



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**Faculdade de Engenharia de Alimentos**

**MAÍRA DE PAULA GONÇALVES**

**CONGELAMENTO DE ALIMENTOS EM CONDIÇÕES OPERACIONAIS  
ALTERNATIVAS**

**CAMPINAS**  
**2021**

**MAÍRA DE PAULA GONÇALVES**

**CONGELAMENTO DE ALIMENTOS EM CONDIÇÕES OPERACIONAIS  
ALTERNATIVAS**

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
PELA ALUNA MAÍRA DE PAULA  
GONÇALVES, E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. VIVALDO SILVEIRA  
JUNIOR

**CAMPINAS**

**2021**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

G586c Gonçalves, Maíra de Paula, 1990-  
Congelamento de alimentos em condições operacionais alternativas /  
Maíra de Paula Gonçalves. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Vivaldo Silveira Júnior.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia de Alimentos.

1. Congelamento. 2. Liofilização. 3. Reidratação. 4. Eficiência energética. I.  
Silveira Júnior, Vivaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Food freezing under alternative operating conditions

**Palavras-chave em inglês:**

Freezing

Freeze-drying

Rehydration

Energy efficiency

**Área de concentração:** Engenharia de Alimentos

**Titulação:** Doutora em Engenharia de Alimentos

**Banca examinadora:**

Vivaldo Silveira Júnior [Orientador]

Douglas Fernandes Barbin

Kamal Abdel Radi Ismail

Jaime Vilela de Resende

João Borges Laurindo

**Data de defesa:** 03-08-2021

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia de Alimentos

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4437-5491>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7243049776451748>

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior

Membro Titular

---

Prof. Dr. Douglas Fernandes Barbin

Membro Titular

---

Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail

Membro Titular

---

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende

Membro Titular

---

Prof. Dr. João Borges Laurindo

Membro Titular

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos (processo número 140704/2017-5).

À Japanese Student Service Organization (JASSO), pela concessão da bolsa referente ao período sanduíche no Japão.

À Unicamp, à FEA, e à Tokyo University of Agriculture and Technology pela oportunidade.

Aos professores Vivaldo Silveira Junior e Seishu Tojo, pela oportunidade, orientação, paciência e confiança.

Aos membros da banca examinadora, pela contribuição para a melhoria do trabalho.

Aos companheiros do Laboratório de Automação e Controle de Processos de Alimentos, do Agro-Environment Control and Renewable Energy Laboratory e do programa La-CEP, pela parceria, incentivos e sugestões.

Aos meus pais, pelo companheirismo, apoio e confiança.

À minha família e aos amigos do Eletrota, Taekwondo Unicamp, ECA e BSGI, pela torcida e carinho.

## RESUMO

O congelamento de alimentos se divide em três etapas: resfriamento, congelamento e têmpera. Na etapa de congelamento, ocorre a formação e crescimento de cristais de gelo, de cujo tamanho e distribuição depende a qualidade do produto. O tamanho dos cristais, por sua vez, depende da taxa de congelamento. Assim, quanto maior a taxa de congelamento, menores são os cristais, melhor é sua distribuição e melhor é a qualidade do produto. Visando alcançar essa qualidade, os processos convencionais de congelamento empregam baixas temperaturas do ar, que são mantidas constantes durante toda a operação, acarretando elevado consumo energético. Considerando que as etapas de resfriamento e têmpera não influem diretamente no tamanho dos cristais, foram propostas diferentes estratégias de congelamento, que envolvem a modificação das condições operacionais de temperatura do ar nestas etapas. As estratégias foram comparadas quanto à qualidade do produto e consumo energético do sistema. Para tanto, nabo oriental liofilizado foi produzido, empregando 4 condições operacionais distintas no congelamento das amostras: temperatura do ar constante a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , constante a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (processo convencional) e dois processos alternativos modificados (condições de temperatura do ar variáveis por diferentes patamares e condições dinâmicas). Todos os processos foram avaliados, quanto a suas taxas de congelamento, como congelamentos comerciais, sendo que os processos alternativos modificados apresentaram taxa mais próxima ao processo convencional. As amostras liofilizadas foram reidratadas por imersão em água destilada por 5 h. A qualidade das amostras foi avaliada com base em parâmetros de reidratação, referente às diferentes taxas de congelamento. Constatou-se que o processo de congelamento sob condições dinâmicas, resultou no produto de maior qualidade, em termos de reidratação, e que o processo variável por patamares apresentou qualidade similar ao convencional. Por fim, foi desenvolvido um simulador com o qual foram simulados os mesmos processos em condições constantes e modificadas, visando avaliar seu potencial de economia energética. Na simulação, os processos modificados apresentaram economia de energia da ordem de 9 %, com relação ao processo convencional. A partir desses resultados, conclui-se que, em comparação ao processo convencional, os processos modificados não só resultam em produtos com qualidade similar ou superior, em termos de reidratação, como também resultam em economia de energia, constituindo-se como uma boa alternativa para substituir os processos de congelamento convencionais empregados industrialmente.

**Palavras-chave:** congelamento, liofilização, reidratação, eficiência energética

## ABSTRACT

The freezing of food products consists of three stages: precooling, freezing step, and subcooling. During the freezing step the water turns into ice crystals. The quality of frozen foods is highly dependent on the size and distribution of ice crystals: the smaller the crystals, the better the distribution, and the higher the product quality. Higher freezing rates are required to achieve higher quality products. Conventionally, this is achieved using constant low temperature during the whole freezing process, which results in high energetic costs. Once precooling and subcooling have little influence on ice crystals size, a modification in these stages temperature operating conditions was proposed. The strategies were compared regarding product quality and the system energy consumption. Therefore, freeze-drying of daikon was performed using four different freezing conditions: two processes at constant temperature (-20 and -30°C – conventional); and two alternative approaches (dynamic and variable by levels). Freezing rates were evaluated, and all methods achieved commercial freezing requirements. The two modified processes presented similar freezing rates to the conventional operation. Then, freeze-dried samples were rehydrated by immersion in distilled water, and rehydration quality parameters of the samples were evaluated. The dynamic freezing process showed the best rehydration quality, while the variable by levels showed the closest results to the conventional one. Finally, simulation software was developed, and the same freezing processes under constant and modified conditions were simulated, to evaluate the energy-saving potential of the modified processes. The simulation showed that both modified processes reduced energy consumption by around 9 %, comparing to the conventional process. In conclusion, the modified processes not only result in products of similar or higher quality than the conventional one (regarding rehydration aspects) but also reduce the energy consumption of the freezing operation, which indicates a technologically attractive improvement as an alternative for traditional industrial freezing processes.

**Keywords:** freezing, freeze-drying, rehydration, energy efficiency

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 – Configuração empregada no experimento de congelamento em ultra congelador. .....	23
Figura 4.2 – Diagrama de fluxo de dados do simulador.....	36
Figura 4.3 – Tela de entrada de dados do simulador. ....	37
Figura 5.1 – Curvas de temperatura média da amostra, ar e superfície fria ao longo do tempo, nos ensaios CC20 (A), CC30 (B), CP (C) e CD (D). O desvio padrão da temperatura das amostras está representado pela área sombreada ao redor da curva.....	43
Figura 5.2 – Curvas cinéticas de congelamento das amostras de nabo oriental nas 4 condições operacionais avaliadas. ....	45
Figura 5.3 – Cinéticas de reidratação, experimentais e ajustadas aos modelos exponencial, de Peleg e de Weibull, das amostras de nabo oriental liofilizado nas 4 condições operacionais de congelamento avaliadas. As barras de erro representam o desvio padrão das replicatas experimentais.....	49
Figura 5.4 – Curvas cinéticas de reidratação, experimentais e ajustadas ao modelo de Weibull, das amostras de nabo oriental liofilizado nas 4 condições operacionais de congelamento avaliadas. As barras de erro representam o desvio padrão das replicatas experimentais. ....	51
Figura 5.5 – Curvas de resposta transitória da temperatura interna do ultracongelador vazio sob perturbações degrau negativas (A) e positivas (B) de 5 °C na temperatura de referência (base de resfriamento). ....	58
Figura 5.6 – Resultados das simulações dos processos de congelamento nas condições CC20S (A) e CC30S (B).....	59
Figura 5.7 – Resultados das simulações dos processos de congelamento nas condições CPS (A) e CDS (B).....	60
Figura 9.1 – Curvas de calibração dos termopares tipo T empregados na monitoração do congelamento de nabo oriental em ultracongelador. ....	71
Figura 9.2 – Curvas de temperatura média das amostras de nabo oriental e do ar ao longo do tempo, nos ensaios CC20 (A), CC30 (B), CP (C) e CD (D). O desvio padrão da temperatura das amostras está representado pela área sombreada ao redor da curva. ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condições operacionais da temperatura de referência da câmara empregadas no congelamento das amostras de nabo oriental. ....	24
Tabela 4.2 – Graus de evidência e níveis de significância associados ao Fator de Bayes. ....	27
Tabela 4.3 – Valores a priori dos parâmetros de reidratação. ....	30
Tabela 4.4 – Temperaturas de referência empregadas na avaliação da resposta transitória do ultracongelador sem carga. ....	32
Tabela 4.5 – Dados de entrada do simulador a serem inseridos pelo usuário. ....	35
Tabela 4.6 – Dados de entrada da simulação do congelamento de nabo. ....	38
Tabela 4.7 – Condições operacionais da temperatura do ar empregadas nas simulações. ....	39
Tabela 5.1 – Coeficientes de resfriamento para as quatro condições avaliadas. ....	41
Tabela 5.2 – Temperaturas e tempos de meio e sete oitavos de resfriamento, e tempo total de resfriamento, para as quatro condições avaliadas. ....	41
Tabela 5.3 – Temperaturas do ar no início do crescimento de cristais. ....	44
Tabela 5.4 – Aumento percentual no tempo de processo por etapa e total para as diferentes estratégias de congelamento em relação ao CC30. ....	46
Tabela 5.5 – Taxas de congelamento de nabo para os diferentes processos avaliados. ....	47
Tabela 5.6 – Resultados da análise estatística. ....	48
Tabela 5.7 – Parâmetros dos modelos de reidratação e critérios estatísticos. ....	50
Tabela 5.8 – Parâmetros de comparação entre curvas cinéticas de reidratação. ....	52
Tabela 5.9 – Fatores de sensibilidade referentes aos efeitos da variação das razões de reidratação com as taxas de congelamento relativos aos efeitos na condição de referência (CC30). ....	53
Tabela 5.10 – Parâmetros de reidratação. ....	54
Tabela 5.11 – Resultados da análise estatística do parâmetro WAC entre os processos alternativos de congelamento / liofilização. ....	55
Tabela 5.12 – Resultados da análise estatística do parâmetro DHC entre os processos alternativos de congelamento / liofilização. ....	55

Tabela 5.13 – Resultados da análise estatística do parâmetro RA entre os processos alternativos de congelamento / liofilização. ....	56
Tabela 5.14 – Parâmetros do modelo. ....	57
Tabela 5.15 – Tempos e consumos energéticos por etapa e totais. ....	61
Tabela 5.16 – Percentual de variação do tempo e consumo energético, com relação à condição de referência (CC30), por etapa e total. ....	61

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL .....	13
2	OBJETIVOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	CONGELAMENTO DE ALIMENTOS .....	16
3.2	LIOFILIZAÇÃO .....	18
3.3	EFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO .....	19
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
4.1	LIOFILIZAÇÃO DE NABO ORIENTAL ( <i>RAPHANUS SATIVUS L.</i> ).....	22
4.1.1	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	22
4.1.2	LIOFILIZAÇÃO .....	22
4.1.3	AVALIAÇÃO DO RESFRIAMENTO E CONGELAMENTO DAS AMOSTRAS .....	25
4.1.4	REIDRATAÇÃO.....	27
4.1.5	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE REIDRATAÇÃO .....	28
4.1.6	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REIDRATAÇÃO.....	29
4.2	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO .....	31
4.2.1	MODELAGEM E DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE DE SIMULAÇÃO .....	31
4.2.2	SIMULAÇÃO DO PROCESSO .....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1	LIOFILIZAÇÃO DE NABO ORIENTAL ( <i>RAPHANUS SATIVUS L.</i> ) SOB DIFERENTES PROCESSOS DE CONGELAMENTO .....	40
5.1.1	AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ETAPA DE RESFRIAMENTO .....	40
5.1.2	AVALIAÇÃO DAS CINÉTICAS DE CONGELAMENTO .....	43
5.1.3	AVALIAÇÃO DAS CINÉTICAS DE REIDRATAÇÃO.....	48
5.1.4	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REIDRATAÇÃO.....	54

5.2	SIMULAÇÃO DO PROCESSO .....	57
6	CONCLUSÃO.....	63
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
8	REFERÊNCIAS .....	66
9	APÊNDICES .....	71
9.1	APÊNDICE A. Curvas de calibração dos termopares tipo T.....	71
9.2	APÊNDICE B. Cinéticas de resfriamento das amostras de nabo oriental em ultracongelador.....	72
10	ANEXOS.....	73
10.1	ANEXO A. Cálculo das propriedades termo-físicas do produto .....	73
10.1.1	Temperaturas de congelamento .....	73
10.1.2	Fração de água congelada $X_g$ [-] (TCHIGEOV, 1979, apud BECKER; FRICKE, 1999) .....	73
10.1.3	Modelos das propriedades de componentes alimentícios (CHOI e OKOS, 1986, apud ASHRAE, 2006).....	74
10.1.4	Calor específico do produto congelado $c_s$ [ $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ] (CHEN, 1985) .....	75
10.1.5	Condutividade térmica (CARSON et al., 2016).....	75
10.2	ANEXO B. Cálculo da carga térmica de transmissão $Q$ [W] (ASHRAE, 2009).....	75
10.3	ANEXO C. Condutividades térmicas de diferentes materiais (INCROPERA et al., 2007).....	77

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O congelamento é um importante processo de conservação de alimentos, que envolve a redução de temperatura e teor de água livre do produto, devido à formação de cristais de gelo, o que inibe as reações microbiológicas e bioquímicas de deterioração do alimento. Diversos métodos e equipamentos são empregados industrialmente no congelamento de alimentos, dentre os quais, destacam-se aqueles que empregam remoção de calor por convecção forçada, utilizando ar como meio de troca térmica.

As operações de congelamento com ar forçado são bastante custosas, em termos energéticos, uma vez que dependem de sistemas de refrigeração que empregam, em geral, temperaturas de evaporação da ordem de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , visando à realização da operação de forma rápida, o que permite a manutenção da qualidade do produto congelado.

Atualmente, os congelamentos são realizados em condições de temperatura do ar fixas, para obtenção de taxas de congelamento que garantam a qualidade do produto, utilizando baixas temperaturas, mesmo nas etapas anterior e posterior à formação e crescimento dos cristais de gelo, que não exigiriam elevadas taxas de resfriamento. Em estudos anteriores, avaliou-se a possibilidade de se reduzir o consumo energético de processos de congelamento em sistemas de refrigeração por compressão de vapor. Foi proposta a utilização de temperaturas do meio de transferência de calor mais elevadas nas etapas de resfriamento, antes e após o congelamento. Embora mais elevadas, as temperaturas utilizadas devem ser suficientemente baixas para a obtenção de um potencial de transferência de calor adequado entre meio e produto. Em simulação, foi verificado o potencial de economia de energia de tal estratégia, em comparação ao consumo energético de uma operação em condições constantes do ar de troca térmica e iguais às menores temperaturas empregadas na metodologia avaliada (GONÇALVES; SILVEIRA JUNIOR, 2018). O estudo focou exclusivamente nos aspectos energéticos e não avaliou as possíveis alterações de qualidade provocadas no produto pelo uso da estratégia. Nesse contexto, a aplicação experimental dessa estratégia de congelamento modificado em um processo real possibilita a avaliação da qualidade do produto dela resultante, corroborando com a aceitação ou não da estratégia para a produção comercial de produtos alimentícios congelados. Com base nestes resultados, é sugerida uma nova modificação no processo de congelamento, sendo que, em vez de variar por patamares, a temperatura do ar será variada de forma semi-contínua (em pequenos intervalos de tempo) ao longo de todo o processo.

Assim, propõe-se comparar diferentes estratégias de congelamento com relação à qualidade do produto e consumo de energia do sistema. Para isso, o estudo foi dividido em duas etapas, que avaliam a capacidade de realização do processo em diferentes condições reais, os efeitos do processo na qualidade de um produto alimentício e a viabilidade teórica de realizar tal processo com redução no consumo energético.

A primeira etapa consistiu na avaliação de diferentes estratégias de congelamento, aplicadas para a liofilização de uma matéria prima vegetal. As diferentes estratégias foram avaliadas quanto a características do processo de congelamento e propriedades do produto acabado, mais especificamente as que se relacionam com seu poder de reidratação. Os experimentos desta etapa do trabalho foram realizados na Tokyo University of Agriculture and Technology, no Japão.

Por fim, na segunda etapa, foi realizada uma avaliação teórica, via simulação, das mesmas estratégias de congelamento realizadas experimentalmente, para quantificar o consumo energético de cada processo, em um paralelo às avaliações experimentais de qualidade do produto, visando avaliar o potencial de economia de energia das estratégias propostas.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma estratégia de congelamento de alimentos, baseada no controle da temperatura do ar, pela modulação semi-contínua da capacidade frigorífica, em função da carga térmica a ser retirada no processo em cada instante, para resultar em uma formação de pequenos cristais de gelo com menor consumo de energia pelo sistema de refrigeração.

Foram objetivos específicos do trabalho:

- Aplicar, experimentalmente, diferentes processos de congelamento com a alteração da temperatura do ar de troca térmica e avaliar as qualidades dos produtos obtidos, comparando-os com produtos obtidos pelo processo convencional (temperatura do ar fixa), por meio da reidratação após liofilização.
- Desenvolver um software para a simulação do sistema de congelamento com alteração da temperatura do ar durante o processo, com base nas características observadas nos diferentes ensaios de congelamento e nos parâmetros energéticos de sistemas de refrigeração comerciais.
- Avaliar o consumo energético dos diferentes processos de congelamento com alteração da temperatura do ar, por simulação no software desenvolvido.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CONGELAMENTO DE ALIMENTOS

O congelamento é um importante processo de conservação de alimentos, que se baseia na remoção de calor de um produto, devido à redução da temperatura abaixo de seu ponto de congelamento. Tal processo promove a mudança do estado físico da água presente no alimento, formando cristais de gelo e resultando na redução do teor de água livre no produto, o que, juntamente com a baixa temperatura, reduz ou inibe as reações de deterioração (FELLOWS, 2006).

Este processo é dividido em 3 etapas: resfriamento, congelamento e têmpera. As etapas de resfriamento e têmpera se caracterizam pela remoção de calor sensível. A etapa de congelamento é caracterizada, majoritariamente, pela mudança de estado físico da água livre presente no material, havendo formação e crescimento dos cristais de gelo. Nesta etapa, há apenas um leve declínio da temperatura do produto, decorrente da alteração na concentração de solutos, que resulta no abaixamento do ponto de congelamento durante o processo (HELDMAN, 1992; ZARITZKY, 2000).

A qualidade de um alimento congelado depende da taxa em que ocorre a etapa de congelamento, pois, em processos que ocorrem muito lentamente, há a formação de grandes cristais de gelo, que podem romper a estrutura matricial ou celular do alimento, causando sua perda de qualidade física ou estrutural. Neste contexto, processos rápidos acarretam na formação de cristais pequenos, que não danificam a estrutura física do alimento (FELLOWS, 2006).

O processo de congelamento pode ser aplicado em uma grande variedade de alimentos, pois, quando realizado corretamente, não acarreta degradação de nutrientes ou grandes alterações em sabor e textura, como acontece com produtos submetidos a aquecimento ou tratamento químico. Por este motivo, os produtos congelados são muitas vezes preferidos pelos consumidores, pois trazem a ideia de frescor, quando comparados com produtos processados (secos ou enlatados) (MUTHUKUMARAPPAN; MARELLA, 2007).

Apesar da menor degradação observada em produtos submetidos ao congelamento, em comparação a outros processos, este também pode acarretar danos aos alimentos, sendo que diferentes tipos de tecido sofrem diferentes tipos de injúria decorrente do congelamento. Tecidos vegetais são constituídos de células envoltas por paredes

celulósicas rígidas, lamelas médias de pectina, espaços contendo ar e vacúolos em seu interior. Devido a sua grande concentração de água, estes tecidos também são bastante susceptíveis à formação de cristais de gelo, que tendem a romper as paredes rígidas e liberar uma série de compostos, como ácidos orgânicos e compostos fenólicos, resultando em degradação de textura, perda de turgidez, e alterações de sabor e cor, após o descongelamento (HAARD, 1997; SILVA; GONÇALVES; BRANDÃO, 2008).

Tecidos musculares, por outro lado, são mais flexíveis e contêm menor quantidade de água no interior de suas células, sendo menos propensos a se romper durante a formação e crescimento de cristais. Os danos acarretados a esses tecidos, decorrentes do congelamento, se relacionam à oxidação lipídica e desnaturação proteica, que podem resultar na redução da capacidade de retenção de água e encurtamento das fibras. O congelamento pode, ainda, acarretar aumento de viscosidade em gemas de ovo e perda de estabilidade do leite, devido à cristalização da gordura (HAARD, 1997).

Além do tipo de tecido, outros fatores afetam o tipo e grau de degradação sofrido durante o congelamento. No caso dos tecidos vegetais, variedade, grau de maturação e tipo de pré-tratamento aplicado são fatores determinantes. Além disso, a severidade do pré-tratamento e a forma de consumo do produto final também influem na intensidade de degradação aceitável para cada produto, uma vez que produtos pré-cozidos, branqueados, polpas, entre outros, não necessitam da manutenção da estrutura do produto fresco. Para esse tipo de produto, a taxa de congelamento é menos crítica. No caso de frutas frescas, por outro lado, a taxa de congelamento tem maior influência na qualidade do produto, e um cuidado maior deve ser tomado para manter essa taxa elevada (SILVA; GONÇALVES; BRANDÃO, 2008).

Diferentes processos podem ser empregados no congelamento de alimentos, tais como o contato direto com uma superfície fria, o uso de ar frio como meio de troca térmica ou o uso de líquidos refrigerantes. A escolha do processo depende de fatores como a sensibilidade, forma e tamanho do produto, qualidade final desejada, tipo de meio de resfriamento desejado, disponibilidade de espaço e custo. Os equipamentos empregados no processo de congelamento podem envolver o contato direto com uma superfície fria, ou utilizar um meio fluido de troca térmica, que pode ser ar ou um líquido (MUTHUKUMARAPPAN; MARELLA, 2007).

O meio de troca térmica age de forma a remover calor do produto por convecção e, em geral, os processos industriais empregam ar como meio, devido ao baixo custo e ao

baixo risco de contaminação de produto e ambiente. Embora haja processos que empregam convecção natural, a maioria das aplicações do ar como meio de troca térmica envolvem convecção forçada, sendo que esta pode ser utilizada tanto para processos em batelada quanto contínuos (BIGLIA et al., 2017).

Uma vez que a qualidade de um produto congelado depende da velocidade com que o congelamento ocorre, em geral emprega-se ar a temperaturas entre  $-30$  e  $-40$  °C, e velocidade entre  $3$  e  $6$  m s<sup>-1</sup> (MUTHUKUMARAPPAN; MARELLA, 2007). A convecção forçada é obtida por meio de ventiladores, que promovem o aumento do coeficiente convectivo de transferência de calor e garantem maior uniformidade da temperatura do ar em todo o interior do ambiente de congelamento. Os túneis de congelamento, equipamentos que empregam convecção forçada de ar a baixa temperatura, são amplamente empregados no congelamento de carnes, processadas ou não, frutas e vegetais, produtos de panificação, refeições prontas, entre outros, e podem ser aplicados em produtos embalados ou não (DEMPSEY; BANSAL, 2012).

### **3.2 LIOFILIZAÇÃO**

A liofilização é um método de desidratação de alimentos que consiste no congelamento do material e posterior sublimação dos cristais de gelo, sob vácuo de 620 Pa ou menos (TOLEDO; SINGH; KONG, 2018). Tal processo permite a manutenção da qualidade no processamento de matérias-primas sensíveis ao calor, e ainda resulta em um produto com grande área superficial e, conseqüentemente, rápido poder de reconstituição. A qualidade de um produto liofilizado está intimamente relacionada com a taxa de congelamento empregada no processo, uma vez que esta determina o tamanho dos cristais de gelo formados, que por sua vez afetam a estrutura do produto final (HASELEY; OETJEN, 2018).

A liofilização é vantajosa com relação aos processos convencionais de desidratação, como a secagem empregando ar quente. Embora resulte em produtos estáveis em condições ambientais, sem a necessidade de refrigeração, e na redução da massa e volume dos produtos, diminuindo custos de armazenamento e transporte, a secagem acarreta mudanças drásticas nas características do produto fresco, após a reidratação. As principais alterações observadas dizem respeito à perda de textura e de compostos voláteis. A liofilização, por outro lado, possibilita a minimização desta degradação, uma vez que esta operação não envolve a aplicação de temperaturas elevadas ao produto. O uso de temperaturas

mais baixas também reduz a ocorrência de reações indesejadas, como a reação de Maillard. Além disso, a elevada porosidade, resultante da sublimação dos cristais de gelo, possibilita uma melhor reidratação do produto liofilizado (STAPLEY, 2008).

Rhim et al. (2011) relacionaram a taxa de congelamento às propriedades de reidratação de mingau de arroz liofilizado. Foi verificado que menores taxas de congelamento resultaram em maiores cristais de gelo, que deram origem a poros maiores no produto liofilizado, e que matrizes com poros maiores resultaram em maior absorção de água durante a reidratação e melhor capacidade de reconstituição do produto. Babic et al. (2009) e Kuprianoff (1962, apud Harnkarnsujarit et al., 2016) chegaram a conclusões similares.

Em produtos que possuem microestrutura bem definida, como frutas e outros tecidos vegetais, a liofilização pode acarretar danos irreversíveis ao produto. Estes danos podem ser minimizados pela aplicação do congelamento rápido, que resulta na formação de pequenos cristais de gelo (STAPLEY, 2008). Voda et al. (2012) avaliaram os efeitos da taxa de congelamento na estrutura de cenoura liofilizada e concluíram que, embora resultassem em uma estrutura com poros maiores, menores taxas de congelamento levaram a degradação irreversível das amostras, reduzindo a qualidade final do produto. Harnkarnsujarit et al. (2016), por outro lado, estudaram a liofilização de tofu submetido a diferentes taxas de congelamento, e verificaram que quanto maior a taxa de congelamento, maior a absorção de água na reidratação. Os autores atribuíram esse resultado à estrutura proteica do tofu, uma vez que o processo de secagem promove a agregação das proteínas, afetando suas propriedades de hidratação, de forma a promover maior reidratação nas estruturas com poros pequenos em grande quantidade, resultantes do congelamento mais rápido. De fato, segundo Otero et al. (2000), estruturas celulósicas e proteicas tendem a sofrer diferentes tipos de dano durante o congelamento, o que afetaria as propriedades do produto liofilizado resultante.

### **3.3 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO**

Os sistemas de refrigeração são, cada vez mais, parte do dia a dia da população, estando presentes nos setores industrial, comercial e residencial.

No Brasil, o setor industrial é o responsável pelo maior consumo de energia elétrica, tendo correspondido a 37,6 % do total, no ano base de 2016, enquanto que, no

mesmo período, o setor residencial foi responsável por 25,6 %, e o comercial por 17,2 % (EPE, 2017a).

No setor industrial, os sistemas de refrigeração representam parcela considerável do consumo de energia elétrica sendo que, no caso da indústria de alimentos, esse percentual pode chegar a 85 % do consumo total (DINÇER e KANOGLU, 2010, apud MASSUCHETTO, 2018). No setor residencial, as geladeiras apresentam o maior consumo de energia elétrica, sendo responsáveis por 18 % do consumo total; os aparelhos de ar condicionado correspondem a 13 %, e os congeladores, cerca de 5 % (EPE, 2017b).

A partir da década de 1980, a preocupação com eficiência energética chegou ao setor de refrigeração, se tornando um importante parâmetro no desenvolvimento dos sistemas. Inicialmente, a redução no consumo energético era obtida por meio da mudança de configuração física dos equipamentos, o que, no caso dos sistemas de convecção forçada, significava mudança na forma de empilhamento e arranjo dos produtos no interior do túnel ou câmara, e na alocação de estruturas capazes de promover a convecção do ar, como chicanas. Mais recentemente, porém, dispositivos com capacidade de variar velocidades de motores passaram a ser empregados para controlar a velocidade de rotação dos ventiladores e compressores, permitindo a redução no consumo energético em operações com cargas térmicas parciais (DEMPSEY; BANSAL, 2012).

Salvador (1999) simulou um sistema de refrigeração industrial por compressão de vapor empregado em um túnel de congelamento contínuo e propôs uma estratégia de otimização do consumo energético, baseada na alteração da referência de temperatura de evaporação a partir da carga térmica do túnel. Para a obtenção das temperaturas desejadas, foi variada a rotação do compressor. Foram realizadas simulações do processo, com o túnel operando com 100 % e 80 % de sua capacidade frigorífica máxima. Verificou-se que foi possível obter uma economia de energia de 3 a 5 % na operação com capacidade total, e de 8 a 9 % na operação com 80 % da capacidade, sem levar em conta aspectos de qualidade do produto.

Gonçalves e Silveira Junior (2018) avaliaram uma estratégia de modificação do processo de congelamento de alimentos em túnel, envolvendo a variação da temperatura do ar em patamares, possibilitada pela conseqüente variação da velocidade de rotação do compressor. Foram definidas temperaturas para cada etapa do processo (resfriamento e têmpera, onde há remoção de calor sensível, e congelamento, onde há remoção de calor latente), e foi simulado o processamento de frutas seguindo a estratégia proposta. Nas

condições avaliadas na simulação, foi obtida economia energética de 5,9 %, em comparação ao processo convencional em condição única de temperatura, sob as mesmas condições de convecção de ar, porém houve aumento de 30,2 % no tempo de processo, sem prejuízo à qualidade do produto, pois não afetou a condição de temperatura do ar na etapa crítica de congelamento.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 LIOFILIZAÇÃO DE NABO ORIENTAL (*RAPHANUS SATIVUS L.*)

#### 4.1.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Nabo oriental (*Raphanus sativus L.*) fresco – umidade  $95,04 \pm 0,25$  % b.u. – foi obtido de um mercado local do município de Fuchū, província de Tokyo, Japão. O nabo foi cortado manualmente, com faca devidamente afiada, em cubos de 1 cm de aresta, aproximadamente, resultando em amostras com  $1,32 \pm 0,05$  g.

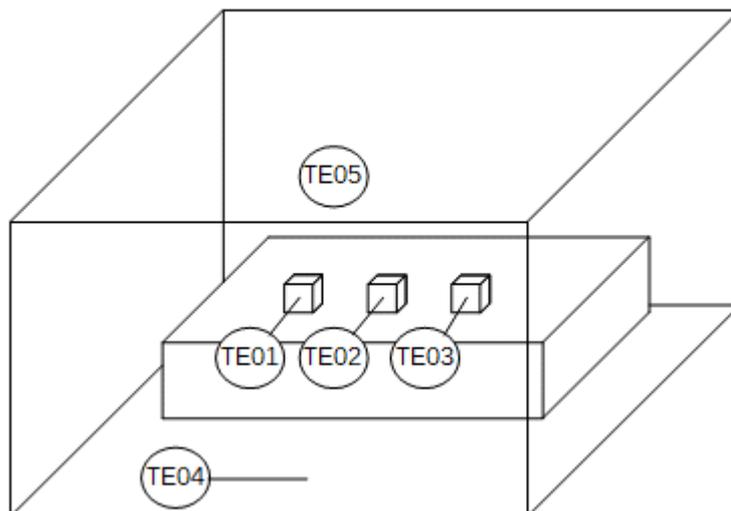
#### 4.1.2 LIOFILIZAÇÃO

Foram comparadas 4 condições operacionais de congelamento: constante a  $-30$  °C (CC30, condição de referência), constante a  $-20$  °C (CC20), variável por patamares (CP) e com variação dinâmica (CD). As amostras foram congeladas em ultra congelador modelo CS-80CP (*Scinics* ®) com câmara de congelamento de alumínio de dimensões 13,6 cm x 13,6 cm x 7,8 cm.

Os cubos de nabo oriental foram posicionados na câmara de congelamento sobre uma base de poliestireno expandido de 10,0 cm x 4,0 cm x 2,0 cm, de forma a evitar o contato direto com a superfície da câmara, evitando a transferência de calor por condução com a superfície e permitindo a ocorrência apenas de troca de calor com o ar por convecção natural. Foram congelados 3 cubos por batelada.

Na câmara de congelamento, termopares do tipo T foram posicionados no centro térmico de cada um dos 3 cubos (TE01, TE02 e TE03), em contato direto com a base da câmara (TE04) e suspenso no centro da câmara (TE05), de forma a monitorar a temperatura de cada amostra, da superfície de resfriamento da câmara e do ar, respectivamente (Figura 4.1). Foi adotado o período de amostragem de 10 s. As curvas de calibração dos termopares estão apresentadas no Apêndice A.

Figura 4.1 – Configuração empregada no experimento de congelamento em ultra congelador.



A temperatura de operação/referência (TE04), da fonte fria do ultra congelador foi ajustada manualmente, no começo de cada ensaio e em todos os instantes em que a variação de temperatura fosse necessária, utilizando a interface de configuração do equipamento.

Para os processos de congelamento alternativos modificados (por diferentes patamares e dinâmicos), as diferentes temperaturas de referência empregadas em um mesmo processo foram aplicadas, considerando as 3 etapas – resfriamento, congelamento e têmpera – respectivamente.

No processo em condições variáveis por patamares (**CP**), foi ajustada a temperatura inicial da câmara de congelamento, TE04, em  $-7,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura foi mantida até que o primeiro dos termopares TE01 a TE03 indicasse  $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando foi realizado novo ajuste da temperatura da câmara para  $-30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quando o último dos termopares TE01 a TE03 indicou  $-10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foi realizado o terceiro ajuste de TE04, para a temperatura de  $-24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que foi mantida até o fim do processo (quando o último dos termopares TE01 a TE03 indicou  $-18,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Tais condições foram escolhidas com base nos resultados obtidos em estudos anteriores, que apontaram as temperaturas de  $-7,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-24,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nas etapas de resfriamento e têmpera, respectivamente, como condições potencialmente adequadas para a redução do consumo energético da operação (GONÇALVES; SILVEIRA JUNIOR, 2018).

No processo em condições dinâmicas (**CD**), a temperatura da câmara de congelamento, TE04, foi ajustada acompanhando a temperatura indicada pelo termopar TE02,

sendo ajustada no instante de entrada das amostras e atualizada a cada vez que a temperatura indicada decrescesse 1,0 °C, de forma a manter uma diferença de 10,0 °C entre as temperaturas da amostra e da câmara. Esse procedimento foi mantido até o primeiro dos termopares TE01 a TE03 indicar 2,0 °C, quando foi realizado novo ajuste da temperatura da câmara para -30,0 °C. Esta temperatura foi mantida até que o último dos termopares TE01 a TE03 indicasse -10,0 °C, quando foi realizado o outro ajuste, acompanhando a temperatura indicada por TE02, atualizada a cada decréscimo de 1,0 °C, até o fim do processo (-18,0 °C), dessa vez mantendo uma diferença de temperatura de 6,0 °C entre amostra e câmara.

Tais condições foram escolhidas com base na recomendação de Stoecker e Jabardo (2002), que apontaram que uma adequada troca térmica pode ser obtida utilizando diferenças de temperatura da ordem de 10 °C, em operações acima do ponto de congelamento, e da ordem de 6 °C, em operações abaixo do ponto de congelamento.

Nos processos modificados, optou-se por realizar a primeira mudança na temperatura da câmara quando a amostra estivesse a 2,0 °C. Essa temperatura, acima do ponto de início de congelamento das amostras, foi escolhida visando antecipar o tempo de estabilização necessário para que a temperatura da câmara atingisse o novo valor, de forma que a formação e crescimento de cristais pudesse se iniciar a uma temperatura mais próxima da temperatura de referência da etapa de congelamento.

O congelamento das amostras se deu por convecção natural. Foram avaliadas 4 condições operacionais de temperatura de referência da câmara, conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições operacionais da temperatura de referência da câmara empregadas no congelamento das amostras de nabo oriental.

Condição operacional	Temperatura nas etapas do congelamento		
	Resfriamento	Congelamento	Têmpera
CC30	$T_{\text{ref}} = -30,0 \text{ °C}$		
CC20	$T_{\text{ref}} = -20,0 \text{ °C}$		
CP	$T_{\text{ref}} = -7,0 \text{ °C}$	$T_{\text{ref}} = -30,0 \text{ °C}$	$T_{\text{ref}} = -24,0 \text{ °C}$
CD	$\Delta T^* = 10,0 \text{ °C}$	$T_{\text{ref}} = -30,0 \text{ °C}$	$\Delta T^* = 6,0 \text{ °C}$

$$* \Delta T = T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$$

A temperatura inicial das amostras foi de  $14,6 \pm 1,8$  °C e o processo foi considerado encerrado quando estas atingiram  $-17,9 \pm 0,3$  °C. Foram congeladas 18 amostras em cada condição. Uma vez que era possível congelar apenas 3 amostras por batelada, para cada condição foram realizadas 6 bateladas, totalizando 18 amostras congeladas.

Após congeladas, as amostras foram acondicionadas em câmara fria a  $-20$  °C. As amostras congeladas foram desidratadas em câmara de vácuo com pressão de 450 Pa, sob fonte de calor de 6,25 W. Nesta etapa, foi possível desidratar 9 amostras por batelada. Portanto, para cada condição, foram realizados 2 processos com 9 amostras cada, totalizando 18 amostras liofilizadas. As 9 amostras por batelada foram posicionadas na câmara de vácuo sobre uma célula de carga. O processo foi considerado finalizado quando ocorreu a estabilização do peso medido pela célula de carga. Durante os processos, a temperatura média da fonte de calor foi de  $57,8 \pm 3,8$  °C, e a temperatura média da câmara foi  $18,5 \pm 3,6$  °C.

#### 4.1.3 AVALIAÇÃO DO RESFRIAMENTO E CONGELAMENTO DAS AMOSTRAS

Visando avaliar os efeitos da elevação da temperatura do ar na etapa de resfriamento, nos processos modificados, foi calculado o tempo de meio resfriamento, que corresponde ao tempo necessário para que a diferença de temperatura entre produto e meio de resfriamento seja reduzida à metade (MISHRA; GAMAGE, 2007). Também foi avaliado o tempo de sete oitavos de resfriamento, que é o tempo necessário para que a diferença de temperatura entre produto e meio seja reduzida à um oitavo, e tem grande aplicação prática, uma vez que corresponde a uma temperatura mais próxima da temperatura final (CHAVES; ZARITZKY, 2018). Esse tipo de avaliação é geralmente utilizado em produtos refrigerados, que não serão submetidos a processos de congelamento. Optou-se por realizá-la neste estudo para avaliar se o uso de temperaturas do ar mais elevadas na etapa de resfriamento levou a taxas de resfriamento tais que poderiam acarretar perdas de qualidade do produto.

Para a determinação dos tempos de meio e sete oitavos de resfriamento, foi calculada a temperatura  $T_Y$  [°C], conforme a Equação 4.1 (FRICKE, 2006).

$$T_Y = T_a + Y(T_{i,resf} - T_a) \quad (4.1)$$

onde  $T_{i,resf}$  [°C] é a temperatura inicial do produto na etapa de resfriamento e  $T_a$  [°C] é a temperatura média do ar no processo. A taxa adimensional de temperatura  $Y$  [ - ] é igual a 0,5

para o tempo de meio resfriamento, e 0,125 para o tempo de sete oitavos de resfriamento (TERUEL; CORTEZ; NEVES FILHO, 2001).

Os tempos de meio e sete oitavos de resfriamento foram obtidos cruzando os dados experimentais com as temperaturas calculadas pela Equação 4.1.

Também foi calculado o Coeficiente de Resfriamento  $CR$  [ $s^{-1}$ ], conforme a Equação 4.2 (TERUEL, 2008).

$$CR = \frac{(T_{i,resf} - T_{f,resf})/t_{resf}}{(T_{i,resf} - T_a) - (T_{f,resf} - T_a)} \cdot \ln\left(\frac{T_{i,resf} - T_a}{T_{f,resf} - T_a}\right) \quad (4.2)$$

onde  $T_{i,resf}$  e  $T_{f,resf}$  [ $^{\circ}C$ ] são, respectivamente, a temperatura inicial e final do produto na etapa de resfriamento,  $T_a$  [ $^{\circ}C$ ] é a temperatura média do meio de resfriamento e  $t_{resf}$  é o tempo total da etapa.

A etapa de congelamento foi avaliada com base na taxa de congelamento ( $FR$ ), que foi calculada, para cada amostra, conforme a aproximação recomendada pelo *International Institute of Refrigeration*, Equação 4.3 (LÓPEZ-LEIVA; HALLSTRÖM, 2003).

$$FR = \left| \frac{T_{f,cong} - T_{i,cong}}{t_{cong}} \right| \quad (4.3)$$

onde  $T_{i,cong}$  e  $T_{f,cong}$  [ $^{\circ}C$ ] são, respectivamente, as temperaturas de início e término da etapa de congelamento, ou seja, temperatura em que se inicia a formação de cristais (caracterizada pela súbita elevação de temperatura após o sub-resfriamento) e temperatura cerca de  $10^{\circ}C$  abaixo desta., e  $t_{cong}$  [h] é o tempo decorrido nesta etapa.

As taxas de congelamento obtidas para as 4 condições operacionais avaliadas foram analisadas estatisticamente, utilizando uma abordagem bayesiana, conforme segue e proposto por Sivia e Skilling (2006):

Os conjuntos de dados de cada processo foram agrupados em todas as combinações possíveis de 2, 3 e 4 conjuntos. Para cada combinação, foram testadas 2 hipóteses:

$H_0$ : os conjuntos de dados não apresentam diferença significativa e podem ser caracterizados pelas mesmas médias e desvios padrões.

$H_a$ : os conjuntos de dados são significativamente diferentes e não podem ser caracterizados pelas mesmas médias e desvios padrões.

Para tanto, foi calculado o Fator de Bayes (Equação 4.4), ou a razão entre a probabilidade de ocorrência do conjunto de observações experimentais ( $D_j$ , das  $j$  condições operacionais estudadas) dado que a hipótese  $H_0$  é verdadeira e a probabilidade de ocorrência das mesmas observações dado que a hipótese  $H_a$  é verdadeira (SIVIA; SKILLING, 2006).

$$\frac{\text{prob}(\{D_j\}|H_0)}{\text{prob}(\{D_j\}|H_a)} \approx \left[ \frac{(\mu_{max} - \mu_{min})\sigma_{max}}{\pi\sqrt{2}} \right]^{M-1} \times \frac{(\sigma_o)^{2-N}}{N} \times \prod_{j=1}^M \frac{N_j}{(\sigma_{oj})^{2-N_j}} \quad (4.4)$$

onde  $\mu_{max}$ ,  $\mu_{min}$  e  $\sigma_{max}$  são os valores a priori de média máxima, média mínima e desvio padrão máximo, respectivamente. Para este problema, foram escolhidas taxas de congelamento médias máxima e mínima de 50 e 10 °C h<sup>-1</sup>, respectivamente, devido aos limites da definição de congelamento comercial (BROWN, 1991), e desvio padrão máximo de 2,5 °C h<sup>-1</sup>.  $\sigma_o$  é o desvio padrão de todas as  $N$  observações consideradas na análise,  $\sigma_{oj}$  é o desvio padrão das  $N_j$  observações realizadas na condição  $j$ , e  $M$  é o número de condições avaliadas na análise (2, 3 ou 4 condições).

A partir dos Fatores de Bayes obtidos, foi possível estabelecer o grau de evidência da ocorrência de  $H_0$  contra  $H_a$ , o que pode ser associado aos níveis de significância da estatística frequentista, conforme exposto na Tabela 4.2 (RAFTERY, 1995).

Tabela 4.2 – Graus de evidência e níveis de significância associados ao Fator de Bayes.

Fator de Bayes [ - ]	Grau de evidência	Significância [%]
1 – 3	Fraco	50 – 75
3 – 20	Positivo	75 – 95
20 – 150	Forte	95 – 99
> 150	Muito forte	> 99

#### 4.1.4 REIDRATAÇÃO

Foi realizada a reidratação das amostras de nabo liofilizado. Cada amostra foi imersa em 100 mL de água destilada à temperatura ambiente de 24 °C. As amostras foram pesadas antes do início da reidratação, a cada 5 minutos nos primeiros 30 minutos, e a cada 30

minutos até completar 5 horas. Para a pesagem, as amostras foram retiradas do banho de imersão e tiveram o excesso de água removido com lenço de papel.

Foi realizada a determinação do extrato seco das amostras frescas, liofilizadas e reidratadas, pelo método gravimétrico, após secagem em estufa a 70 °C por 48 h.

Para cada condição operacional de congelamento, foram realizadas 6 repetições de cada análise.

#### 4.1.5 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE REIDRATAÇÃO

Para cada ponto experimental realizado durante a reidratação, foi calculada a razão de reidratação ( $RR$  – adimensional), entre a massa no instante medido e a massa inicial, conforme a Equação 4.5 (ZHOU et al., 2020).

$$RR = \frac{m_i}{m_o} \quad (4.5)$$

onde  $m_i$  [g] é a massa da amostra no instante medido e  $m_o$  [g] é a massa inicial da amostra.

As razões de reidratação ao longo do tempo foram avaliadas e as curvas cinéticas de reidratação obtidas foram ajustadas a 3 modelos semi-empíricos de reidratação em função do tempo, Equações 4.6 a 4.8, respectivamente: modelo exponencial (KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003), de Peleg (1988) e de Weibull (MACHADO; OLIVEIRA; CUNHA, 1999). O ajuste foi realizado pelo método dos mínimos quadrados, utilizando a ferramenta *Solver* do aplicativo *LibreOffice Calc*®.

$$RR = RR_e - (RR_e - 1)\exp(-kt) \quad (4.6)$$

$$RR = \left( RR_e - \frac{1}{k_2} \right) + \frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t} \quad (4.7)$$

$$RR = RR_e + (1 - RR_e) \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right)^\alpha \quad (4.8)$$

onde  $RR_e$  [-] é a razão de reidratação na saturação,  $t$  [min] é o tempo de imersão da amostra,  $k$  [ $\text{min}^{-1}$ ] é a constante cinética do modelo exponencial,  $k_1$  [ $\text{min}^{-1}$ ] é a constante cinética do modelo de Peleg,  $k_2$  [-] é um parâmetro do modelo Peleg relacionado com a máxima razão de reidratação,  $\alpha$  [-] é o parâmetro de forma do modelo de Weibull,  $\beta$  [min] é o parâmetro de escala do modelo de Weibull.

A adequação dos modelos para a predição da cinética de reidratação das amostras foi avaliada estatisticamente, conforme Marques et al. (2009), pelo coeficiente de correlação ( $R^2$  - Equação 4.9), estimativa do erro padrão ( $SEE$  - Equação 4.10) e desvio médio percentual relativo ( $MDR$  - Equação 4.11).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(RR_{i,exp} - RR_{i,calc})^2}{\sum(\bar{RR}_{exp} - RR_{i,exp})^2} \quad (4.9)$$

$$SEE = \left[ \frac{\sum(RR_{i,exp} - RR_{i,calc})^2}{N-n} \right]^{0,5} \quad (4.10)$$

$$MRD = \frac{100}{N} \sum \frac{|RR_{i,exp} - RR_{i,calc}|}{RR_{i,exp}} \quad (4.11)$$

onde  $RR_{i,exp}$  [-] é a  $i$ -ésima razão de reidratação experimental,  $RR_{i,calc}$  [-] é a  $i$ -ésima razão de reidratação calculada pelo modelo,  $N$  [-] é o número de pontos experimentais,  $n$  [-] é o número de constantes do modelo.

Os efeitos da variação das taxas de congelamento e razões de reidratação foram comparados pelo cálculo do Fator de Sensibilidade  $FS$ , conforme a Equação 4.12 (SILVA, 2003).

$$FS = \frac{|(RR - RR_{ref})/RR_{ref}|}{|(FR - FR_{ref})/FR_{ref}|} \quad (4.12)$$

onde  $RR$  [-] e  $FR$  [ $^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ] são, respectivamente, razão de reidratação e taxa de congelamento na condição avaliada, e  $RR_{ref}$  [-] e  $FR_{ref}$  [ $^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ] são, respectivamente, razão de reidratação e taxa de congelamento na condição de referência (CC30).

#### 4.1.6 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REIDRATAÇÃO

A qualidade das amostras reidratadas e, analogamente, do processo de congelamento foi avaliada por meio dos parâmetros de reidratação propostos por Lewicki (1998). A capacidade de absorção de água ( $WAC$  - Equação 4.13) indica a quantidade de água que o material é capaz de absorver, e relaciona a massa de água absorvida na reidratação e a massa de água perdida na secagem. A capacidade de retenção de matéria seca ( $DHC$  - Equação 4.14) indica quanta matéria seca é lixiviada do material durante a reidratação. Os 2 índices são relacionados na habilidade de reidratação ( $RA$  - Equação 4.15), que indica a

habilidade do material de absorver água e reter solutos, e se relaciona ao dano total ocasionado ao tecido durante a secagem.

$$WAC = \frac{m_r(1-s_r)-m_d(1-s_d)}{m_o(1-s_o)-m_d(1-s_d)} \quad (4.13)$$

$$DHC = \frac{m_r \cdot s_r}{m_d \cdot s_d} \quad (4.14)$$

$$RA = WAC \cdot DHC \quad (4.15)$$

onde  $m$  [g] é a massa da amostra e  $s$  [-] é a fração seca. Os subíndices  $r$ ,  $d$  e  $o$  representam, respectivamente, amostras reidratadas, secas e frescas. Os 3 índices variam entre 0 e 1.

É importante ressaltar que, por se tratar de uma análise destrutiva, amostras diferentes foram empregadas na determinação dos extratos secos do nabo oriental fresco, seco e reidratado, bem como na determinação das massas.

Os parâmetros de reidratação foram avaliados estatisticamente por uma abordagem bayesiana, conforme descrito na seção 4.1.3 (SIVIA; SKILLING, 2006). Os conjuntos de dados para cada uma das quatro condições foram combinados dois a dois e testados quanto às hipóteses  $H_0$  e  $H_a$ , a partir do cálculo do Fator de Bayes (Equação 4.4).

Para o cálculo dos Fatores de Bayes, selecionou-se valores a priori para média máxima, média mínima e desvio padrão máximo com base nos resultados experimentais obtidos por Marques et al. (2009), conforme exposto na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores a priori dos parâmetros de reidratação.

	<b>WAC</b>	<b>DHC</b>	<b>RA</b>
Média máxima ( $\mu_{max}$ )	0,640	0,727	0,420
Média mínima ( $\mu_{min}$ )	0,578	0,184	0,113
Desvio padrão máximo ( $\sigma_{max}$ )	0,026	0,031	0,030

O grau de evidência da ocorrência de  $H_0$  contra  $H_a$  foram estabelecidos, conforme a Tabela 4.2.

## **4.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO**

### **4.2.1 MODELAGEM E DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE DE SIMULAÇÃO**

Foi desenvolvido um software de simulação do processo de congelamento em linguagem PHP. O software utiliza informações do banco de dados de composição centesimal de diversos alimentos, retirados da Tabela de Composição Centesimal de Alimentos (TACO, 2011). A partir da composição centesimal foram determinadas as propriedades termo-físicas do produto, em função de sua temperatura. Todas as equações, mencionadas a seguir, estão detalhadas no Anexo A (seção 10.1).

A fração de água congelada no produto foi calculada, conforme Tchigeov (1979, apud BECKER; FRICKE, 1999). Densidade, calor específico e condutividade térmica de cada componente foram calculados segundo Choi e Okos (1986, apud ASHRAE, 2006). A partir dessas propriedades, foram calculados o calor específico do produto não congelado e a densidade do produto em todas as condições, pela média ponderada das propriedades por componente. A condutividade térmica do produto foi calculada conforme Carson et al. (2016). O calor específico do produto congelado foi calculado pela equação proposta por Chen (1985). A diferença de entalpia específica de solidificação do produto foi calculada pela diferença de entalpia específica de solidificação da água pura nas CNTP, multiplicada pela fração mássica de água da amostra.

As propriedades foram determinadas para cada temperatura envolvida no processo. A temperatura de início de congelamento foi calculada pela equação de Chang e Tao (1981) e as temperaturas média e final de congelamento foram obtidas, conforme Pham (1984).

A carga térmica de transmissão foi calculada pela metodologia apresentada em ASHRAE (2009), com base nas dimensões da câmara, espessura, material da parede e do isolamento térmico e das condições ambientes (temperaturas e coeficientes de película interno e externo) (Anexo B, seção 10.2). As condutividades térmicas da parede e isolamento foram obtidas por meio de um banco de dados de condutividade de materiais (INCROPERA et al., 2007) (Anexo C, seção 10.3).

O simulador foi desenvolvido de forma a possibilitar a determinação dos tempos de processo, rotação e potência elétrica do compressor para cada etapa de processo, ocorrendo de duas formas distintas: com temperatura do ar constante ao longo de todas as etapas, e com

temperatura do ar variável ao longo das etapas, mantendo uma diferença constante com relação à temperatura do produto, atualizada a cada 10 segundos.

Para a modelagem do comportamento da temperatura do ar na câmara, foi avaliada a resposta transitória do sistema a perturbações degrau. Para essa avaliação, foi utilizado o ultracongelador modelo CS-80CP (*Scinics*®), empregado nos ensaios descritos na seção 4.1.2.

O ultracongelador sem carga foi estabilizado na temperatura inicial do ensaio. A temperatura de referência do equipamento foi reajustada para o novo valor, promovendo uma perturbação do tipo degrau no sistema. A temperatura do ar foi monitorada (termopar TE05, Figura 4.1) do instante da perturbação até sua estabilização no novo valor.

Foram promovidas perturbações negativas e positivas de 5 °C, partindo de diferentes temperaturas iniciais (-5, -15, -25 e -35 °C), conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Temperaturas de referência empregadas na avaliação da resposta transitória do ultracongelador sem carga.

<b>Ensaio</b>	<b>Temperatura inicial [°C]</b>	<b>Temperatura final [°C]</b>
1	-5	-10
2	-15	-20
3	-25	-30
4	-35	-40
5	-35	-30
6	-25	-20
7	-15	-10

A partir desses ensaios, foram obtidas curvas de resfriamento e aquecimento do ar. Cada curva foi ajustada a uma cinética de primeira ordem, conforme a Equação 4.16 (OGATA, 1997). O ajuste foi realizado pelo método dos mínimos quadrados, utilizando a ferramenta *Solver* do *LibreOffice Calc*®.

$$T_i = T_{i+1} + K(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.16)$$

onde  $T_i$  [°C] é a temperatura final do ar após a perturbação,  $T_{i+1}$  [°C] é a temperatura inicial do ar antes da perturbação,  $K$  [-] é o ganho do processo,  $t$  [s] é o tempo decorrido e  $\tau$  [s] é a constante de tempo.

A partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas cinéticas de primeira ordem, foi obtida uma equação geral capaz de modelar o comportamento do ar na câmara, frente à perturbação de grau (condições constantes durante a etapa) da fonte fria, com efeitos da carga térmica por transmissão pelas paredes, considerando a temperatura ambiente externa constante.

As temperaturas do ar e produto foram calculadas iterativamente. A temperatura do ar em cada iteração  $T_{ar,i}$  foi calculada pela Equação 4.17 (obtida na análise de resposta transitória do sistema), para as condições operacionais de temperatura constante durante a etapa, e pela Equação 4.18, para as condições variáveis na etapa.

$$T_{ar,i} = T_o + (T_{sp} - T_o)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.17)$$

$$T_{ar,i} = T_{p,i-1} + \Delta T \quad (4.18)$$

onde  $T_o$  [°C] é a temperatura do ar no início da etapa,  $T_{sp}$  [°C] é a temperatura de referência da etapa,  $t$  [s] é o tempo decorrido desde a última mudança de temperatura de referência,  $\tau$  [s] é a constante de tempo obtida no ajuste do modelo,  $T_{p,i-1}$  [°C] é a temperatura do produto na iteração anterior, e  $\Delta T$  [°C] é a diferença de temperatura estabelecida entre ar e produto na etapa com variação de condições operacionais.

Para a etapa de congelamento, a temperatura do produto em cada iteração  $T_{p,i}$  foi calculada pela Equação 4.19, adaptada de Pham (1984).

$$T_{p,i} = T_{p,i-1} - (T_{fc} - T_{ic}) \frac{t_s}{t_c} \quad (4.19)$$

onde  $T_{p,i-1}$  [°C] é a temperatura homogênea de todo produto na iteração anterior,  $T_{fc}$  [°C] é a temperatura no final da etapa de congelamento,  $T_{ic}$  [°C] é a temperatura de início de congelamento,  $t_s$  [s] é o tempo entre as iterações, e  $t_c$  [s] é a predição do tempo total da etapa de congelamento, calculado conforme a Equação 4.20 (PHAM, 1984).

$$t_c = \frac{\Delta H_{sol} \cdot V}{h \cdot A \cdot (T_c - T_{ar})} \left(1 + \frac{h \cdot D}{4 \cdot k}\right) \quad (4.20)$$

onde  $\Delta H_{sol}$  [ $\text{J m}^{-3}$ ] é a diferença de entalpia de solidificação volumétrica do produto,  $V$  [ $\text{m}^3$ ] é o volume da amostra,  $h$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] é o coeficiente convectivo de transferência de calor no interior da câmara,  $A$  [ $\text{m}^2$ ] é a área de troca térmica da amostra,  $T_c$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] é a temperatura média de congelamento,  $T_{ar}$  é a temperatura do ar em regime permanente,  $D$  [ $\text{m}$ ] é a dimensão característica da amostra e  $k$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] é a condutividade térmica da amostra.

Para as demais etapas, a temperatura do produto em cada iteração foi calculada pela Equação 4.21, adaptada de Pham (1984).

$$T_{p,i} = T_{ar,i} + (T_{p,i-1} - T_{ar,i}) \cdot e^B \quad (4.21)$$

onde  $T_{ar,i}$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] é a temperatura do produto na iteração atual,  $T_{p,i-1}$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] é a temperatura do produto na iteração anterior, e  $B$  é calculado conforme a Equação 4.22.

$$B = -\frac{t \cdot h \cdot A}{V \cdot c_p} \cdot \frac{1}{1 + (h \cdot D) / (6 \cdot k)} \quad (4.22)$$

onde  $t$  [ $\text{s}$ ] é o tempo decorrido desde o início da etapa,  $c_p$  [ $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$ ] é o calor específico volumétrico da amostra e as demais variáveis seguem conforme descrito para a etapa de congelamento.

A carga térmica removida em cada iteração, nas etapas de remoção de calor sensível ( $Q_{sens}$ ) ou latente ( $Q_{lat}$ ), foi calculada pelas Equações 4.23 e 4.24 (PHAM, 1984).

$$Q_{sens} = \frac{c_p (T_{p,i-1} - T_{p,i})}{t} \quad (4.23)$$

$$Q_{lat} = \frac{\Delta H_{sol} \cdot V}{t_c} \quad (4.24)$$

A carga térmica de processo foi somada à carga térmica de transmissão, resultando na carga térmica total a ser removida pelo sistema de refrigeração.

A capacidade frigorífica, potência elétrica e rotação do compressor necessária para a remoção da carga térmica calculada foi determinada pela interpolação com dados da especificação técnica de compressores com velocidade variável da *Embraco*® (séries VEG e VNEK). O consumo energético do sistema em cada etapa do processo foi calculado pela multiplicação da potência elétrica e do tempo decorrido na etapa.

Os dados de entrada do simulador, a serem definidos pelo usuário, estão apresentados na Tabela 4.5. O diagrama de fluxo de dados do simulador e sua tela de entrada de dados estão apresentados nas Figura 4.2 e Figura 4.3, respectivamente.

Tabela 4.5 – Dados de entrada do simulador a serem inseridos pelo usuário.

<b>Dado</b>	<b>Tipo de entrada</b>
Produto	Seleção em lista de itens (banco de dados)
Temperatura inicial do produto	Entrada manual
Temperatura final do produto	Entrada manual
Geometria do produto	Seleção
Orientação do produto na caixa	Seleção (opções dependentes da geometria escolhida)
Dimensões do produto	Entrada manual (dimensões solicitadas dependentes da geometria escolhida)
Dimensões da caixa	Entrada manual
Quantidade de caixas	Entrada manual
Temperatura do ambiente externo	Entrada manual
Coefficiente de película do ambiente externo	Entrada manual
Dimensões externas da câmara	Entrada manual
Material da parede	Seleção em lista de itens (banco de dados)
Material do isolamento	Seleção em lista de itens (banco de dados)
Espessura da parede	Entrada manual
Espessura do isolamento	Entrada manual
Modelo do compressor	Seleção em lista de itens (banco de dados)
Fluido refrigerante	Seleção em lista de itens (banco de dados)
Temperatura de condensação	Entrada manual
Tipo de processo (temperatura do ar constante ou variável)	Seleção
Temperatura do ar / diferença entre temperatura do ar e do produto	Entrada manual
Coefficiente de película interno	Entrada manual

Figura 4.2 – Diagrama de fluxo de dados do simulador.

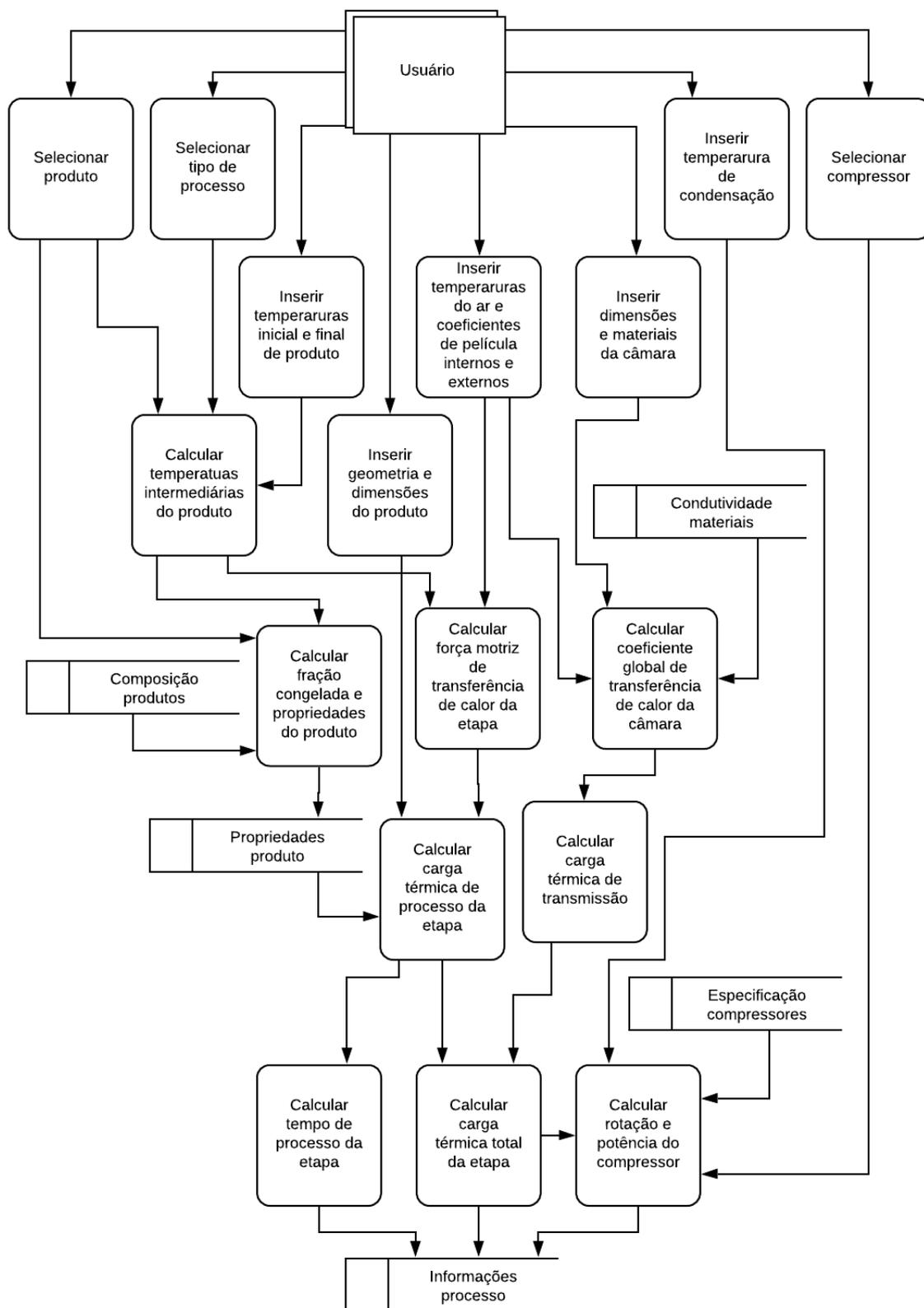


Figura 4.3 – Tela de entrada de dados do simulador.

**SIMULADOR DE CONGELAMENTO**

**produto**

selecione o produto

temperatura [°C]: inicial  final

geometria:  plana  esférica  cilíndrica  outra

orientação:  -  /

comprimento [m]

largura [m]

altura [m]

**caixa de acondicionamento**

dimensões [m]: comprimento  largura  altura

número de caixas:

**ambiente externo**

temperatura do ar [°C]

coeficiente convectivo [W/m<sup>2</sup>.K]

**câmara**

dimensões [m]: comprimento  largura  altura

parede: selecione o material da parede  espessura [m]  k =

isolamento: selecione o material do isolamento  espessura [m]  k =

**equipamento**

compressor: VEG Y7H  refrigerante: R-134a

ventilador: modelo 1  vazão de ar [m<sup>3</sup>/s]:  temperatura de condensação [°C]:

**processo**

<p><b>resfriamento</b></p> <p><input type="radio"/> constante <input type="radio"/> variável</p> <p>temperatura do ar [°C]: <input type="text"/></p> <p>coeficiente de película [W/m<sup>2</sup>.K]: <input type="text"/></p>	<p><b>congelamento</b></p> <p><input type="radio"/> constante <input type="radio"/> variável</p> <p>temperatura do ar [°C]: <input type="text"/></p> <p>coeficiente de película [W/m<sup>2</sup>.K]: <input type="text"/></p>	<p><b>têmpera</b></p> <p><input type="radio"/> constante <input type="radio"/> variável</p> <p>temperatura do ar [°C]: <input type="text"/></p> <p>coeficiente de película [W/m<sup>2</sup>.K]: <input type="text"/></p>
---	---	--

#### 4.2.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Foram simulados congelamentos nas mesmas condições operacionais empregadas nos ensaios experimentais com amostras de nabo oriental (seção 4.1.2), considerando, porém, quantidades de amostra e dimensões da câmara maiores, de forma a atingir uma carga térmica compatível com a capacidade dos compressores comerciais utilizados no simulador.

Os valores de entrada no simulador estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Dados de entrada da simulação do congelamento de nabo.

Produto	Nabo cru
Temperatura inicial	15 °C
Temperatura final	-18 °C
Dimensões da amostra	Geometria plana; 1,0 x 1,0 x 1,0 cm
Dimensões da caixa	10,0 x 10,0 x 10,0 cm
Quantidade de amostra	1000
Temperatura do ar externo	20 °C
Coefficiente convectivo	7 W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
Dimensões da câmara	500 x 500 x 500 cm
Parede da câmara	Alumínio; 0,1 cm
Isolamento	Poliestireno expandido; 10 cm
Compressor	<i>Embraco</i> ® modelo VEG Y7H; R-134a
Ventilação	Sem ventilação
Temperatura condensação	45 °C

Foram avaliadas as mesmas condições operacionais de temperatura do ar empregadas nos experimentos com amostras de nabo oriental: condição constante a -20 °C simulada (CC20S), condição constante a -30 °C simulada (CC30S), condição variável por patamares simulada (CPS) e condição dinâmica simulada (CDS), conforme apresentado na Tabela 4.7. Para todas as condições, foi considerado o coeficiente convectivo de transferência de calor no interior da câmara de 7 W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>, que está dentro da faixa de valores típicos para convecção natural de gases (ASHRAE, 2009).

Tabela 4.7 – Condições operacionais de temperatura do ar empregadas nas simulações.

Condição operacional	Temperatura nas etapas do congelamento		
	Resfriamento	Congelamento	Têmpera
CC30S	$T_{\text{ref}} = -30 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
CC20S	$T_{\text{ref}} = -20 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
CPS	$T_{\text{ref}} = -7^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ref}} = -30^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ref}} = -24 \text{ }^{\circ}\text{C}$
CDS	$\Delta T^* = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ref}} = -30 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta T^* = 6 \text{ }^{\circ}\text{C}$

\*  $\Delta T = T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 LIOFILIZAÇÃO DE NABO ORIENTAL (*RAPHANUS SATIVUS L.*) SOB DIFERENTES PROCESSOS DE CONGELAMENTO

#### 5.1.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ETAPA DE RESFRIAMENTO

Foram calculados coeficientes de resfriamento, temperaturas e tempos de meio e sete oitavos de resfriamento para as etapas de resfriamento dos processos em condições constante a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (CC20), constante a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (CC30), variável por patamares (CP) e dinâmica (CD).

Embora os conceitos de tempos de meio e sete oitavos de resfriamento não sejam usualmente empregados em processos de congelamento, optou-se por avaliá-los, uma vez que, nos processos modificados, foram utilizadas temperaturas elevadas na etapa de resfriamento. Assim, a avaliação do resfriamento teve o propósito de verificar se as condições escolhidas para a etapa de resfriamento podem resultar em prejuízos do produto durante a etapa, devido à aplicação de taxas de resfriamento demasiadamente reduzidas.

Vale ressaltar que os conceitos de tempo de meio resfriamento e tempo de sete oitavos de resfriamento se baseiam na redução gradual da diferença de temperatura entre produto e meio de troca térmica da etapa de resfriamento (CHAVES; ZARITZKY, 2018). Esse conceito não é aplicável à condição dinâmica, quando a temperatura do meio for reajustada dinamicamente, acompanhando a temperatura do produto, de forma a manter a diferença de temperatura constante.

Visando comparar os diferentes processos, para a condição CD, foram calculadas pseudo-temperaturas de meio e sete oitavos de resfriamento, levando em conta a temperatura inicial do produto e a temperatura média de resfriamento durante a etapa, a partir da Equação 4.1 (seção 4.1.3).

Os tempos de meio, sete oitavos de resfriamento foram comparados ao tempo total da etapa de resfriamento (incluindo o sub-resfriamento), considerando o intervalo entre a temperatura inicial das amostras e a temperatura medida imediatamente antes do início do crescimento de cristais, identificado pelo salto de temperatura após o sub-resfriamento.

Os coeficientes de resfriamento (CR) estão apresentados na Tabela 5.1. As temperaturas e os correspondentes tempos de meio resfriamento ( $T_{0,5}$  e  $t_{0,5}$ ) e sete oitavos de

resfriamento ( $T_{0,125}$  e  $t_{0,125}$ ), juntamente com o tempo total da etapa de resfriamento ( $t_{\text{resf}}$ ), estão apresentados na Tabela 5.2. As cinéticas médias de resfriamento das amostras estão apresentadas no Apêndice B.

Tabela 5.1 – Coeficientes de resfriamento para as quatro condições avaliadas.

	CR [ $s^{-1}$ ]
<b>CC20</b>	$0,0033 \pm 0,0005$
<b>CC30</b>	$0,0032 \pm 0,0007$
<b>CP</b>	$0,0024 \pm 0,0002$
<b>CD</b>	$0,0025 \pm 0,0004$

Tabela 5.2 – Temperaturas e tempos de meio e sete oitavos de resfriamento, e tempo total de resfriamento, para as quatro condições avaliadas.

	$T_{0,5}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{0,125}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$t_{0,5}$ [min]	$t_{0,125}$ [min]	$t_{\text{resf}}$ [min]
<b>CC20</b>	$0,6 \pm 1,9$	$-9,3 \pm 1,9$	$3,7 \pm 0,7$	-	$6,9 \pm 0,51$
<b>CC30</b>	$-1,9 \pm 1,6$	$-14,4 \pm 2,5$	$3,9 \pm 0,7$	-	$5,0 \pm 0,5$
<b>CP</b>	$4,9 \pm 0,4$	$-2,5 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,3$	$12,1 \pm 0,5$	$14,1 \pm 1,1$
<b>CD</b>	$8,2 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,6$	$6,9 \pm 0,6$	$14,0 \pm 1,1$	$23,5 \pm 2,0$

Observou-se que, nos experimentos com condições constantes, a temperatura de meio resfriamento foi próxima ou inferior a zero, se aproximando da interface entre as etapas de resfriamento e congelamento. Na comparação entre tempos, o tempo de meio resfriamento representou 54 % do tempo total de resfriamento sob a condição CC20 e 78 % sob a condição CC30. Para estes experimentos, a etapa de resfriamento terminou antes que as temperaturas de sete oitavos de resfriamento fossem atingidas, uma vez que as temperaturas calculadas foram inferiores à temperatura de início de congelamento do nabo, não sendo representativas do processo de resfriamento. Tal comportamento se deve ao fato da diferença de temperatura entre ar e produto ser muito elevada durante toda a etapa de resfriamento, inclusive

considerando a temperatura esperada ao final da etapa, acarretando um elevado potencial de transferência de calor.

Nos experimentos em condições modificadas, foram observadas temperaturas de meio e sete oitavos de resfriamento acima da temperatura em que se inicia o crescimento de cristais de gelo, ou seja, ainda dentro da etapa de resfriamento. Portanto, o conceito de sete oitavos de resfriamento foi considerado válido para esses processos. Para ambas as condições os tempos de meio resfriamento representaram da ordem de 30 % do tempo total de resfriamento. O tempo de sete oitavos de resfriamento representou 86 % do tempo total na condição CP e 60 % na condição CD.

Em matérias primas vegetais, a etapa de resfriamento tem importância particular, pois tem a função de reduzir não só a carga térmica, mas também a taxa metabólica dos tecidos vivos, em especial os processos de respiração, transpiração e produção de etileno, além da redução do crescimento e atividade microbiana (MISHRA; GAMAGE, 2007).

Visando reduzir a degradação decorrente de processos metabólicos, matérias primas vegetais devem ser submetidas a uma etapa preliminar de resfriamento, como parte das operações pós-colheita ou de processamento mínimo, de forma que o material entre no processo de congelamento a uma temperatura inferior à empregada neste estudo. A escolha desse tipo de procedimento depende da resistência da matéria prima à injúria pelo frio. Produtos pouco sensíveis ao frio, como nabo e maçã, podem ser estocados a temperaturas próximas de 0 °C; aqueles com sensibilidade moderada, como frutas cítricas, podem ser estocadas entre 7 e 10 °C; para aqueles com alta sensibilidade ao frio, como frutas tropicais, é recomendada a estocagem entre 12 e 15 °C (CHAVES; ZARITZKY, 2018).

Dados típicos de coeficiente de resfriamento e meio tempo de resfriamento de diferentes vegetais foram compilados pela *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*. Os coeficientes de resfriamento variaram entre 0,0030 e 0,0007 s<sup>-1</sup>, e os tempos de meio resfriamento, entre 22,3 e 7,2 minutos (ASHRAE, 2010).

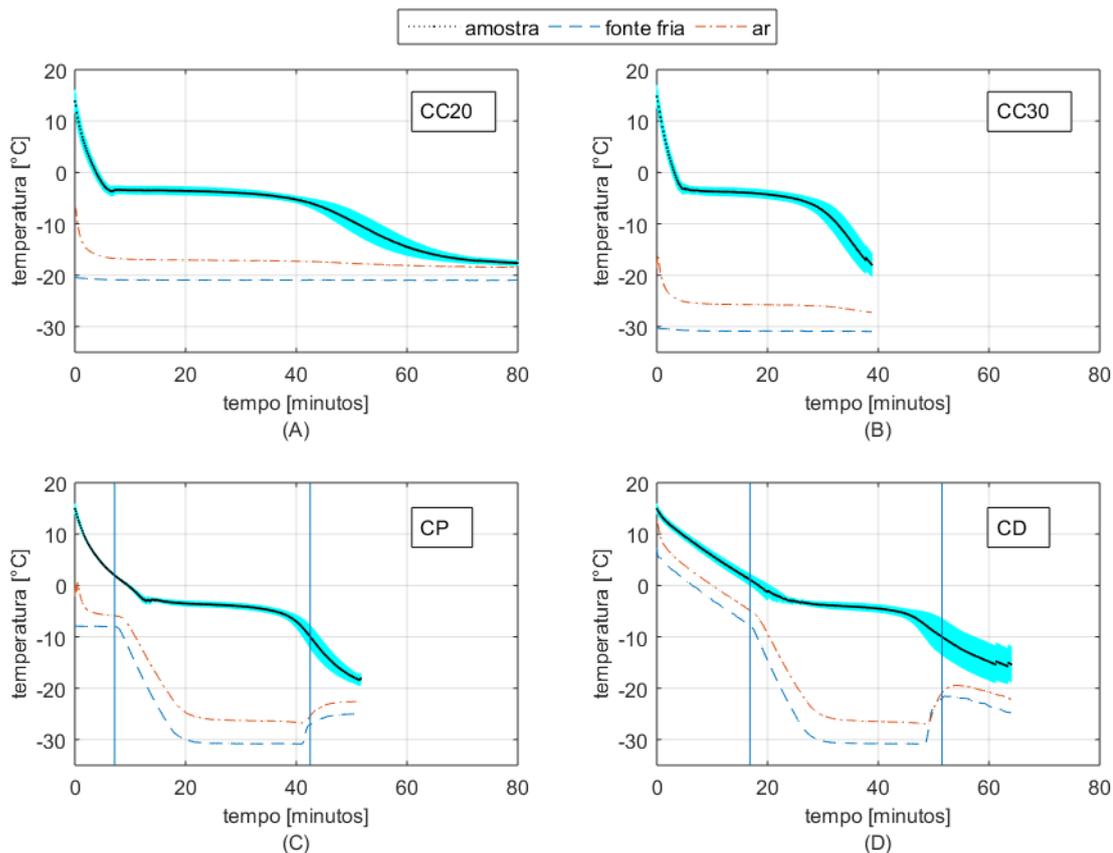
No presente estudo, os coeficientes de resfriamento se encontram próximos do maior valor típico apresentado, chegando a estar 8,6 % e 5,7 % acima desse valor nos ensaios CC20 e CC30, respectivamente. Quanto ao tempo de meio resfriamento, para todos os ensaios, o valor obtido foi inferior ao menor valor típico apresentado. Estes resultados indicam que, nos ensaios realizados, foi possível realizar um resfriamento mais rápido que o tipicamente empregado no processo de redução de carga térmica de vegetais. Sendo assim, as

condições propostas para a etapa de resfriamento não acarretam perda de qualidade do produto acima daquela já esperada nos processos dessa natureza.

### 5.1.2 AVALIAÇÃO DAS CINÉTICAS DE CONGELAMENTO

Na Figura 5.1, são mostradas as curvas cinéticas de todo o processo de congelamento, desde o resfriamento até a têmpera, representada pelos valores médios e desvio padrão, para cada condição operacional estudada [temperatura do ar na câmara constante a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (CC30, condição de referência), constante a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (CC20), variável por patamares (CP) e com variação dinâmica (CD)], bem como a temperatura média da superfície fria (base da câmara).

Figura 5.1 – Curvas de temperatura média da amostra, ar e superfície fria ao longo do tempo, nos ensaios CC20 (A), CC30 (B), CP (C) e CD (D). O desvio padrão da temperatura das amostras está representado pela área sombreada ao redor da curva.



Verificou-se ser possível modificar a temperatura do ar na câmara de forma a acompanhar a temperatura do produto, por meio da redução da temperatura de referência do equipamento, mantendo constante a diferença de temperatura entre referência e produto.

Vale ressaltar que, uma vez alterada a condição de operação do equipamento, o sistema apresentou um tempo de resposta até que a temperatura da superfície fria atingisse o valor de referência, e que a temperatura do ar se estabilizasse de acordo. Tal comportamento ficou bastante evidente nas transições da etapa de congelamento, especialmente na interface entre resfriamento e congelamento, onde a estabilização demorou em média 12 minutos, em ambos os processos modificados. Por este motivo, optou-se por realizar a mudança de condição de operação quando a amostra atingisse 2,0 °C, de forma que a transição de fase da água da amostra se iniciasse a temperaturas do ar já reduzidas. Na transição entre congelamento e têmpera, a mudança de condição ocorreu quando a amostra atingiu -10,0 °C. Os instantes em que as condições operacionais foram alteradas estão representados, na Figura 5.1, pelas linhas verticais.

Na Tabela 5.3, estão apresentadas as temperaturas do ar no momento em que se inicia o crescimento de cristais, representado pelo pico de temperatura do produto após o sub-resfriamento.

Tabela 5.3 – Temperaturas do ar no início do crescimento de cristais.

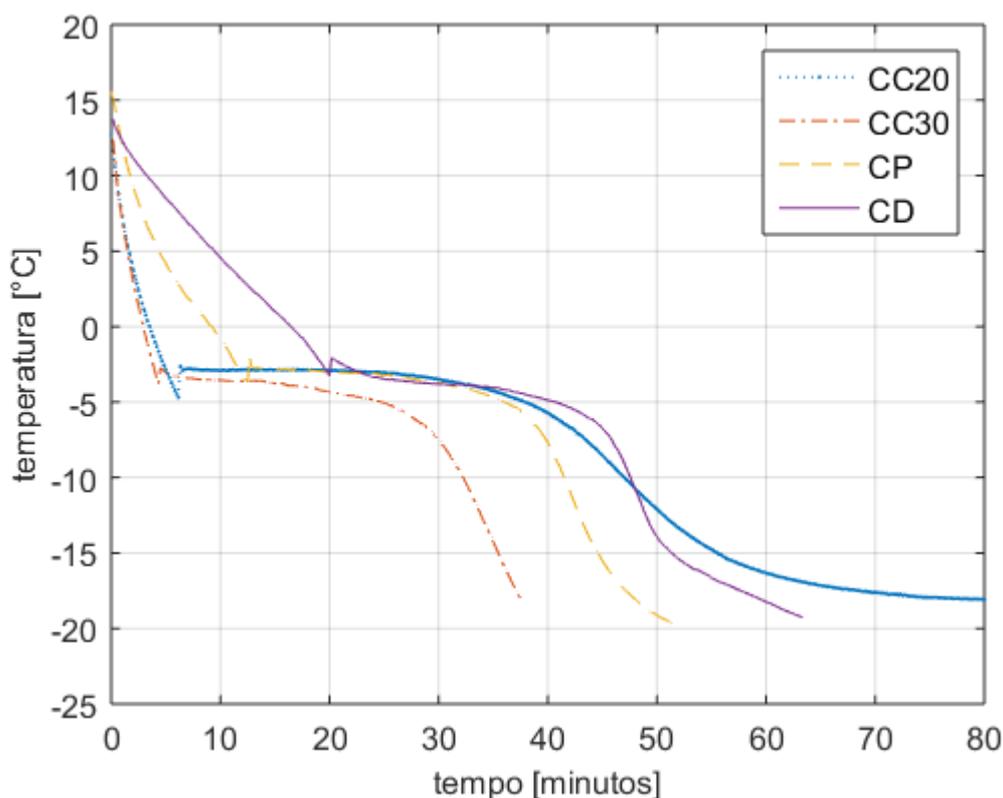
	<b>Temperatura do ar [°C]</b>
<b>CC20</b>	-16,5 ± 1,4
<b>CC30</b>	-24,3 ± 1,1
<b>CP</b>	-14,0 ± 0,9
<b>CD</b>	-13,0 ± 1,1

As temperaturas do ar, no início do crescimento de cristais, observadas nos processos em condições modificadas foram as mais elevadas, aproximando-se mais da temperatura observada na condição CC20. A condição variável por patamares apresentou temperatura do ar 2,4 °C acima da temperatura da condição CC20, e 10,3 °C acima da temperatura da condição CC30. Já para a condição dinâmica, a temperatura do ar foi 3,5 °C maior que a da condição CC20, e 11,3 °C maior que a da condição CC30.

Embora a temperatura de referência nas condições CC30, CP e CD tenha sido a mesma, o tempo de estabilização da temperatura após a mudança de referência, ocorrida na interface entre as etapas de resfriamento e congelamento das condições CP e CD, levou a uma cinética de congelamento diferente para cada condição. As temperaturas do ar mais elevadas, no início do crescimento de cristais, resultaram na redução na taxa de congelamento, observada nas condições modificadas. Tal diferença pode levar à formação de cristais maiores no início da etapa de congelamento, o que pode acarretar diferentes propriedades do produto liofilizado final.

As curvas cinéticas de congelamento para cada condição experimental estudada são comparadas na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Curvas cinéticas de congelamento das amostras de nabo oriental nas 4 condições operacionais avaliadas.



Analisando as Figura 5.1 e Figura 5.2, é possível verificar o efeito da temperatura do ar na taxa de resfriamento ou congelamento das amostras em cada condição, evidenciada

pela duração em minutos de cada uma das 3 etapas do processo (resfriamento, congelamento e têmpera).

Visando padronizar o cálculo das taxas de congelamento e a comparação entre os processos, foram considerados os limites entre as etapas de resfriamento e congelamento e entre congelamento e têmpera como os instantes em que a amostra atingisse 0 e -10 °C, respectivamente, ainda que a temperatura de início de congelamento real da amostra seja inferior a esse primeiro valor. Essa consideração foi realizada com base na definição de taxa de congelamento usada por Haseley e Oetjen (2018), que compararam taxas de congelamento de diferentes produtos, levando em conta tais limites de temperatura.

Com as considerações de limites das etapas do processo, na Tabela 5.4, é apresentado o aumento percentual no tempo dos processos, de cada etapa e total, com relação ao processo convencional de referência à temperatura constante de -30 °C. Os maiores percentuais de aumento para cada etapa, comparando os 3 processos, estão destacados em negrito.

Tabela 5.4 – Aumento percentual no tempo de processo por etapa e total para as diferentes estratégias de congelamento em relação ao CC30.

	<b>Resfriamento</b>	<b>Congelamento</b>	<b>Têmpera</b>	<b>Total</b>
CC20	21,1 %	<b>59,8 %</b>	<b>403,1 %</b>	<b>104,6 %</b>
CP	199,4 %	13,3 %	40,2 %	32,6 %
CD	<b>478,3 %</b>	17,8 %	141,5 %	73,6 %

Observou-se que, em todos os casos, houve aumento de tempo com relação ao processo à temperatura constante de -30 °C. Na etapa de resfriamento, foi observado maior aumento nas condições alternativas modificadas de processo, o que se explica pelo fato de a temperatura de referência ter atingido valor mínimo de -7 °C, enquanto que, nas operações sob condições constantes, a temperatura foi de -20 ou -30 °C, acarretando em maior potencial de transferência de calor e, conseqüentemente, menor tempo de processo nas operações sob condições constantes. Nas demais etapas, o maior aumento foi observado na condição constante a -20 °C, uma vez que, nas demais condições, estas etapas ocorreram a temperaturas

inferiores a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resultando em maior potencial de transferência de calor e menor tempo de processo.

As taxas de congelamento, calculadas considerando a variação da temperatura das amostras entre  $0$  e  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observadas em cada um dos processos estão apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Taxas de congelamento de nabo para os diferentes processos avaliados.

<b>Processo</b>	<b>Taxa de congelamento [<math>^{\circ}\text{C h}^{-1}</math>]</b>
CC20	$12,4 \pm 1,0$
CC30	$19,8 \pm 1,3$
CP	$17,8 \pm 0,8$
CD	$17,2 \pm 1,7$

Segundo o critério de Brown (1991), que estabelece como congelamento comercial aquele cujas taxas variam entre  $10$  e  $50\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ , todas as metodologias avaliadas se enquadram no conceito de congelamento comercial. Ainda assim, na comparação com a condição constante a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a condição constante a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentou taxa  $37,3\%$  inferior, enquanto as condições variável por patamares e dinâmica apresentaram redução da taxa de apenas  $10,1\%$  e  $13,0\%$ , respectivamente.

Os resultados obtidos na análise estatística, com relação a diferenças significativas das taxas de congelamento entre os processos, estão apresentados na Tabela 5.6.

Observou-se que a combinação CP e CD foi a única cujo Fator de Bayes (razão entre as probabilidades) foi maior do que  $1$ , indicando que a probabilidade de ocorrência de CP e CD dado que a hipótese  $H_0$  é verdadeira é maior que a probabilidade de ocorrência de CP e CD dado que a hipótese  $H_a$  é verdadeira. O fator de  $1,27$  indica um grau de evidência fraco, o que pode ser associado a um nível de significância entre  $50$  e  $75\%$ . Sendo assim, para esta combinação, há evidência, ainda que fraca para que não se rejeite  $H_0$ , o que indica uma tendência das condições variável por patamares e dinâmica não diferirem estatisticamente, em termos de taxa de congelamento (há evidência fraca para se concluir que os dados se caracterizam pela mesma média e desvio padrão).

Tabela 5.6 – Resultados da análise estatística.

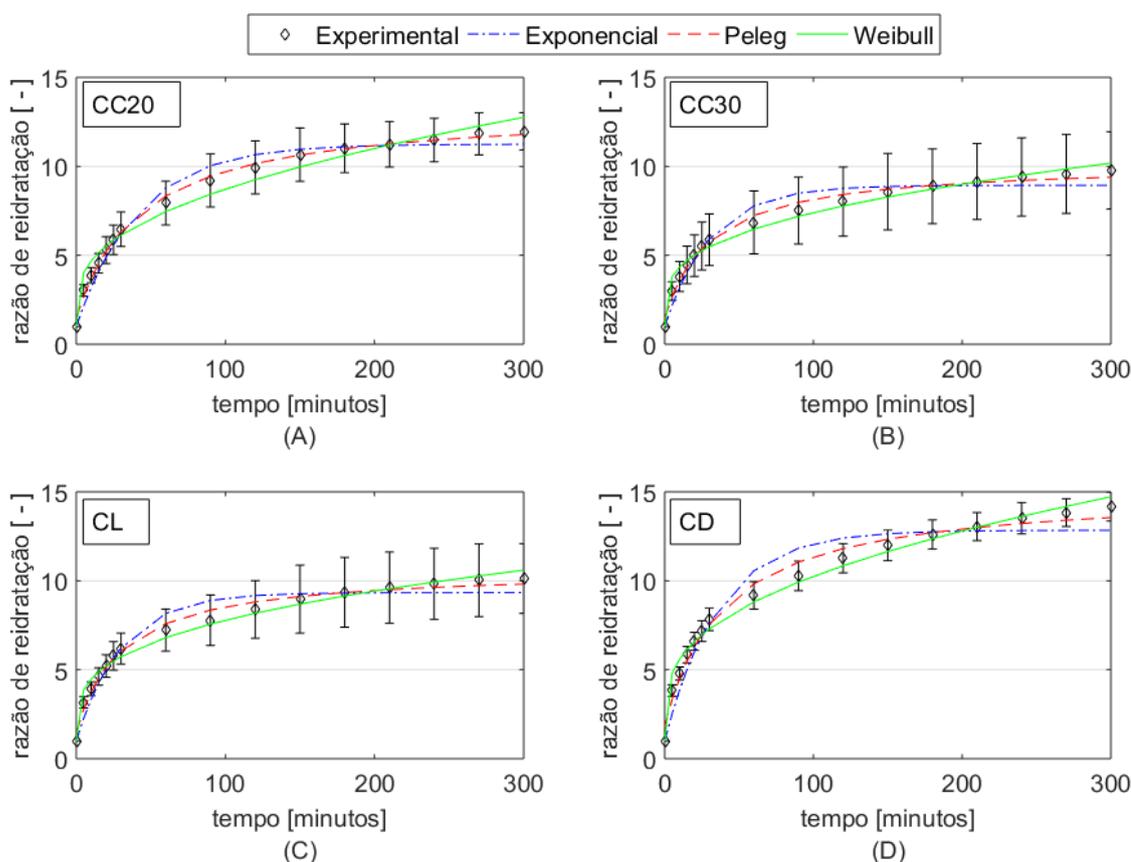
<b>Conjuntos</b>	<b>Fator de Bayes [ - ]</b>	<b>Resultado</b>	<b>Grau de evidência</b>	<b>Significância [%]</b>
CC20, CC30	$7,71 \times 10^{-17}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC20, CP	$1,88 \times 10^{-15}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC20, CD	$6,73 \times 10^{-10}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC30, CP	$9,45 \times 10^{-4}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC30, CD	$5,60 \times 10^{-3}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
<b>CP, CD</b>	<b>1,27</b>	<b><math>H_0 &gt; H_a</math></b>	<b>Fraco</b>	<b>50 – 75</b>
CC20, CC30, CP	$1,04 \times 10^{-22}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC20, CC30, CD	$7,39 \times 10^{-18}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC20, CP, CD	$2,97 \times 10^{-16}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC30, CP, CD	$5,32 \times 10^{-4}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CC20, CC30, CP, CD	$1,11 \times 10^{-22}$	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99

Para as demais combinações, os Fatores de Bayes obtidos foram todos muito inferiores a 1, indicando que a probabilidade de ocorrência das combinações, dado que a hipótese  $H_0$  é verdadeira é menor que a probabilidade de ocorrência das combinações, dado que a hipótese  $H_a$  é verdadeira. Verificou-se que, para todos estes casos, o inverso do Fator de Bayes apresentado na Tabela 5.6 foi superior a 150, o que estabelece um grau de evidência muito forte da ocorrência de  $H_a$  contra  $H_0$ , o que pode ser associado a um nível de significância superior a 99 %. Assim, pode-se rejeitar  $H_0$  e considerar as condições estatisticamente diferentes (há evidência muito forte para se concluir que os dados se caracterizam por médias e desvios padrões distintos).

### 5.1.3 AVALIAÇÃO DAS CINÉTICAS DE REIDRATAÇÃO

Foram obtidas as curvas cinéticas de reidratação, experimentais e ajustadas aos modelos exponencial, de Peleg e de Weibull, para as amostras submetidas às 4 condições operacionais avaliadas (Figura 5.3). Os coeficientes de cada curva, com seus respectivos parâmetros estatísticos de qualidade do ajuste dos modelos, estão apresentados na Tabela 5.7.

Figura 5.3 – Cinéticas de reidratação, experimentais e ajustadas aos modelos exponencial, de Peleg e de Weibull, das amostras de nabo oriental liofilizado nas 4 condições operacionais de congelamento avaliadas. As barras de erro representam o desvio padrão das replicatas experimentais.



O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é um dos principais indicadores de qualidade do ajuste de modelos, em regressões utilizando o método dos mínimos quadrados. Este parâmetro mede quão forte é a relação entre as variáveis independentes e a variável dependente (MENARD, 2000). Tal parâmetro é suficientemente geral para ser aplicado em qualquer tipo de modelo, independentemente de suas propriedades estatísticas e técnicas de ajuste, e seus valores relativos são compatíveis aos obtidos de outras medidas de qualidade de ajuste (KVALSETH, 1985 apud MENARD, 2000). Quanto mais  $R^2$  se aproximar de 1, melhor é o ajuste do modelo.

A estimativa do erro padrão (SEE) é a média dos desvios entre valores calculados e experimentais, indicando a qualidade do ajuste do modelo. Quanto menor o valor de SEE, menor a média dos desvios e melhor o ajuste (ERTEKIN; YALDIZ, 2004).

Tabela 5.7 – Parâmetros dos modelos de reidratação e critérios estatísticos.

	<b>Parâmetros</b>	<b>CC20</b>	<b>CC30</b>	<b>CP</b>	<b>CD</b>
EXPONENCIAL	RR <sub>e</sub> [ - ]	11,247	8,933	9,337	12,839
	k [min <sup>-1</sup> ]	0,024	0,032	0,033	0,028
	R <sup>2</sup> [ - ]	0,980	0,957	0,957	0,954
	SEE [ - ]	0,586	0,606	0,637	0,972
	<b>MDR [%]</b>	<b>7,40</b>	<b>7,66</b>	<b>7,66</b>	<b>9,65</b>
PELEG	RR <sub>e</sub> [ - ]	13,261	10,198	10,649	15,099
	k <sub>1</sub> [min]	3,629	3,473	3,251	2,980
	k <sub>2</sub> [ - ]	0,0847	0,1140	0,1087	0,0754
	R <sup>2</sup> [ - ]	0,996	0,989	0,988	0,986
	SEE [ - ]	0,237	0,304	0,322	0,516
	<b>MDR</b>	<b>5,07</b>	<b>6,03</b>	<b>6,18</b>	<b>9,56</b>
WEIBULL	RR <sub>e</sub>	-0,383	-0,313	0,987	-0,758
	α [ - ]	0,162	0,146	0,049	0,155
	β [min]	-2,000	-2,000	-7,67 x 10 <sup>-15</sup>	-2,000
	R <sup>2</sup> [ - ]	0,975	0,982	0,984	0,988
	SEE [ - ]	0,621	0,383	0,376	0,485
	<b>MDR [%]</b>	<b>7,57</b>	<b>5,34</b>	<b>4,97</b>	<b>5,04</b>

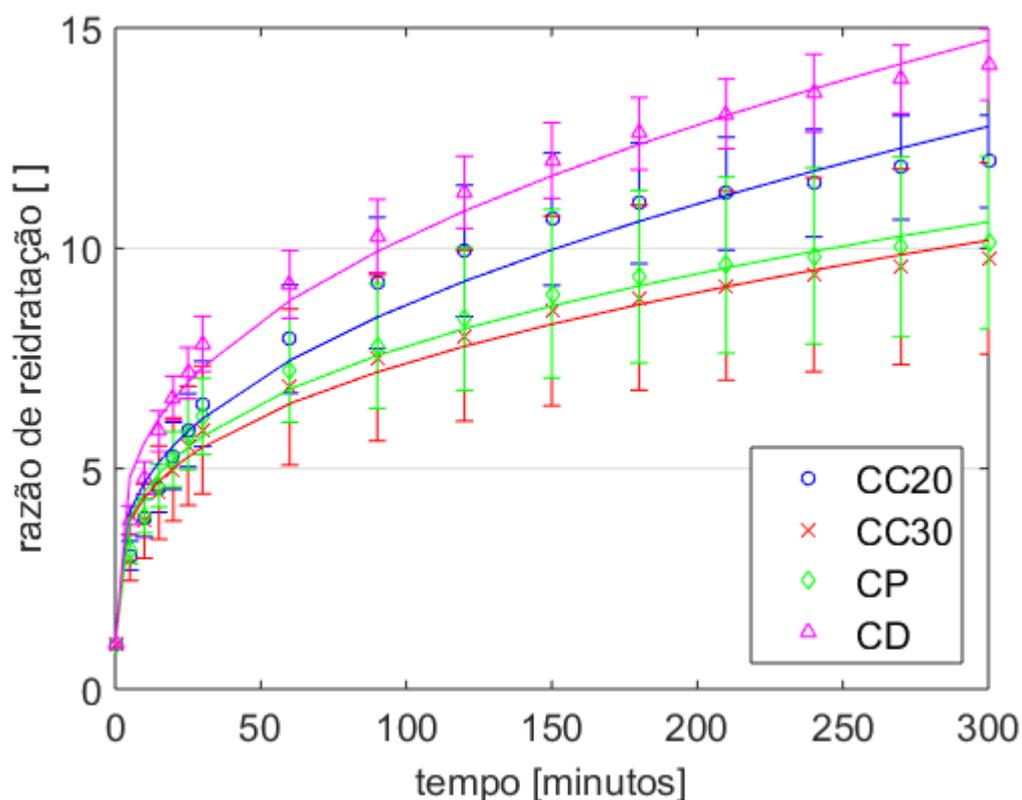
O desvio médio percentual relativo (MDR) indica a diferença percentual entre os valores calculados e experimentais, sendo que, quanto menor seu valor, melhor é a qualidade do ajuste (PALIPANE; DRISCOLL, 1994). Esse parâmetro é muito utilizado na avaliação da qualidade do ajuste de modelos cinéticos de reidratação. Do ponto de vista prático, valores de MDR inferiores a 10 % indicam um ajuste suficientemente adequado para tais modelos (GARCÍA-PASCUAL et al., 2006).

Todos os modelos testados apresentaram MDR inferior a 10 % e se enquadram como adequados segundo esse critério. Porém, o modelo de Weibull apresentou os menores valores de MDR e baixos valores de SEE. Além disso, foi o modelo com o menor valor máximo de MDR, na comparação entre condições de operação, ficando abaixo de 7,6 %.

Sendo assim, o modelo de Weibull foi escolhido como o mais adequado para a predição da cinética de reidratação do nabo oriental liofilizado, nas condições operacionais avaliadas. Este resultado está de acordo com estudos que avaliaram o uso do modelo de Weibull na modelagem da reidratação de abóbora (BENSEDDIK et al., 2019), pimenta vermelha (DEMIRAY; TULEK, 2017) e frutas tropicais – abacaxi, acerola, goiaba, manga e mamão – (MARQUES; PRADO; FREIRE, 2009).

A comparação entre as curvas obtidas pelo modelo de Weibull para as diferentes condições operacionais de congelamento está apresentada na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Curvas cinéticas de reidratação, experimentais e ajustadas ao modelo de Weibull, das amostras de nabo oriental liofilizado nas 4 condições operacionais de congelamento avaliadas. As barras de erro representam o desvio padrão das replicatas experimentais.



Para todas as condições avaliadas, a reidratação aconteceu mais rapidamente nos primeiros 30 minutos, desacelerando em seguida, conforme as amostras se aproximavam do equilíbrio. Comportamentos semelhantes foram reportados por diversos autores, que os

associaram a ocorrência de difusão controlada ao longo da reidratação (BOATENG et al., 2021; LOPEZ - QUIROGA et al., 2020; PASHAZADEH; ZANNOU; KOCA, 2020).

As curvas foram comparadas entre si, 2 a 2, por meio dos mesmos critérios estatísticos aplicados na avaliação do ajuste dos modelos ( $R^2$ , SEE e MDR). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Parâmetros de comparação entre curvas cinéticas de reidratação.

<b>Conjuntos</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>SEE</b>	<b>MDR (%)</b>
CC20, CC30	0,9962	1,629	12,99
CC20, CP	0,9955	1,282	9,53
CC20, CD	0,9993	1,584	16,48
<b>CC30, CP</b>	<b>0,9998</b>	<b>0,362</b>	<b>4,04</b>
CC30, CD	0,9987	3,178	34,51
CP, CD	0,9983	2,821	29,19

As maiores razões de reidratação médias foram observadas nas amostras submetidas à condição dinâmica, seguidas daquelas submetidas à temperatura constante de -20 °C. Os menores valores médios foram observados nas amostras submetidas à condição variável por patamares, que foram inferiores, porém próximos, àqueles obtidos nas amostras congeladas à temperatura constante de -30 °C.

De fato, verificou-se que a combinação CC30 e CP foi a única que apresentou tanto MDR inferior a 10 % quanto SEE inferior a 1,0, indicando maior semelhança entre as curvas, em comparação às demais combinações.

Razões de reidratação maiores significam que o produto liofilizado foi capaz de absorver mais água, e que o conteúdo de água do produto reidratado foi mais próximo do produto fresco. O tipo de desidratação utilizado influencia na reidratação de um produto, uma vez que, entre outros fatores, a temperatura empregada durante a desidratação afeta significativamente a estrutura do material, sendo que temperaturas mais elevadas acarretam maior perda de integridade (DENG et al., 2018). O processo de liofilização possibilita o uso de temperaturas reduzidas durante a etapa de desidratação, evitando o colapso dos tecidos. Além disso, a sublimação dos cristais de gelo promove a formação de uma microestrutura

porosa interconectada. Estes dois fatores promovem maior capacidade de reidratação e menor grau de encolhimento do produto (LOPEZ - QUIROGA et al., 2020).

Uma vez que a absorção de água está relacionada à porosidade do material, que resulta do tamanho dos cristais de gelo formados, decorrentes da taxa de congelamento, as maiores razões de reidratação, observadas na condição dinâmica, podem indicar um maior grau de conservação da estrutura original do produto (RHIM; KOH; KIM, 2011). Esta constatação, porém, não leva em conta a lixiviação de sólidos que pode ocorrer durante a reidratação, decorrente da degradação dos tecidos. Para esta avaliação, outros parâmetros de reidratação são necessários (LEWICKI, 1998). Tais parâmetros serão abordados na seção 5.1.4.

Visando compreender se a diferenciação entre as amostras, produzidas sob diferentes condições, se dá principalmente pela taxa de congelamento ou pela razão de reidratação, foram calculados Fatores de Sensibilidade (FS), que relacionam a variação das razões de reidratação com a variação das taxas de congelamento. Estes resultados, obtidos na comparação da condição de referência (CC30) às demais condições, estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Fatores de sensibilidade, referentes aos efeitos da variação das razões de reidratação com as taxas de congelamento, relativos aos efeitos na condição de referência (CC30).

	<b>FS [ - ]</b>
<b>CC20</b>	0,60
<b>CP</b>	0,37
<b>CD</b>	3,43

Fatores de sensibilidade inferiores a 1,0 indicam a predominância do efeito da variação da taxa de congelamento, enquanto fatores superiores a 1,0 indicam a predominância da variação da razão de reidratação.

Observa-se que a variação da taxa de congelamento foi mais importante nos ensaios sob condições CC20 e CP. Para a condição CD, a variação da razão de reidratação teve efeito predominante sobre a variação da taxa de congelamento.

Estes resultados mostram que as condições CC20 e CP se distinguem da referência CC30 principalmente pelas taxas de congelamento, e que a condição CD se distingue desta principalmente pela razão de reidratação.

#### 5.1.4 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REIDRATAÇÃO

Os parâmetros de reidratação para as amostras avaliadas estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Parâmetros de reidratação.

Condição operacional	WAC [ - ]	DHC [ - ]	RA [ - ]
CC20	0,6170 ± 0,0611	0,2330 ± 0,0186	0,1433 ± 0,0134
CC30	0,5082 ± 0,1024	0,2647 ± 0,0501	0,1307 ± 0,100
CP	0,5468 ± 0,0802	0,2518 ± 0,0375	0,1354 ± 0,0063
CD	<b>0,7063 ± 0,0492</b>	<b>0,2968 ± 0,0173</b>	<b>0,2100 ± 0,0230</b>

Observou-se que as amostras submetidas à condição dinâmica apresentaram maiores habilidade de absorver água (WAC), capacidade de reter matéria seca (DHC) e, conseqüentemente, maior habilidade de reidratação (RA), este último parâmetro chegando a ser 60,70 % maior que aquele obtido para a condição de referência (CC30). Esse resultado indica que, para essa condição, não só a absorção de água foi maior como a perda de sólidos solúveis foi menor, em comparação às demais condições.

A habilidade de reidratação está associada ao grau de degradação celular e estrutural sofrido durante o processo de secagem (MOREIRA et al., 2008). Essa degradação pode resultar em encurtamento de tecidos e redução de propriedades hidrofílicas, o que impede a completa reidratação do produto (GARCÍA-PASCUAL et al., 2005). Ainda assim, a condição dinâmica pode ser considerada aquela que resultou em um produto reconstituído mais próximo do produto fresco.

A condição variável por patamares resultou em parâmetros de reidratação mais próximos da referência, apresentando aumento de 7,60 % e 3,60 % no WAC e RA, respectivamente, e diminuição de 4,86 % no DHC.

A condição constante a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , embora tenha apresentado WAC e RA maiores que a condição de referência, resultou na redução de 11,98 % no DHC, indicando a maior perda de sólidos solúveis dentre todas as condições.

Os resultados obtidos na análise estatística, com relação a diferenças significativas dos parâmetros de reidratação entre os processos, estão apresentados nas Tabela 5.11 a Tabela 5.13.

Tabela 5.11 – Resultados da análise estatística do parâmetro WAC entre os processos alternativos de congelamento / liofilização.

Conjuntos	Fator de Bayes [ - ]	1/(Fator de Bayes) [ - ]	Resultado	Grau de evidência	Significância [%]
CC20, CC30	0,02	51,34	$H_a > H_0$	Forte	95 – 99
CC20, CP	0,08	12,04	$H_a > H_0$	Positiva	75 – 95
CC20, CD	0,03	34,16	$H_a > H_0$	Forte	95 – 99
CC30, CP	0,14	7,03	$H_a > H_0$	Positiva	75 – 95
CC30, CD	$5,60 \times 10^{-4}$	1786,42	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99
CP, CD	$1,66 \times 10^{-3}$	600,78	$H_a \gg H_0$	Muito forte	> 99

Tabela 5.12 – Resultados da análise estatística do parâmetro DHC entre os processos alternativos de congelamento / liofilização.

Conjuntos	Fator de Bayes [ - ]	1/(Fator de Bayes) [ - ]	Resultado	Grau de evidência	Significância [%]
CC20, CC30	0,89	1,12	$H_a > H_0$	Fraca	50 – 75
<b>CC20, CP</b>	<b>4,73</b>	<b>0,21</b>	<b><math>H_0 &gt; H_a</math></b>	<b>Positiva</b>	<b>75 – 95</b>
CC20, CD	0,02	45,25	$H_a > H_0$	Forte	95 – 99
<b>CC30, CP</b>	<b>7,00</b>	<b>0,14</b>	<b><math>H_0 &gt; H_a</math></b>	<b>Positiva</b>	<b>75 – 95</b>
CC30, CD	0,69	1,44	$H_a > H_0$	Fraca	50 – 75
CP, CD	0,49	2,06	$H_a > H_0$	Fraca	50 – 75

Tabela 5.13 – Resultados da análise estatística do parâmetro RA entre os processos alternativos de congelamento / liofilização.

<b>Conjuntos</b>	<b>Fator de Bayes [ - ]</b>	<b>1/(Fator de Bayes) [ - ]</b>	<b>Resultado</b>	<b>Grau de evidência</b>	<b>Significância [%]</b>
<b>CC20, CC30</b>	<b>13,81</b>	<b>0,07</b>	<b>H<sub>0</sub> &gt; H<sub>a</sub></b>	<b>Positiva</b>	<b>75 – 95</b>
<b>CC20, CP</b>	<b>14,66</b>	<b>0,07</b>	<b>H<sub>0</sub> &gt; H<sub>a</sub></b>	<b>Positiva</b>	<b>75 – 95</b>
CC20, CD	6,67 x 10 <sup>-3</sup>	150,00	H <sub>a</sub> > H <sub>0</sub>	Muito forte	> 99
<b>CC30, CP</b>	<b>60,69</b>	<b>0,02</b>	<b>H<sub>0</sub> &gt; H<sub>a</sub></b>	<b>Forte</b>	<b>95 – 99</b>
CC30, CD	5,48 x 10 <sup>-4</sup>	1823,18	H <sub>a</sub> >> H <sub>0</sub>	Muito forte	> 99
CP, CD	1,60 x 10 <sup>-4</sup>	6240,84	H <sub>a</sub> >> H <sub>0</sub>	Muito forte	> 99

Observou-se que a condição dinâmica foi a única que apresentou diferença estatística com relação às demais condições para todos os parâmetros. Em termos do parâmetro WAC, todas as combinações apresentaram evidência, em diferentes graus, de ser estatisticamente diferentes. Quanto ao parâmetro DHC, há evidência positiva para que a condição variável por patamares seja considerada estatisticamente equivalente às condições constante a -20 °C e constante a -30 °C, enquanto as demais combinações apresentaram evidência para serem consideradas diferentes. Por fim, quanto ao parâmetro RA, há evidência muito forte para que a condição dinâmica seja considerada estatisticamente diferente das demais, e há evidência, de diferentes graus, para que as demais condições sejam consideradas equivalentes entre si.

Conforme apresentado na seção 5.1.2, o tempo de estabilização da temperatura do ar após a mudança de referência, ocorrida na transição para a etapa de congelamento dos processos modificados, resultou no início da formação de cristais de gelo sob temperaturas do ar mais elevadas nesses processos. Este fenômeno pode ter acarretado a formação de cristais de gelo maiores e, conseqüentemente, poros maiores após a liofilização. A diferença nas propriedades de reidratação apresentadas pela condição dinâmica, com relação às demais condições, pode dever-se ao fato de que esta foi a condição que apresentou as temperaturas mais elevadas no início da formação de cristais.

Levando em conta estes resultados, juntamente com as curvas de reidratação apresentadas na seção 5.1.3, foi verificado que a condição de congelamento dinâmico (CD) resultou no produto de melhor qualidade, em termos de reidratação do produto liofilizado,

dentre as 4 condições avaliadas. Constatou-se ainda, que a condição variável por patamares foi a que mais se aproximou da condição de referência (CC30).

## 5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

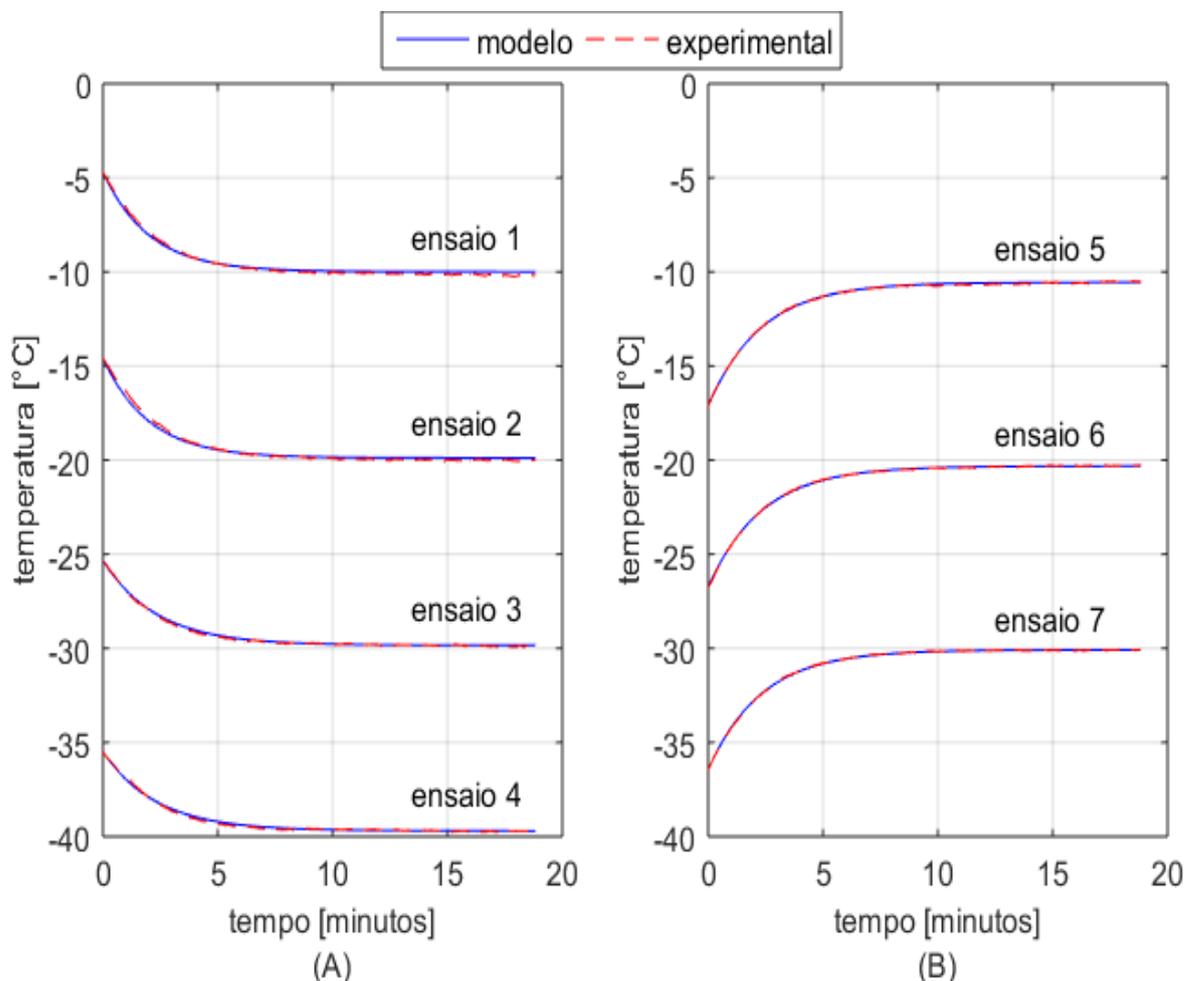
Foram obtidas as curvas de resposta transitória da temperatura interna no ultracongelador vazio, sob perturbações degrau (5 °C) na temperatura de referência do equipamento (temperatura da base de resfriamento). Os resultados experimentais e modelos ajustados estão ilustrados na Figura 5.5. Os parâmetros do modelo (temperatura inicial  $T_i$ , temperatura final  $T_{i+1}$ , ganho  $K$  e constante de tempo  $\tau$ ), e coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para cada ensaio experimental estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Parâmetros do modelo.

Ensaio	$T_{antes}$ [°C]	$T_{depois}$ [°C]	$K$ [ - ]	$\tau$ [s]	$R^2$ [ - ]
1	-4,69	-9,99	-5,30	120,00	0,9962
2	-14,58	-19,88	-5,30	120,00	0,9957
3	-25,34	-29,84	-4,50	140,00	0,9977
4	-35,50	-39,70	-4,20	140,00	0,9890
5	-36,45	-30,08	6,37	138,51	0,9996
6	-26,76	-20,32	6,44	139,83	0,9996
7	-17,13	-10,56	6,57	138,43	0,9986

Em todos os ensaios, os coeficientes de correlação foram superiores a 0,9890, o que indica um bom ajuste aos modelos. Observou-se que o ganho  $K$  corresponde à diferença entre as temperaturas final e inicial.

Figura 5.5 – Curvas de resposta transitória da temperatura interna do ultracongelador vazio, sob perturbações degrau negativas (A) e positivas (B) de 5 °C na temperatura de referência (base de resfriamento).



Levando em conta os parâmetros obtidos, foi definido o modelo geral da temperatura do ar interno do ultracongelador (Equação 5.1).

$$T_{i+1}(t) = T_i + (T_{sp} - T_i)(1 - e^{-t/140}) \quad (5.1)$$

onde o ganho é representado pela diferença entre a temperatura de referência  $T_{sp}$  [°C] e a temperatura na iteração anterior  $T_{antes}$  [°C], e  $t$  [s] é o tempo decorrido desde a mudança de temperatura de referência.

A Equação 5.1 foi inserida no código do simulador e, a partir dos ensaios realizados, foram obtidos os comportamentos, ao longo do tempo, das temperaturas do ar e do produto, da potência elétrica e da rotação do compressor para os diferentes processos de congelamento simulados com: temperatura constante a -30 °C (CC30S), constante a -20 °C

(CC20S), variável por patamares (CPS) e dinâmica (CDS). Os resultados estão apresentados nas Figura 5.6 e Figura 5.7.

Figura 5.6 – Resultados das simulações dos processos de congelamento nas condições CC20S (A) e CC30S (B).

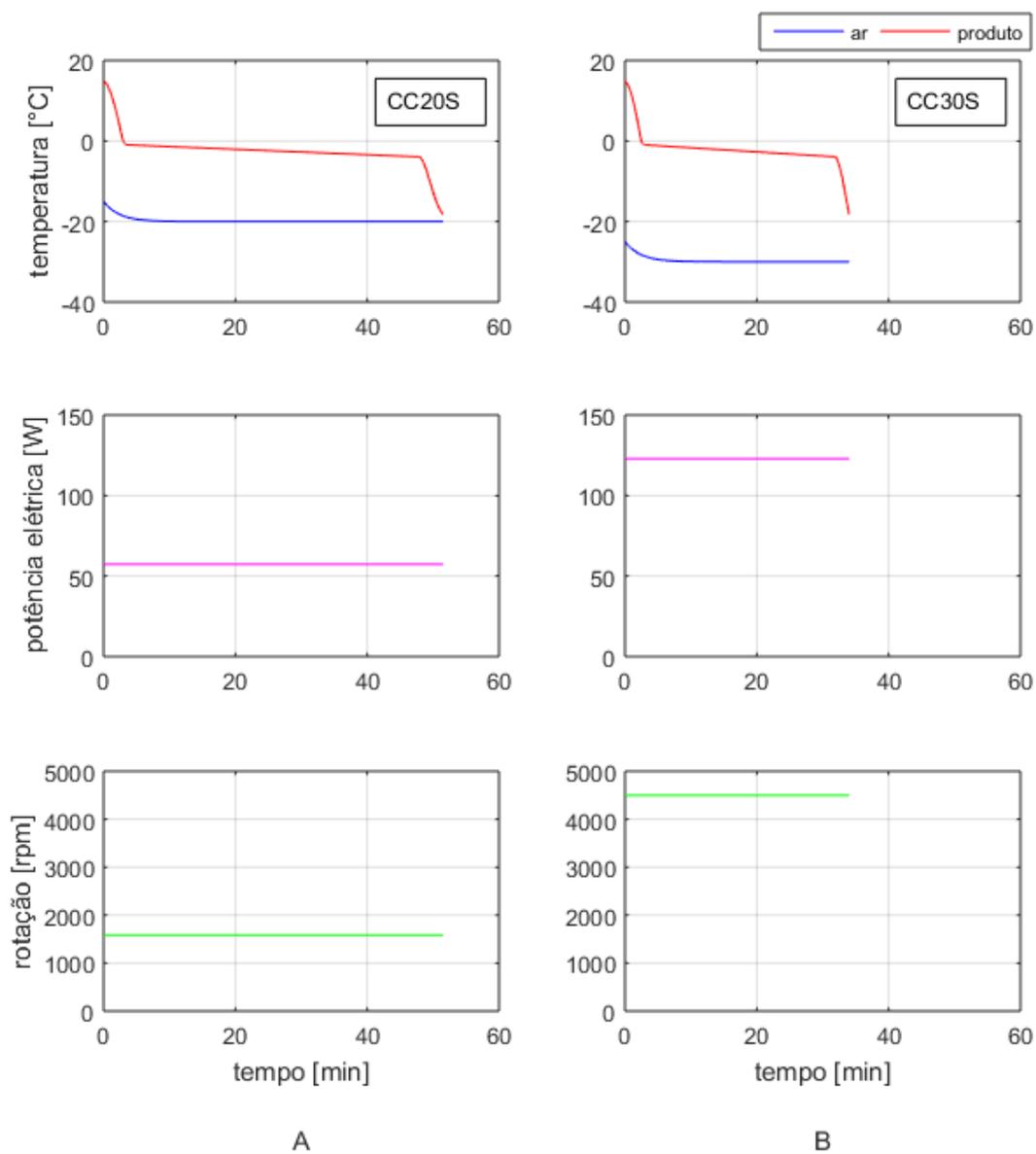
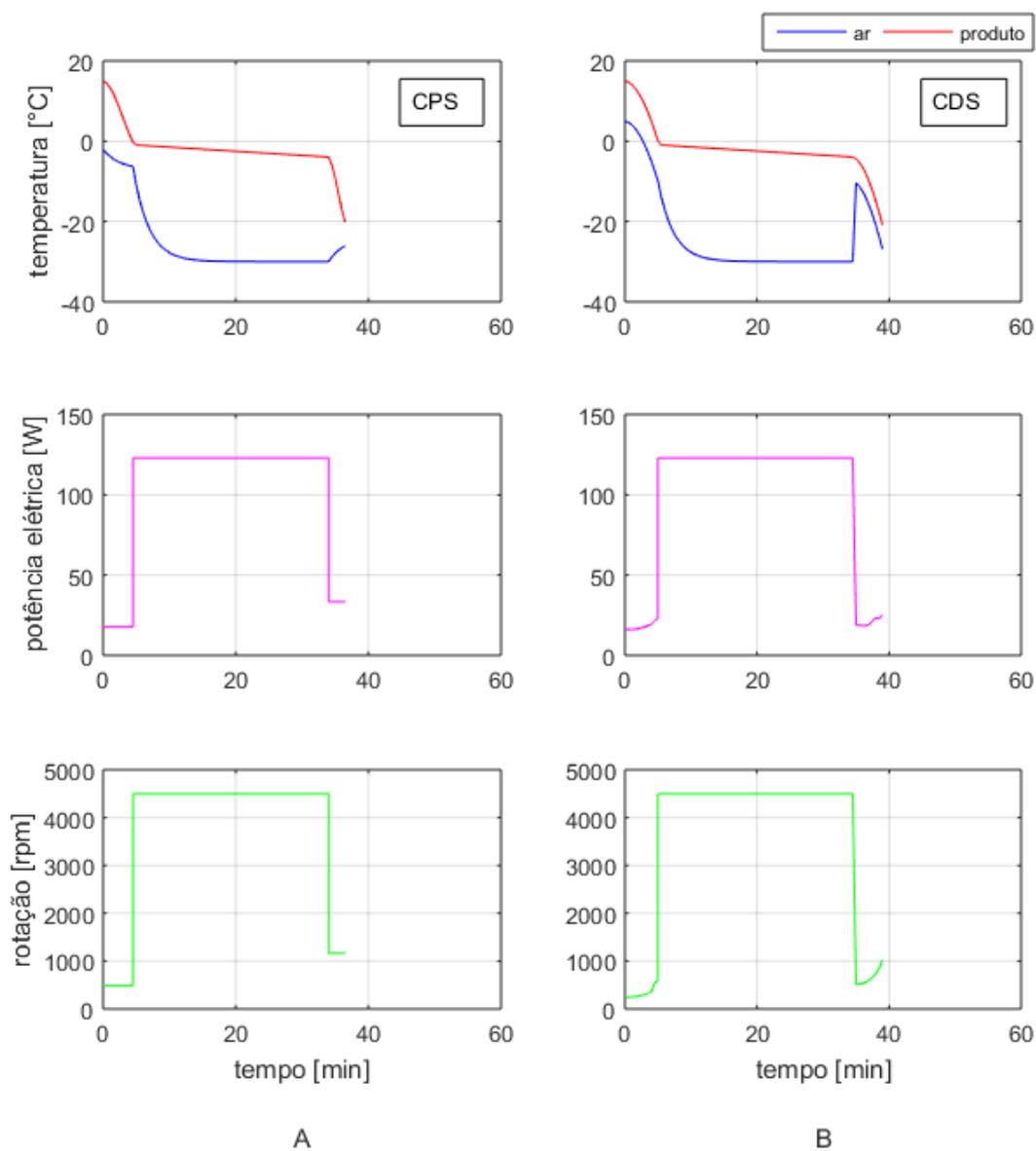


Figura 5.7 – Resultados das simulações dos processos de congelamento nas condições CPS (A) e CDS (B).



Na Tabela 5.15, estão apresentados os tempos de processo e consumos energéticos, por etapa e totais, para cada condição avaliada. A variação percentual entre os tempos, consumos energéticos e demais condições, em relação à condição de referência (CC30), estão apresentadas na Tabela 5.16.

Tabela 5.15 – Tempos e consumos energéticos por etapa e totais.

	Resfriamento		Congelamento		Têmpera		Total	
	tempo	consumo	tempo	consumo	tempo	consumo	tempo	consumo
	[min]	[W h]	[min]	[W h]	[min]	[W h]	[min]	[W h]
CC20S	3,00	2,87	45,00	43,01	3,50	3,35	51,50	49,22
CC30S	2,50	5,12	29,50	60,43	2,00	4,10	34,00	69,65
CPS	4,50	1,33	29,50	60,43	2,50	1,39	36,50	63,15
CDS	5,00	1,52	29,50	60,43	4,50	1,56	39,00	63,50

Tabela 5.16 – Percentual de variação do tempo e consumo energético, com relação à condição de referência (CC30), por etapa e total.

	Resfriamento		Congelamento		Têmpera		Total	
	tempo	consumo	tempo	consumo	tempo	consumo	tempo	consumo
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
CC20S	20,00	-44,01	52,54	-28,83	75,00	-18,35	51,54	-29,33
CPS	80,00	-74,03	0,00	0,00	25,00	-66,02	7,35	-9,33
CDS	100,00	-70,32	0,00	0,00	125,00	-62,03	14,71	-8,82

O processo CC20S apresentou aumento do tempo e redução do consumo, em todas as etapas e total, com relação ao processo de referência (CC30S). Este processo, porém, é menos adequado ao congelamento de alimentos, devido à elevada temperatura empregada na etapa de congelamento, resultando em menor taxa de congelamento.

Ambos os processos em condições modificadas resultaram em redução total do consumo energético da ordem de 9 %. A etapa de congelamento, que não foi modificada em nenhum dos casos, não apresentou variação com relação ao processo de referência. Quanto às etapas de resfriamento e têmpera, ambos os processos modificados apresentaram economia superior a 60 %.

Quanto ao tempo, verificou-se que os processos CPS e CDS apresentaram aumento total de 7,35 % e 14,71 %, respectivamente, sem afetar a etapa de congelamento. O aumento de tempo é indesejável em processos industriais, ainda assim, tal aumento é compensado pela economia de energia observada nestes processos.

Na comparação entre os dois processos modificados, observou-se que o processo CDS apresentou aumento total de 6,85 % no tempo e 0,56 % no consumo, com relação ao processo CPS.

Levando em conta os resultados experimentais apresentados nas seções 5.1.3 e 5.1.4, verificou-se que a condição experimental variável por patamares (CP) resultou em um produto com propriedades de reidratação similares à referência. Esse resultado, associado à economia energética de 9,33 % obtida na simulação dessa condição, evidenciaram que esta é uma metodologia vantajosa para aplicação no congelamento de alimentos, em substituição à condição de temperatura constante a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A condição CDS, embora tenha apresentado um pequeno aumento de consumo, em relação à condição CPS, também resultou em redução de consumo com relação à referência, com economia total de 8,60 %. Na análise experimental, a condição dinâmica foi aquela que apresentou as melhores propriedades de reidratação, seja em termos de razão de reidratação ou de habilidade de reidratação. Sendo assim, esta metodologia de congelamento é a mais indicada para a aplicação na produção de alimentos congelados, uma vez que alia o aumento da qualidade do produto à redução do consumo energético da operação.

Assim, ainda que os processos modificados tenham acarretado aumento no tempo total de processamento (o que ficou evidenciado tanto nos ensaios experimentais quanto na simulação), a vantagem apresentada pela evidência de que as metodologias de congelamento modificado forneçam produtos de qualidade superior (CD) ou similar (CP), em termos de reidratação, e ainda resultem em economia energética, tornam essas metodologias de grande interesse tecnológico e industrial.

## 6 CONCLUSÃO

Na avaliação de diferentes condições operacionais de congelamento, aplicadas na liofilização de nabo oriental, todos os processos se enquadram na definição de congelamento comercial, uma vez que apresentam taxas de congelamento entre 10 e 50 °C h<sup>-1</sup>. Na comparação com o processo convencional de referência (temperatura do ar constante a -30 °C, CC30), o processo de temperatura do ar constante a -20 °C (CC20) é o que apresenta maior aumento do tempo de processo e menor taxa de congelamento, enquanto que os processos alternativos modificados, com temperatura do ar variável por patamares (CP) e dinâmica (CD), apresentam comportamento mais próximo ao processo convencional. Há evidência, ainda que fraca, para que os processos alternativos modificados sejam considerados estatisticamente equivalentes, quanto à taxa de congelamento.

Quanto à cinética de reidratação, o modelo semi-empírico de Weibull é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, em comparação com os demais modelos avaliados – exponencial e de Peleg –, o que está de acordo com o comportamento descrito na literatura para outros produtos vegetais. As amostras submetidas à condição variável por patamares apresentam cinética de reidratação mais próxima àquela das amostras submetidas ao processo de referência (CC30), e as maiores razões de reidratação são observadas no congelamento dinâmico.

Ainda, conclui-se que o processo dinâmico (CD) resulta em melhores parâmetros de reidratação, com habilidade de reidratação da ordem de 60 % maior que o processo de referência (CC30), indicando maior qualidade do produto, em termos de reidratação. Assim, pode-se caracterizá-lo como um processo de congelamento que produz um produto congelado de maior qualidade após seu descongelamento. O processo variável por patamares (CP) apresenta parâmetros mais próximos da referência, indicando a obtenção de um produto de qualidade similar.

A estimativa do consumo energético na realização de operações de congelamento sob as condições CC20, CC30, CP e CD foi realizada a partir da simulação do sistema. Tanto o processo variável por patamares quanto o processo dinâmico apresentam redução de consumo da ordem de 9 %, com relação ao processo de referência.

A qualidade dos produtos obtidos pelos processos modificados, constatada nos experimentos de reidratação, associada à redução do consumo energético, que pode ser obtida com esses processos em sistemas de refrigeração por compressão de vapor, indica a

possibilidade de mudança dos procedimentos de congelamento convencionais utilizados na indústria de alimentos, resultando em produtos de qualidade igual (CP) ou superior (CD), empregando um processo menos custoso.

## **7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar a qualidade do produto resultante dos processos modificados, quanto a aspectos estruturais e físico-químicos, tais como porosidade, resistência à tensão de compressão, cor e perda de compostos voláteis.

- Realizar a avaliação experimental do consumo energético do sistema de refrigeração, e comparar com os resultados obtidos na simulação.

- Adaptar um sistema de refrigeração convencional para que este seja capaz de realizar a variação de condições operacionais proposta neste trabalho. Avaliar o consumo energético do sistema.

## 8 REFERÊNCIAS

ASHRAE. **ASHRAE Handbook - Refrigeration (SI)**. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc, 2006.

ASHRAE. **ASHRAE Handbook - Fundamentals**. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc, 2009.

ASHRAE. Methods of precooling fruits, vegetables and cut flowers. In: **Refrigeration Systems and Applications Handbook**. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2010. p. 28.1-28.13.

BABIĆ, J.; CANTALEJO, M. J.; ARROQUI, C. The effects of freeze-drying process parameters on Broiler chicken breast meat. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 1325–1334, 1 out. 2009.

BECKER, B. R.; FRICKE, B. A. Food thermophysical property models. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 26, n. 5, p. 627–636, 1999.

BENSEDDIK, A. et al. Empirical and diffusion models of rehydration process of differently dried pumpkin slices. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, n. 4, p. 401–410, 1 out. 2019.

BIGLIA, A. et al. Reversed Brayton cycle for food freezing at very low temperatures: Energy performance and optimisation. **International Journal of Refrigeration**, v. 81, p. 82–95, 2017.

BOATENG, I. D. et al. Drying methods affect organoleptic and physicochemical properties of rehydrated ginkgo seed slices. **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113166, 1 fev. 2021.

BROWN, M. H. Microbiological aspects of frozen foods. In: BALD, W. B. (Ed.). . **Food Freezing: Today and Tomorrow**. London: Springer-Verlag London Limited, 1991. p. 15–25.

CARSON, J. K. et al. Effective thermal conductivity prediction of foods using composition and temperature data. **Journal of Food Engineering**, v. 175, p. 65–73, 2016.

CHANG, H. D.; TAO, L. C. Correlations of enthalpies of food systems. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 1493–1497, 1981.

CHAVES, A.; ZARITZKY, N. Cooling and Freezing of Fruits and Fruit Products. In: ROSENTHAL, A. et al. (Eds.). . **Fruit Preservation: Novel and Conventional Technologies**. New York: Springer, 2018. p. 127–180.

CHEN. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1158–1162, 1985.

DEMIRAY, E.; TULEK, Y. Effect of temperature on water diffusion during rehydration of sun-dried red pepper (*Capsicum annuum* L.). **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 53, n. 5, p. 1829–1834, 1 maio 2017.

DEMPSEY, P.; BANSAL, P. The art of air blast freezing: Design and efficiency considerations. **Applied Thermal Engineering**, v. 41, p. 71–83, 2012.

DENG, L.-Z. et al. Red pepper (*Capsicum annuum* L.) drying: Effects of different drying methods on drying kinetics, physicochemical properties, antioxidant capacity, and microstructure. **Drying Technology**, v. 36, n. 8, p. 893–907, 2018.

EPE. **Balço Energético Nacional - ano base 2016**. Rio de Janeiro, 2017.

EPE. **Monitorando o Progresso da Eficiência Energética no Brasil: Indicadores e Análises Setoriais**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>. Acesso em: 2 set. 2020b.

ERTEKIN, C.; YALDIZ, O. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Engineering**, p. 349–359, 2004.

FELLOWS, P. J. Congelamento. In: **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. p. 429–451.

FRICKE, B. A. Precooling Fruits & Vegetables. **ASHRAE Journal**, v. 48, n. 2, p. 20–28, 2006.

GARCÍA-PASCUAL, P. et al. Rehydration process of *Boletus edulis* mushroom: characteristics and modelling. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 8, p. 1397–1404, 1 jun. 2005.

GARCÍA-PASCUAL, P. et al. *Morchella esculenta* (morel) rehydration process modelling. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 4, p. 346–353, 1 fev. 2006.

GONÇALVES, M. DE P.; SILVEIRA JUNIOR, V. Energy consumption reduction strategy for freezing of packaged food products. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 38, n. 2, p. 341–347, 19 out. 2018.

HAARD, N. F. Product composition and the quality of frozen foods. In: ERICKSON, M. C.; HUNG, Y.-C. (Eds.). . **Quality in frozen foods**. New York: Chapman & Hall, 1997. p. 275–295.

HARNKARNSUJARIT, N. et al. Effects of freezing on microstructure and rehydration properties of freeze-dried soybean curd. **Journal of Food Engineering**, v. 184, p. 10–20, 1 mar. 2016.

HASELEY, P.; OETJEN, G.-W. **Freeze-Drying**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.

HELDMAN, D. R. Food freezing. In: HELDMAN, D.R., LUND, D. B. (Ed.). . **Handbook of food engineering**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992. p. 277–315.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 6th. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

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

LEWICKI, P. P. Some remarks on rehydration of dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 36, p. 81–87, abr. 1998.

LÓPEZ-LEIVA, M.; HALLSTRÖM, B. The original Plank equation and its use in the development of food freezing rate predictions. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 267–275, 2003.

LOPEZ-QUIROGA, E. et al. Model discrimination for drying and rehydration kinetics of freeze-dried tomatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 5, p. 13192, 27 maio 2020.

MACHADO, M. F.; OLIVEIRA, F. A. R.; CUNHA, L. M. Effect of milk fat and total solids concentration on the kinetics of moisture uptake by ready-to-eat breakfast cereal. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 34, n. 1, p. 47–57, 25 fev. 1999.

MARQUES, L. G.; PRADO, M. M.; FREIRE, J. T. Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1232–1237, 1 set. 2009.

MASSUCHETTO, L. H. P. **Análise do desempenho termodinâmico de sistemas de refrigeração em cascata utilizando misturas de refrigerantes contendo CO<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

MENARD, S. Coefficients of Determination for Multiple Logistic Regression Analysis. **The American Statistician**, v. 54, n. 1, p. 17–24, 2000.

MISHRA, V. K.; GAMAGE, T. V. Postharvest Handling and Treatments of Fruits and Vegetables. In: RAHMAN, M. S. (Ed.). . **Handbook of Food Preservation**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 49–72.

MOREIRA, R. et al. Water absorption, texture, and color kinetics of air-dried chestnuts during rehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 4, p. 584–594, 1 jun. 2008.

MUTHUKUMARAPPAN, K.; MARELLA, C. Food freezing technology. In: KURTZ, M. (Ed.). . **Handbook of Farm, Dairy, and Food Machinery**. Norwich: William Andrew, Inc., 2007. p. 341–365.

OGATA, K. **Modern control engineering**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997.

OTERO, L. et al. Preservation of Microstructure in Peach and Mango during High-pressure-shift Freezing. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 3, p. 466–470, 1 abr. 2000.

PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. The Thin-Layer Drying Characteristics of Macadamia In-shell Nuts and Kernels. **Journal of Food Engineering**, p. 129–144, 1994.

PASHAZADEH, H.; ZANNOU, O.; KOCA, I. Modeling of drying and rehydration kinetics of Rosa pimpinellifolia fruits: Toward formulation and optimization of a new tea with high antioxidant properties. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 10, p. 13486, 1 out. 2020.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, jul. 1988.

PHAM, Q. T. Extension to Planck's equation for predicting freezing times of foodstuffs of simple shapes. **International Journal of Refrigeration**, v. 7, n. 6, p. 377–383, 1984.

RAFTERY, A. E. Bayesian Model Selection in Social Research. **Sociological Methodology**, v. 25, p. 111–163, 1995.

RHIM, J. W.; KOH, S.; KIM, J. M. Effect of freezing temperature on rehydration and water vapor adsorption characteristics of freeze-dried rice porridge. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p. 484–491, 1 jun. 2011.

SALVADOR, F. **Projeto de um sistema de refrigeração industrial com “set-point” variável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

SILVA, C. L. M.; GONÇALVES, E. M.; BRANDÃO, T. R. S. Freezing of fruits and vegetables. In: EVANS, J. A. (Ed.). . **Frozen food science and technology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. p. 165–183.

SILVA, F. V. DA. **Comparação do desempenho de um sistema de refrigeração para resfriamento de líquido**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SIVIA, D. S.; SKILLING, J. **Data Analysis: A Bayesian Tutorial**. 2. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2006.

STAPLEY, A. Freeze Drying. In: EVANS, J. A. (Ed.). . **Frozen food science and technology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. p. 248–275.

STOECKER, W. F.; JABARDO, J. M. S. **Refrigeração industrial**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2002.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição Centesimal de Alimentos**. 4. ed. Campinas: UNICAMP, 2011.

TERUEL, B.; CORTEZ, L.; NEVES FILHO, L. Estudo comparativo do resfriamento de laranja valência, em três sistemas de resfriamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 3, p. 481–486, 2001.

TERUEL, B. J. M. Tecnologias de resfriamento de frutas e hortaliças. **Revista Brasileira de Agrociências**, v. 14, n. 2, p. 199–220, 2008.

TOLEDO, R. T.; SINGH, R. K.; KONG, F. **Fundamentals of Food Process Engineering**. 4. ed. Cham: Springer, 2018.

VODA, A. et al. The impact of freeze-drying on microstructure and rehydration properties of carrot. **Food Research International**, v. 49, n. 2, p. 687–693, 1 dez. 2012.

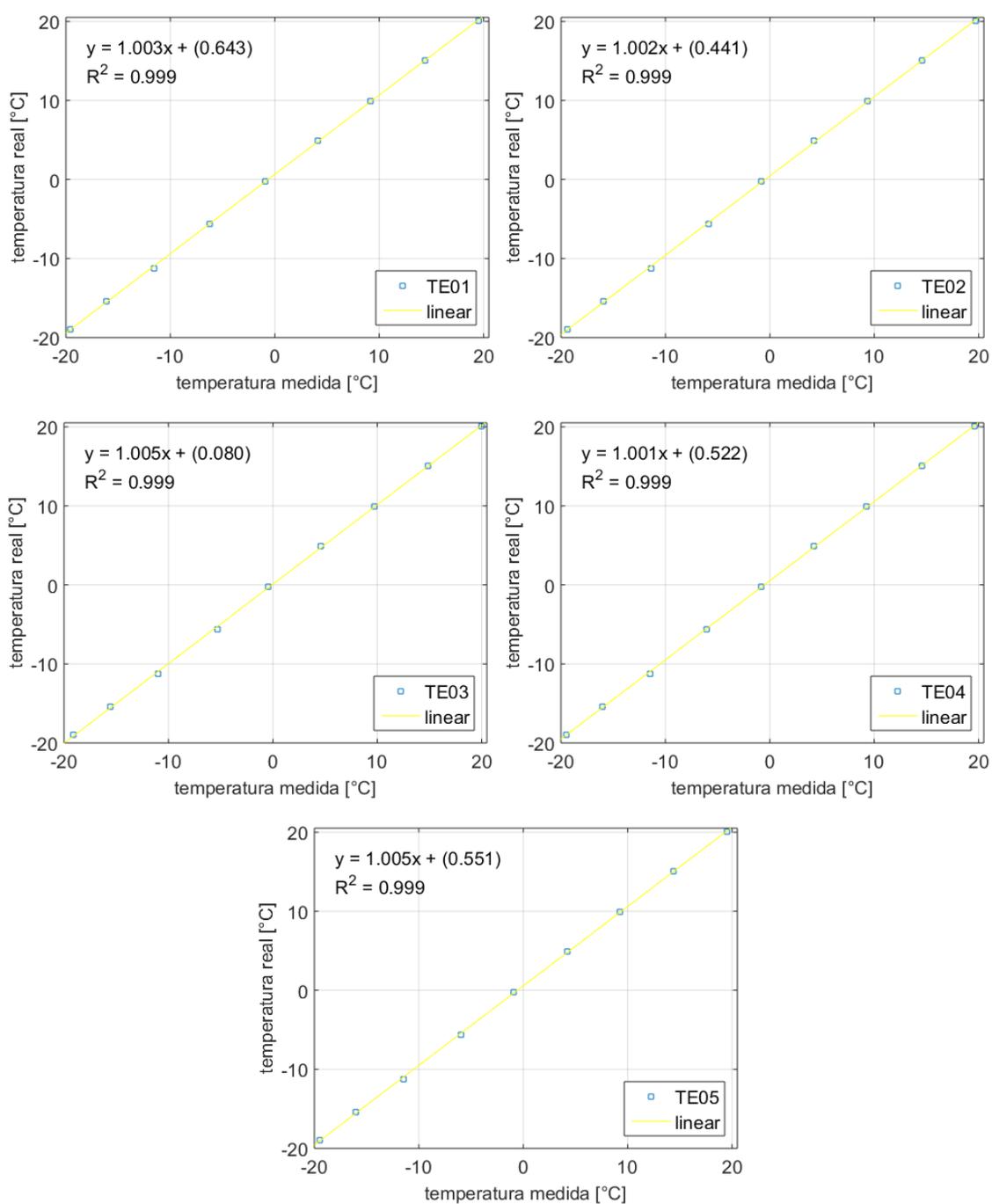
ZARITZKY, N. E. Factors affecting the stability of frozen foods. In: KENNEDY, C. J. (Ed.). . **Managing frozen foods**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2000. p. 111–135.

ZHOU, Y. H. et al. Cold plasma enhances drying and color, rehydration ratio and polyphenols of wolfberry via microstructure and ultrastructure alteration. **LWT**, v. 134, p. 110173, 1 dez. 2020.

## 9 APÊNDICES

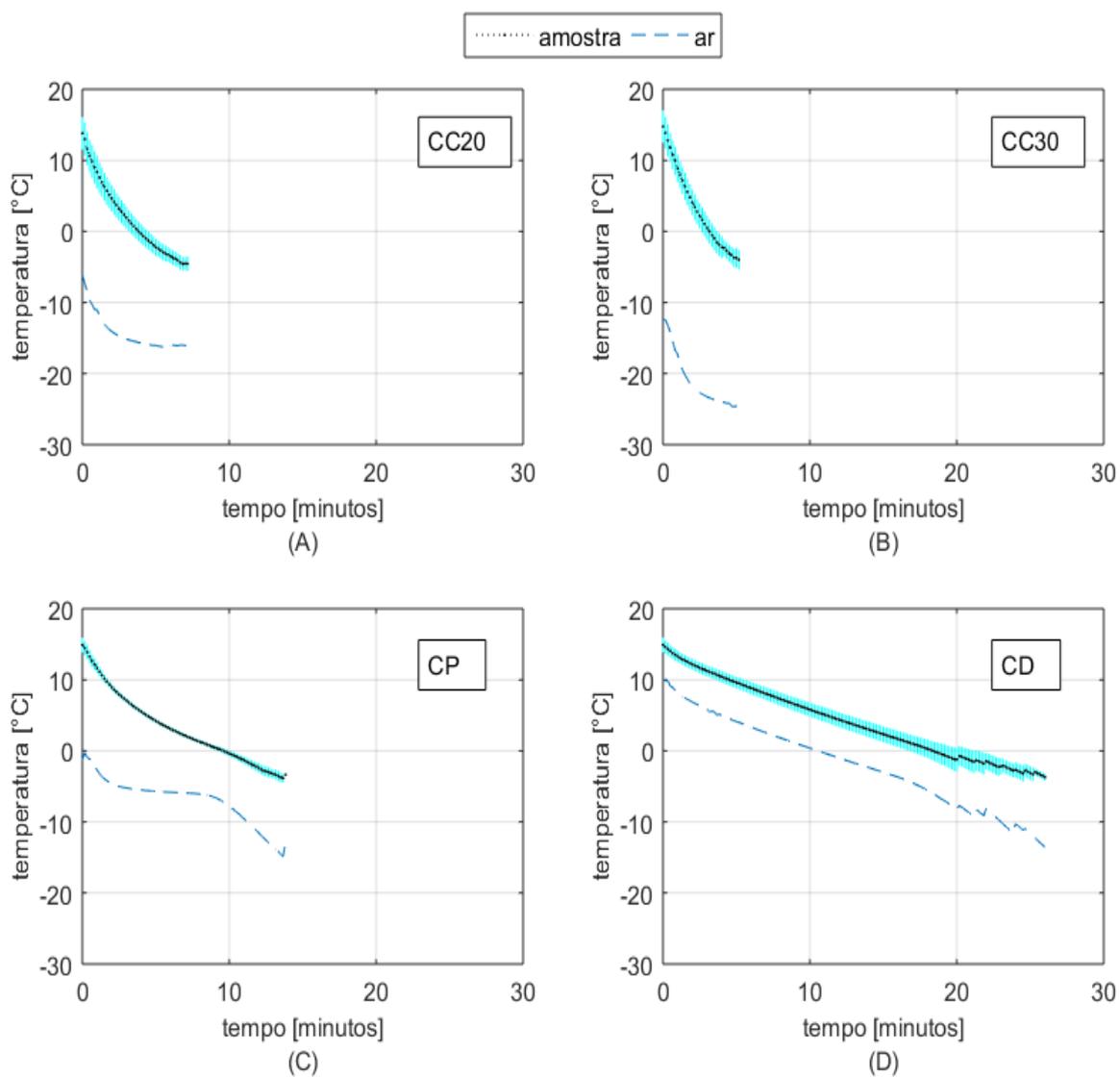
### 9.1 APÊNDICE A. Curvas de calibração dos termopares tipo T

Figura 9.1 – Curvas de calibração dos termopares tipo T empregados na monitoração do congelamento de nabo oriental em ultracongelador.



## 9.2 APÊNDICE B. Cinéticas de resfriamento das amostras de nabo oriental em ultracongelador

Figura 9.2 – Curvas de temperatura média das amostras de nabo oriental e do ar ao longo do tempo, nos ensaios CC20 (A), CC30 (B), CP (C) e CD (D). O desvio padrão da temperatura das amostras está representado pela área sombreada ao redor da curva.



## 10 ANEXOS

### 10.1 ANEXO A. Cálculo das propriedades termo-físicas do produto

#### 10.1.1 Temperaturas de congelamento

*Temperatura de início de congelamento  $T_{ic}$  [K] (CHANG; TAO, 1981)*

$$T_{ic} = 120,47 + 327,35 \cdot X_w - 176,49 \cdot X_w^2 - 273,15 \quad (10.1)$$

onde  $X_w$  [-] é a fração mássica de água no produto.

*Temperatura média de congelamento  $T_c$  [K] (PHAM, 1984)*

$$T_c = T_{ic} - 1,5 \quad (10.2)$$

*Temperatura final de congelamento  $T_{fc}$  [K] (PHAM, 1984)*

$$T_{fc} = T_{ic} - 3,0 \quad (10.3)$$

#### 10.1.2 Fração de água congelada $X_g$ [-] (TCHIGEOV, 1979, apud BECKER; FRICKE, 1999)

$$X_g = X_w \left\{ \frac{1,105}{1 + \left[ \frac{0,7138}{\ln(T_{ic} - T + 1)} \right]} \right\} \quad (10.4)$$

onde  $T$  [K] é a temperatura do produto.

### 10.1.3 Modelos das propriedades de componentes alimentícios (CHOI e OKOS, 1986, apud ASHRAE, 2006)

**Calor específico  $c_p$  [ $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ]:**

$$c_p(\text{água}_{-40\ a\ 0\ ^\circ C}) = 4,0817 - 5,3062 \times 10^{-3} T + 9,9516 \times 10^{-4} T^2 \quad (10.5)$$

$$c_p(\text{água}_{0\ a\ 150\ ^\circ C}) = 4,1762 - 9,0864 \times 10^{-5} T + 5,4731 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.6)$$

$$c_p(\text{gelo}) = 2,0623 + 6,0769 \times 10^{-3} T \quad (10.7)$$

$$c_p(\text{proteína}) = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3} T - 1,3129 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.8)$$

$$c_p(\text{carboidrato}) = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3} T - 5,9399 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.9)$$

$$c_p(\text{lipídio}) = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3} T - 4,8008 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.10)$$

$$c_p(\text{fibra}) = 1,8459 + 1,8306 \times 10^{-3} T - 4,6509 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.11)$$

$$c_p(\text{cinza}) = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3} T - 3,6817 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.12)$$

**Densidade  $\rho$  [ $kg\ m^{-3}$ ]:**

$$\rho(\text{água}) = 9,9718 \times 10^2 + 3,1439 \times 10^{-3} T - 3,7574 \times 10^{-3} T^2 \quad (10.13)$$

$$\rho(\text{gelo}) = 9,1689 \times 10^3 - 0,1307 T \quad (10.14)$$

$$\rho(\text{proteína}) = 1,3300 \times 10^3 - 0,5184 T \quad (10.15)$$

$$\rho(\text{carboidrato}) = 1,5991 \times 10^3 - 0,31046 T \quad (10.16)$$

$$\rho(\text{lipídio}) = 9,2559 \times 10^2 - 0,41757 T \quad (10.17)$$

$$\rho(\text{fibra}) = 1,3115 \times 10^3 - 0,36589 T \quad (10.18)$$

$$\rho(\text{cinza}) = 2,4238 \times 10^3 - 0,28063 T \quad (10.19)$$

**Condutividade térmica  $k$  [ $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ ]:**

$$k(\text{água}) = 5,71 \times 10^{-1} + 1,76 \times 10^{-3} T - 6,70 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.20)$$

$$k(\text{gelo}) = 2,22 - 6,25 \times 10^{-3} T + 1,02 \times 10^{-4} T^2 \quad (10.21)$$

$$k(\text{proteína}) = 1,79 \times 10^{-1} + 1,20 \times 10^{-3} T - 2,72 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.22)$$

$$k(\text{carboidrato}) = 2,01 \times 10^{-1} + 1,39 \times 10^{-3} T - 4,33 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.23)$$

$$k(\text{lipídio}) = 1,81 \times 10^{-1} - 2,76 \times 10^{-3} T - 1,77 \times 10^{-7} T^2 \quad (10.24)$$

$$k(\text{fibra}) = 1,83 \times 10^{-1} + 1,25 \times 10^{-3} T - 3,17 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.25)$$

$$k(\text{cinza}) = 3,30 \times 10^{-1} + 1,40 \times 10^{-3} T - 2,91 \times 10^{-6} T^2 \quad (10.26)$$

#### 10.1.4 Calor específico do produto congelado $c_s$ [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] (CHEN, 1985)

$$c_s = 0,37 + 0,3(1 - X_w) \quad (10.27)$$

#### 10.1.5 Condutividade térmica (CARSON et al., 2016)

##### *Condutividade térmica no estado não congelado $k_p$ [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]*

$$k_p = \sum_i k_i \cdot v_i \quad (10.28)$$

onde  $k_i$  [ $\text{W kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] é a condutividade e  $v_i$  [-] a fração volumétrica do componente  $i$ .

##### *Condutividade térmica no estado congelado $k$ [ $\text{W kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]*

$$k = k_g \frac{2k_g + k_p - 2(k_g - k_p)F}{2k_g + k_p + 2(k_g - k_p)F} \quad (10.29)$$

onde  $k_g$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] é a condutividade do gelo e

$$F = \frac{\frac{2}{G} - 1 + 2(1 - v_g) - \sqrt{\left[\frac{2}{G} - 1 + 2(1 - v_g)\right]^2 - 8(1 - v_g)/G}}{2} \quad (10.30)$$

onde  $v_g$  [-] a fração volumétrica do gelo e

$$G = \frac{(k_g - k_p)^2}{(k_g - k_p)^2 + k_g k_p / 2} \quad (10.31)$$

## 10.2 ANEXO B. Cálculo da carga térmica de transmissão $Q$ [ $\text{W}$ ] (ASHRAE, 2009)

$$Q = UA(T_e - T_i) \quad (10.32)$$

onde  $T_e$  e  $T_i$  [ $\text{K}$ ] são as temperaturas do ambiente externo e interno à câmara, respectivamente;  $A$  [ $\text{m}^2$ ] é a área de transmissão de calor da câmara e  $U$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] é o coeficiente global de transferência de calor (Equação 10.33).

$$U = \left( \frac{1}{h_{ext}} + \frac{e_{par}}{k_{par}} + \frac{e_{iso}}{k_{iso}} + \frac{1}{h_{int}} \right)^{-1} \quad (10.33)$$

onde  $h$  [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ] é o coeficiente de película,  $e$  [m] a espessura e  $k$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] a condutividade térmica. Os índices *ext*, *par*, *iso* e *int* correspondem, respectivamente, ao ambiente externo, parede, isolamento e ambiente interno da câmara.

### 10.3 ANEXO C. Conduktividades térmicas de diferentes materiais (INCROPERA et al., 2007)

**TABLE A.1** Thermophysical Properties of Selected Metallic Solids<sup>a</sup>

Composition	Melting Point (K)	Properties at 300 K			
		$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$c_p$ (J/kg · K)	$k$ (W/m · K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m <sup>2</sup> /s)
Aluminum					
Pure	933	2702	903	237	97.1
Alloy 2024-T6 (4.5% Cu, 1.5% Mg, 0.6% Mn)	775	2770	875	177	73.0
Alloy 195, Cast (4.5% Cu)		2790	883	168	68.2
Beryllium	1550	1850	1825	200	59.2
Bismuth	545	9780	122	7.86	6.59
Boron	2573	2500	1107	27.0	9.76
Cadmium	594	8650	231	96.8	48.4
Chromium	2118	7160	449	93.7	29.1
Cobalt	1769	8862	421	99.2	26.6
Copper					
Pure	1358	8933	385	401	117
Commercial bronze (90% Cu, 10% Al)	1293	8800	420	52	14
Phosphor gear bronze (89% Cu, 11% Sn)	1104	8780	355	54	17
Cartridge brass (70% Cu, 30% Zn)	1188	8530	380	110	33.9
Constantan (55% Cu, 45% Ni)	1493	8920	384	23	6.71
Germanium	1211	5360	322	59.9	34.7

Composition	Melting Point (K)	Properties at 300 K			
		$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$c_p$ (J/kg · K)	$k$ (W/m · K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m <sup>2</sup> /s)
Gold	1336	19300	129	317	127
Iridium	2720	22500	130	147	50.3
Iron					
Pure	1810	7870	447	80.2	23.1
Armco (99.75% pure)		7870	447	72.7	20.7
Carbon steels					
Plain carbon (Mn $\leq$ 1%, Si $\leq$ 0.1%)		7854	434	60.5	17.7
AISI 1010		7832	434	63.9	18.8
Carbon-silicon (Mn $\leq$ 1%, 0.1% < Si $\leq$ 0.6%)		7817	446	51.9	14.9
Carbon-manganese-silicon (1% < Mn $\leq$ 1.65%, 0.1% < Si $\leq$ 0.6%)		8131	434	41.0	11.6
Chromium (low) steels					
$\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{4}$ Mo-Si (0.18% C, 0.65% Cr, 0.23% Mo, 0.6% Si)		7822	444	37.7	10.9
1 Cr- $\frac{1}{2}$ Mo (0.16% C, 1% Cr, 0.54% Mo, 0.39% Si)		7858	442	42.3	12.2
1 Cr-V (0.2% C, 1.02% Cr, 0.15% V)		7836	443	48.9	14.1

Stainless steels					
AISI 302		8055	480	15.1	3.91
AISI 304	1670	7900	477	14.9	3.95
AISI 316		8238	468	13.4	3.48
AISI 347		7978	480	14.2	3.71
Lead	601	11340	129	35.3	24.1
Magnesium	923	1740	1024	156	87.6
Molybdenum	2894	10240	251	138	53.7
Nickel					
Pure	1728	8900	444	90.7	23.0
Nichrome (80% Ni, 20% Cr)	1672	8400	420	12	3.4
Inconel X-750 (73% Ni, 15% Cr, 6.7% Fe)	1665	8510	439	11.7	3.1
Niobium	2741	8570	265	53.7	23.6
Palladium	1827	12020	244	71.8	24.5
Platinum					
Pure	2045	21450	133	71.6	25.1
Alloy 60Pt-40Rh (60% Pt, 40% Rh)	1800	16630	162	47	17.4
Rhenium	3453	21100	136	47.9	16.7
Rhodium	2236	12450	243	150	49.6
Silicon	1685	2330	712	148	89.2
Silver	1235	10500	235	429	174
Tantalum	3269	16600	140	57.5	24.7
Thorium	2023	11700	118	54.0	39.1
Tin	505	7310	227	66.6	40.1

**TABLE A.3** *Continued***Insulating Materials and Systems**

Description/Composition	Typical Properties at 300 K		
	Density, $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Thermal Conductivity, $k$ (W/m · K)	Specific Heat, $c_p$ (J/kg · K)
Blanket and Batt			
Glass fiber, paper faced	16	0.046	—
	28	0.038	—
	40	0.035	—
Glass fiber, coated; duct liner	32	0.038	835
Board and Slab			
Cellular glass	145	0.058	1000
Glass fiber, organic bonded	105	0.036	795
Polystyrene, expanded			
Extruded (R-12)	55	0.027	1210
Molded beads	16	0.040	1210
Mineral fiberboard; roofing material	265	0.049	—
Wood, shredded/cemented	350	0.087	1590
Cork	120	0.039	1800
Loose Fill			
Cork, granulated	160	0.045	—
Diatomaceous silica, coarse	350	0.069	—
Powder	400	0.091	—
Diatomaceous silica, fine powder	200	0.052	—
	275	0.061	—
Glass fiber, poured or blown	16	0.043	835
Vermiculite, flakes	80	0.068	835
	160	0.063	1000
Formed/Foamed-in-Place			
Mineral wool granules with asbestos/inorganic binders, sprayed	190	0.046	—
Polyvinyl acetate cork mastic; sprayed or troweled	—	0.100	—
Urethane, two-part mixture; rigid foam	70	0.026	1045
Reflective			
Aluminum foil separating fluffy glass mats; 10–12 layers, evacuated; for cryogenic applications (150 K)	40	0.00016	—
Aluminum foil and glass paper laminate; 75–150 layers; evacuated; for cryogenic application (150 K)	120	0.000017	—
Typical silica powder, evacuated	160	0.0017	—

TABLE A.3 Continued

Industrial Insulation (Continued)																
Description/ Composition	Maximum Service Temperature (K)	Typical Density (kg/m <sup>3</sup> )	Typical Thermal Conductivity, $k$ (W/m · K), at Various Temperatures (K)													
			200	215	230	240	255	270	285	300	310	365	420	530	645	750
Cellular glass	700	145			0.046	0.048	0.051	0.052	0.055	0.058	0.062	0.069	0.079			
Diatomaceous silica	1145 1310	345 385												0.092 0.101	0.098 0.100	0.104 0.115
Polystyrene, rigid																
Extruded (R-12)	350	56	0.023	0.023	0.022	0.023	0.023	0.025	0.026	0.027	0.029					
Extruded (R-12)	350	35	0.023	0.023	0.023	0.025	0.025	0.026	0.027	0.029						
Molded beads	350	16	0.026	0.029	0.030	0.033	0.035	0.036	0.038	0.040						
Rubber, rigid foamed	340	70						0.029	0.030	0.032	0.033					
Insulating Cement																
Mineral fiber (rock, slag or glass)																
With clay binder	1255	430									0.071	0.079	0.088	0.105	0.123	
With hydraulic setting binder	922	560									0.108	0.115	0.123	0.137		
Loose Fill																
Cellulose, wood or paper pulp	—	45							0.038	0.039	0.042					
Perlite, expanded	—	105	0.036	0.039	0.042	0.043	0.046	0.049	0.051	0.053	0.056					
Vermiculite, expanded	—	122 80			0.056 0.049	0.058 0.051	0.061 0.055	0.063 0.058	0.065 0.061	0.068 0.063	0.071 0.066					