulo, 2008.

KASPER, Julia Christina; FRIESS, Wolfgang. **The freezing step in lyophilization: physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals.** European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics: official journal of Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V, v. 78, n. 2, p. 248–263, 2011.

KASPER, J. C.; FRIESS, W. **Freeze-drying technology: Long-term storage of biologics without cold chain requirements.** Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 112, n. 2, p. 485–498, 2023.

KOMES, D.; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; HORŽIĆ, D.; GANIĆ, K. K. **Optimization of the process of freeze-drying of encapsulated cocoa polyphenols.** Food Research International, v. 40, n. 8, p. 1106–1115, 2007.

KROKIDA, M. K.; KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. **Drying kinetics of some vegetables.** Journal of food engineering, v. 59, n. 4, p. 391–403, 2003.

LIMA, P. C. C.; SOUZA, S. B.; SOUZA, S. P.; BORGES, S. S.; ASSIS, O. D. M. **Caracterização e avaliação de frutos de aceroleira.** Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v. 36, n. 3, p. 550-555, 2014.

LEWIS W. K. **The rate of drying of solid materials.** Indust. Eng. Chem., v.13, p. 423, 1921.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory' evaluation' techniques.** 4<sup>a</sup> edição. New York: CRC, 2006.

MENEZES, A. C. **Bioactive compounds in acerola and their health benefits.** Journal of Functional Foods, v. 55, p. 162–171, 2019.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAZ, Z. **A new model for single-layer drying.** Drying Technology, New York, v. 20, n. 7, p. 1503-1513, 2002.

MORAIS, S. J. S.; DEVILLA, I. A.; FERREIRA, D. A.; TEIXEIRA, I. R. **Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão caupi (Vigna unguiculata L. Walp.).** Rev. Ciênc. Agron., v.44, n.3, p.455-463, 2013.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying.** CRC Press. 2007.

OLIVEIRA, S. R., Melo, P. S., & Lima, G. P. P. **Desenvolvimento de produtos de acerola liofilizada: Potencial de mercado e desafios tecnológicos.** Journal of Food Science and Technology, 58(4), 1201-1207, 2021.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: Componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, v. 1, 2005. 294p.

OVERCASHIER, D. E.; PATAPOFF, T. W.; HSU, C. C. **Lyophilization of protein formulations in vials: Investigation of the relationship between resistance to vapor flow during primary drying and small-scale product collapse**. Journal of pharmaceutical sciences, v. 88, n. 7, p. 688–695, 1999.

PARK, K. J., **Conceitos de processos e equipamentos de secagem**. Campinas, SP – Brasil, 1998.

PATEL, S. M., Doen, T., & Pikal, M. J. **Determination of end point of primary drying in freeze-drying process control**. AAPS PharmSciTech, 11(1), 73-84. 2010.

PIKAL, M. J. **Freeze-drying of proteins. Part II: Formulation selection**. BioPharm, v. 7, n. 9, p. 26–30, 1994.

PIKAL, M. J. **Freeze-Drying of Proteins: Process, Formulation, and Stability**. In: CARPENTER, J. F.; MANNING, M. C. (orgs.). Rational Design of Stable Protein Formulations: Theory and Practice. [S. l.]: Springer, 2004.

RAHMAN, Mohammad Shafiur; PERERA, Conrad O. **Drying methods used in food preservation**. Handbook of Food Preservation. [S. l.]: CRC Press, p. 427–442, 2020.

RATTI, C. **Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review**. Journal of food engineering, v. 49, n. 4, p. 311–319, 2001.

SANTOS, Valéria O.; RODRIGUES, Sueli; FERNANDES, Fabiano A. N. **Improvements on the stability and vitamin content of acerola juice obtained by ultrasonic processing**. Foods (Basel, Switzerland), v. 7, n. 5, 2018.

SEARLES, J. A.; CARPENTER, J. F.; RANDOLPH, T. W. **The ice nucleation temperature determines the primary drying rate of lyophilization for samples frozen on a temperature-controlled shelf**. Journal of pharmaceutical sciences, v. 90, n. 7, p. 860–871, 2001.

SEARLES, J. A.; CARPENTER, J. F.; RANDOLPH, T. W. **Influence of freezing rates and protocols on lyophilized product characteristics: A review**. Pharmaceutical Research, v. 41, n. 3, p. 560–575, 2023.

SHALAEV, E. Y.; FRANKS, F. **Structural glass transitions and thermophysical processes in amorphous carbohydrates and their frozen aqueous solutions**. Journal of the Chemical Society, v. 89, n. 7, p. 989–1022, 2003.

SILVA, A. et al. **Análises físico-químicas da polpa de acerola fresca e secas através da secagem em camada de espuma**. Disponível em: <<https://ciagro.institutoidv.org/ciagro2021/uploads/541.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2024.

SILVA, L. M.; OLIVEIRA, T. A.; COSTA, J. P. **Effect of freeze-drying on the nutrient retention in acerola**. Journal of Food Processing and Preservation, v. 47, n. 2, 2023.

SOARES, Eliana Costa; OLIVEIRA, Gerardo Sérgio Francelino de; MAIA, Geraldo Arraes; MONTEIRO, José Carlos Sabino; SILVA, Antenor, Jr; S. FILHO, Men de Sá de. **DESIDRATAÇÃO DA POLPA DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C.) PELO PROCESSO “FOAM-MAT”**. Food Science and Technology, v. 21, n. 2, p. 164–170, 2001.

TANG, X.; PIKAL, M. J. **Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice**. Pharmaceutical research, v. 21, n. 2, p. 191–200, 2004.

TANG, X.; PIKAL, M. J. **Stabilization of proteins by freeze-drying: Mechanisms, formulation strategies, and preservation of bioactivity**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 64, 2023a.

TANG, X.; PIKAL, M. J. **Primary drying optimization in freeze-drying: Balancing product stability and process efficiency**. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 112, n. 8, p. 2621–2635, 2023b.

TONON, Renata V.; BRABET, Catherine; HUBINGER, Míriam D. **Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying**. Journal of food engineering, v. 88, n. 3, p. 411–418, 2008.

VODA, A. I.; HAROS, M.; MUÑOZ, A. M. **Effect of water activity on the stability of vitamins in freeze-dried foods**. Journal of Food Quality, 2022.

WANG, W. **Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals**. International journal of pharmaceutics, v. 203, n. 1–2, p. 1–60, 2000.

WANG, L.; CHEN, L. **A comprehensive review on drying kinetics of food products: Innovations and challenges**. Food Science and Technology International, v. 30, p. 5–21, 2024.

ZHANG, Q.; LITCHFIELD, J. B. **An optimization of intermittent corn drying in a laboratory scale thin layer dryer**. Drying Technology, New York, v. 9, p. 383-395, 1991.

ZHOU, S. et al. **Soil moisture–atmosphere feedbacks mitigate declining water availability in drylands**. Nature Climate Change, v. 11, n. 1, p. 38–44, jan. 2021.