



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E GESTÃO DE RECURSOS NATURAIS**



DISSERTAÇÃO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS

**ELABORAÇÃO DE UM MIX EM PÓ DO EXTRATO DE GERGELIM COM
ALBÚMEN SÓLIDO DE COCO VERDE PELO PROCESSO DE
LIOFILIZAÇÃO**

MYLENA OLGA PESSOA MELO

**Campina Grande - PB
2021**

MYLENA OLGA PESSOA MELO

**ELABORAÇÃO DE UM MIX EM PÓ DO EXTRATO DE GERGELIM COM
ALBÚMEN SÓLIDO DE COCO VERDE PELO PROCESSO DE
LIOFILIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais na área de concentração de Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador:

Prof. Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti-Mata

**Campina Grande – PB
2021**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E GESTÃO DE RECURSOS NATURAIS**



MYLENA OLGA PESSOA MELO

**ELABORAÇÃO DE UM MIX EM PÓ DO EXTRATO DE GERGELIM COM
ALBÚMEN SÓLIDO DE COCO VERDE PELO PROCESSO DE
LIOFILIZAÇÃO**

APROVADO EM: 26/02/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti-Mata
Orientador (UEAli/CTRN-UFCG)

Prof^a. Dr^a. Maria Elita Martins Duarte
Examinadora Externa (UEAli/CTRN-UFCG)

Dr. Manoel Tolentino Leite Filho
Examinador externo

Dr^a. Anastácia Maria Mikaella Campos Nóbrega André
Examinadora Externa

**Campina Grande – PB
2021**

M528e

Melo, Mylena Olga Pessoa.

Elaboração de um mix em pó do extrato de gergelim com albúmen sólido de coco verde pelo processo de liofilização / Mylena Olga Pessoa Melo. – Campina Grande, 2022.

114 f. :il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti-Mata".

Referências.

1. *Sesamum Indicum L.* 2. *Cocos Nucífera L.* 3. Cinética de Congelamento. Cinética de Liofilização I. Cavalcanti-Mata, Mario Eduardo Rangel Moreira II. Título.

CDU 582.916.36:633.528:54(043)



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata da segunda sessão pública do ano de 2021 de Defesa de “**Dissertação**” do atual Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais – PPGEGRN do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – CTRN da Universidade Federal de Campina Grande – UFCEG. Ao vigésimo sexto dia do mês de fevereiro de 2021, às **10:00 horas no Auditório Mario Cavalcanti Mata do Laboratório de Engenharia de Alimentos**, por meio presencial reuniu-se na forma e Termos do Art. 62 do Regulamento Geral dos Cursos e Programas de Pós-Graduação “*Stricto Sensu*” da UFCEG e do Regulamento do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais, Resolução 02/2019 do Colegiado Pleno do Conselho Superior de Ensino, Pesquisa e Extensão – CONSEPE/UFCEG, a Banca Examinadora composta pelos professores/pesquisadores Prof. Doutor **Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata**, como orientador(a); Prof.(a.) Dr.(a.) **Maria Elita Martins Duarte**, como membro externo; Pesquisadora Dr.(a.) **Anastácia Maria Mikaella Campos Nóbrega André**, como membro externo; Pesquisador Dr.(a.) **Manoel Tolentino Leite Filho**, como membro externo, a qual foi constituída pela Portaria **PPGEGRN 6/2021** da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais, juntamente com **Sr.(a.) Mylena Olga Pessoa Melo**, candidato(a) ao Grau de Mestre em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais. Abertos os trabalhos, o(a) Senhor (a) Presidente da Banca Examinadora, Prof.(a.) Doutor **Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata**, anunciou que a sessão tinha a finalidade de julgamento da apresentação e da defesa da Dissertação sob o título: “**Elaboração de um mix em pó do extrato de gergelim com albúmen sólido de coco verde pelo processo de liofilização.**” Área de Concentração: Engenharias de Recursos Naturais orientada pelo(a) Professor(a) Doutor **Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata**. O(A) presidente concedeu à palavra ao candidato para, no prazo de tempo estipulado, efetuar a apresentação de seu trabalho. Concluída a exposição do candidato, a Presidente iniciou a segunda etapa do processo de defesa passando a palavra a cada membro da Banca Examinadora para as devidas considerações, correções e arguição do candidato, ficando o título da Dissertação alterado para **Obtenção de um produto em pó composto do extrato de gergelim com albúmen sólido de coco verde pelo processo de liofilização.** . Em seguida, a Banca Examinadora solicitou a saída dos presentes para, em sessão secreta, avaliar a apresentação e defesa. Após chegar a uma decisão final, a Banca Examinadora solicitou o retorno da Assembleia e anunciou de conformidade com o que estabelece o Art. 57 do Regulamento do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais, o Conceito **APROVADO**, o qual será atribuído após o candidato, no prazo máximo de 30 (trinta) dias, efetuar as correções e modificações sugeridas e aprovadas pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar pelo Coordenador, pelo candidato e pelos membros da Banca Examinadora.

Campina Grande, 26 de fevereiro de 2021.

Assinaturas:

Coordenador do PPGEGRN Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata
Candidato(a) Mylena Olga Pessoa Melo
Presidente Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata
Examinador Manoel Tolentino Leite Filho
Examinador Anastácia Maria Mikaella Campos Nóbrega André
Examinador Maria Elita Martins Duarte
Examinador _____

DEDICATÓRIA

Aos meus pais José Fernando e Maria de Jesus, que nunca pouparam esforços para que o meu sonho se tornasse real e à minha irmã Sunara Pessoa, que sempre foi uma das minhas maiores incentivadoras.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter me mantido firme, ao ponto de superar todas as dificuldades e pela força e determinação que colocou em meu coração para lutar por alcançar o meu objetivo.

À minha família, em especial aos meus pais José Fernando e Maria de Jesus por sempre pensar no meu melhor e por me apoiar em todas as minhas decisões. A minha irmã, Sunara Pessoa, por ter sido a minha maior incentivadora a ingressar Engenharia de Alimentos e seguir a vida acadêmica. A minha avó, Terezinha, por todo seu auxílio, orações e cuidado. E a minha prima, Natália, por sempre me oferecer seu ombro amigo e torcer para que eu chegasse até aqui.

À todos os professores que já passaram pela minha vida, afinal, todos tem a sua parcela de contribuição nesta conquista. Especialmente ao meu orientador, Mário Eduardo Cavalcanti-Mata, por prestar todo suporte para que a execução desta pesquisa fosse possível mesmo diante de uma situação tão atípica.

À minha banca examinadora, Prof^a Dr^a Maria Elita, por contribuir com a minha pesquisa de forma tão carinhosa e cuidados e ao Doutores Manoel Filho e Anastácia Mikaella, que além de cederem uma parte do seu tempo para contribuir com o meu trabalho, foram verdadeiros parceiros durante toda a execução da pesquisa, me dando todo suporte necessário e sempre me fazendo acreditar que tudo daria certo.

À EMBRAPA Algodão de Campina Grande, na pessoa do professor Queiroga, o qual gentilmente me forneceu todos os grão de gergelim utilizados nesta pesquisa.

À Francisca Sousa pela amizade, pelo abrigo, companheirismo e parceria de trabalho e de vida.

À Sâmela Leal pela amizade conquistada na graduação e que perdura até hoje regada de muito apoio e incentivo mútuo.

À minha família do Laboratório de Tecnologia do Frio, que dividiram comigo medos, angústias e alegrias, os quais representam para mim uma conquista tão importante quanto o título que estou prestes a receber.

Aos meus amigos de ontem, hoje e sempre que foram conquistados nesta trajetória e que contribuíram indiretamente na execução desta pesquisa.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudo.

À todos os funcionários da UFCG que contribuíram direto ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Obrigada!

EPIGRAFE

“Que todos os nossos esforços estejam sempre focados no desafio à impossibilidade. Todas as grandes conquistas humanas vieram daquilo que parecia impossível.”
Charles Chaplin.

RESUMO

Considerando o alto potencial nutricional e funcional do extrato de gergelim (leite de gergelim) e o grande descarte de albúmen sólido de coco verde, torna-se interessante a aplicação de técnicas de conservação com o objetivo de aumentar sua vida de prateleira e criar novos produtos, os quais atendam as exigências dos consumidores que buscam por produtos com apelo funcional e neutracêutico. O presente estudo desenvolveu uma metodologia para obtenção de extrato de gergelim e a partir dele desenvolveu três formulações variando a concentração de albúmen sólido de coco verde (10, 20 e 30%). As amostras foram submetidas a cinética de congelamento e posteriormente a uma cinética de liofilização. O modelo de Fourier e o modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte se ajustaram bem aos dados de congelamento, apresentando difusividades efetivas apresentando tendência de aumento de acordo com o aumento do gradiente de temperatura entre a temperatura da amostra e a temperatura ambiente de congelamento. Na cinética de secagem por liofilização os modelos de Cavalcanti-Mata e Midilli et al. foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. O tempo de secagem aumentou conforme diminuiu a temperatura de pré-congelamento da amostra. Assim como também as propriedades termodinâmicas aumentaram com o aumento do gradiente de temperatura entre a amostra e o ambiente de congelamento, com exceção da energia livre de Gibbs que diminuiu com a diminuição da temperatura. As características físicas dos pós obtidos receberam influência tanto da temperatura de congelamento quanto da porcentagem de albúmen sólido de coco verde, de modo que a solubilidade diminuiu conforme a diminuição da temperatura e a molhabilidade reduziu com o aumento da proporção de albúmen sólido de coco verde nas formulações.

Palavras-chave: *Sesamum indicum* L., *Cocos nucifera* L., cinética de congelamento, cinética de liofilização.

ABSTRACT

Considering the high nutritional and functional potential of sesame extract (sesame milk) and the large disposal of green coconut solid albumen, it is interesting to apply conservation techniques in order to increase its shelf life and create new products, which meet the demands of consumers who are looking for products with functional and neutral ceutical appeal. The present study developed a methodology for obtaining sesame extract and from it developed three formulations varying the concentration of solid green coconut albumen (10, 20 and 30%). The samples were submitted to freezing kinetics and later to lyophilization kinetics. The Fourier model and the Cavalcanti-Mata and Duarte model I fit well to the freezing data, showing effective diffusivities showing a tendency to increase with the increase in the temperature gradient between the sample temperature and the freezing room temperature. In the freeze-drying kinetics, the models by Cavalcant-Mata and Midilli et al. were the ones that best fit the experimental data. The drying time increased as the pre-freezing temperature of the sample decreased. As well as the thermodynamic properties increased with increasing temperature gradient between the sample and the freezing environment, with the exception of Gibbs free energy which decreased with decreasing temperature. The physical characteristics of the powders obtained were influenced by both the freezing temperature and the percentage of solid green coconut albumen, so that the solubility decreased as the temperature decreased and the wettability reduced with the increase in the proportion of solid green coconut albumen in the formulations.

Keywords: *Sesamum indicum* L., *Cocos nucífera* L., freezing kinetics, lyophilization kinetics.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo geral	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Gergelim (<i>Sesamum indicum</i> L.).....	5
2.2. Coco (<i>Cocos nucífera</i> L.)	7
2.2.1. Albúmen sólido (Polpa de coco verde).....	9
2.3. Liofilização.....	10
2.3.1. Congelamento	12
2.3.2. Secagem primária	12
2.3.3. Secagem secundária.....	13
2.3.4. Cinética de secagem e modelagem matemática.....	14
3. MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1. Seleção e processamento da matéria prima.....	17
3.1.1. Extrato de gergelim (“leite” de gergelim).....	17
3.1.2. Albúmen sólido (Polpa de coco verde).....	18
3.3. Cinética de congelamento	18
3.3.1. Modelo de Fourier	19
3.3.2. Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte	20
3.4. Experimentos da liofilização	21
3.5. Cinética de liofilização.....	22
3.6. Caracterização física	28
3.6.1. Ângulo de repouso	28
3.6.2. Higroscopicidade	28
3.6.3. Molhabilidade	28

3.6.4. Solubilidade	29
3.6.5. Massa específica aparente	29
3.6.6. Densidade compactada	29
3.7. Análise estatística dos dados	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. Cinética de congelamento	34
4.2. Cinética de liofilização.....	52
4.3. Análises físicas.....	102
5. CONCLUSÃO.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variedades de gergelim: preto (a) e branco (b).	6
Figura 2: Fruto do coco. Fonte: Autora, 2020.	8
Figura 3: Etapas do processo de liofilização. Fonte: Barbosa-Cánovas et al. 2000.....	12
Figura 4: Etapas do processo para obtenção de um pó a partir do extrato de gergelim e albúmen sólido (polpa de coco verde). Fonte: Autora, 2020.	16
Figura 5: Equipamento em escala laboratorial para obtenção de extrato soja. Fonte: Ferreira (2011).	17
Figura 6: Fluxograma de realização da liofilização	22
Figura 7: Dados da cinética de congelamento da amostra controle FC1 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.	34
Figura 8: Dados da cinética de congelamento da amostra controle FC2 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.	35
Figura 9: Dados da cinética de congelamento da formulação F1 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.....	35
Figura 10: Dados da cinética de congelamento da formulação F2 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.....	36
Figura 11: Dados da cinética de congelamento da formulação F3 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.....	36
Figura 12: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de para a temperatura de -20.....	38
Figura 13: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -20.	38
Figura 14: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de Fourier para a temperatura de -60.	41
Figura 15: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -60.	42

Figura 16: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de Fourier para a temperatura de -100.	45
Figura 17: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -100.	45
Figura 18: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de Fourier para a temperatura de -140.	48
Figura 19: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -140.	49
Figura 20: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	52
Figura 21: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	53
Figura 22: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	54
Figura 23: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	55
Figura 24: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	56
Figura 25: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.	62
Figura 26: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.	63

Figura 27: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.	64
Figura 28: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al.	65
Figura 29: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.	68
Figura 30: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.	69
Figura 31: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.	70
Figura 32: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al.	71
Figura 33: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.	73
Figura 34: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.	74
Figura 35: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.	75
Figura 36: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al.	76
Figura 37: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.	78

Figura 38: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.....	79
Figura 39: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.	80
Figura 40: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al..	81
Figura 41: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.....	83
Figura 42: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.....	84
Figura 43: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.....	85
Figura 44: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al.....	86
Figura 45: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificados.....	88
Figura 46: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva do albúmen sólido de coco verde (FC2) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificados.....	89
Figura 47: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificado	90

Figura 48: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificado.	91
Figura 49: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificado.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos grãos de gergelim.....	6
Tabela 2: Composição nutricional da água de coco verde e polpa do coco maduro, por 100 gramas de parte comestível.....	9
Tabela 3: Composição nutricional da polpa de coco verde.....	10
Tabela 4: Experimentos de liofilização.....	21
Tabela 5: Modelos matemáticos empregados na cinética de liofilização do extrato de gergelim com albúmen sólido.....	25
Tabela 6: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -20 °C.	40
Tabela 7: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -60 °C.	44
Tabela 8: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -100 °C.	47
Tabela 9: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -140 °C.	51
Tabela 10: Parâmetros da cinética de liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).	57
Tabela 11: Parâmetros da cinética de liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140).....	58
Tabela 12: Parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140).	59

Tabela 13: Parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).....	60
Tabela 14: Parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).....	61
Tabela 15: Parâmetros calculados a partir da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e - 140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al.	66
Tabela 16: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e - 140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al.	72
Tabela 17: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e - 140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al.	77
Tabela 18: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e - 140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al.	82
Tabela 19: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e - 140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al.	87
Tabela 20: Valores da energia de ativação de todas as formulações para os diferentes modelos matemáticos nas temperaturas de -20, -60, -100, -140 °C.	93
Tabela 21: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para extrato ou “leite” de gergelim (FC1) sob diferentes condições de temperatura.	95

Tabela 22: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para o albúmen sólido de coco verde (FC2) sob diferentes condições de temperatura.	97
Tabela 23: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para a formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) sob diferentes condições de temperatura.	98
Tabela 24: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para a formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) sob diferentes condições de temperatura.	99
Tabela 25: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para a formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) sob diferentes condições de temperatura.	101
Tabela 26: Valores médios dos parâmetros físicos dos pós obtidos a partir da secagem por liofilização do extrato de gergelim (FC1), do albúmen sólido de coco (FC2) e das formulações F1, F2 e F3.	102

1. INTRODUÇÃO

A agricultura tem sido um dos pilares da economia brasileira, desde a colonização portuguesa até os dias atuais, políticas públicas, investimentos públicos e privados e novas tecnologias permitiram a expansão de áreas agrícolas, da produção e da produtividade, que tornou possível ao Brasil, não apenas melhorar o abastecimento para a população e desenvolvimento do agronegócio, mas se firmar como um dos grandes exportadores de produtos agrícolas do mundo (ALBUQUERQUE, 2020).

Devido à grande produção registrada no ano de 2014, o país ocupou o 5º lugar no ranking mundial da produção de oleaginosas com 17,1 milhões de toneladas e para a produção de frutas tropicais, esse volume foi de 823,2 mil toneladas, ocupando o 7º lugar, sendo Índia e China os maiores produtores mundiais de frutas (FAO, 2017).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde e FAO, recomenda-se como alvo a ingestão populacional, de no mínimo 400 gramas diárias de frutas e vegetais para prevenir doenças crônicas, como doenças cardíacas, câncer, diabetes ou obesidade (OMS, 2019). Diante desta necessidade e em consequência do ritmo acelerado da população, seja por motivos profissionais ou pelas próprias transformações de hábitos da sociedade contemporânea, tem ocorrido uma busca por produtos prontos e/ou semiprontos, instantâneos e desidratados, porém saudáveis, com propriedades funcionais (MÜLLER, 2016).

Conforme descrito pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária na resolução nº 18, de 30 de abril de 1999, propriedade funcional é aquela relativa ao papel metabólico ou fisiológico que o nutriente ou não nutriente tem no crescimento, no desenvolvimento, na manutenção e em outras funções normais do organismo humano (BRASIL, 1999). Este mesmo órgão descreve como alegação de propriedade de saúde aquela que afirma, sugere ou implica a existência de relação entre o alimento ou ingrediente e a doença ou condição relacionada à saúde.

Um alimento pode ser considerado funcional se, além de suas funções básicas nutricionais, afetar positivamente uma ou mais funções fisiológicas do organismo, favorecendo a saúde, melhorando a qualidade de vida e auxiliando na redução de riscos de enfermidades (SILVA et al., 2016). Contudo, dificilmente um alimento só, tem o potencial de suprir as necessidades humanas diárias, razão pela qual nos nutrimos com diferentes alimentos.

Sob o aspecto nutricional cada vez mais o desenvolvimento de novos produtos busca empregar a terminologia de produtos nutracêuticos que em síntese se propõe desenvolver produtos que possam ao mesmo tempo em que nutre, funcionar também, como um produto com características farmacêuticas, ou seja, que favoreçam as características imunológicas do ser humano e ou animal.

Dentre as oleaginosas o grão de gergelim contém índices elevados de óleo (46%-50%) com 83%-90% de ácidos graxos saturados, 20% de proteínas e vários nutrientes com percentuais inferiores, como as vitaminas e minerais, além de grande quantidade de lignanas (compostos de metilenedioxifenil), tais como extratos vegetais, sesamol, sesamolín e tocoferóis. Os componentes funcionais juntos aumentam a resistência contra a deterioração oxidativa e fornecem valores nutracêuticos. No entanto, os grãos de gergelim possuem elevadas quantidades de componentes nutricionais, muito utilizados em tratamentos na área da saúde, com efeitos anti-hipertensivos, anticancerígenos, anti-inflamatórios e antioxidantes (CRUZ et al., 2019). Da extração do óleo de gergelim existem resíduos dos quais pode se extrair o extrato aquoso de gergelim ou leite de gergelim.

Outro produto que tem grande destaque no Brasil é o coco, sendo nosso País um dos maiores produtores mundiais desse produto. Nas indústrias de água de coco envasada, geralmente são descartadas as cascas que possuem aderidas a elas, o albúmen sólido (polpa do coco verde). Segundo Teixeira (2018) o albúmen sólido do coco verde com idade de 8,5 meses corresponde a cerca de 3,3% do peso do fruto, o que significa que se a quantidade de coco destinada para extração da água atingir 23 milhões de toneladas, a quantidade de polpa de coco verde descartada pela indústria pode alcançar cerca de 80.000 toneladas anuais. O mesmo autor ainda menciona que esse coproduto ainda é pouco estudado, tanto com relação à sua composição nutricional quanto às possibilidades de seu uso.

Considerando o alto potencial nutricional e funcional do extrato de gergelim (leite de gergelim) e o grande descarte de albúmen sólido de coco, torna-se necessário que sejam aplicadas técnicas de conservação com o objetivo de aumentar sua vida de prateleira para a criação de novos produtos, provenientes de resíduos desses sistemas agroindustriais. Para que esse novo produto tenha um tempo de prateleira significativo e a conservação de suas propriedades nutracêuticas seja obtida, também é necessário a utilização de processos que propiciem que essas características sejam alcançadas. Um desses processos é a secagem por liofilização, que pode ser dividido em três etapas:

congelamento do produto, secagem primária por sublimação e secagem secundária. Este processo por sua vez é aplicado pelas indústrias farmacêutica, biotecnológica e alimentícia e, como o produto final tem um baixo teor de água e a sua retirada é feita a baixas temperaturas envolvidas no processo, o encolhimento e a migração de sólidos solúveis no interior do material são minimizados, sendo que a estrutura porosa do material seco facilita posteriormente a rápida reidratação, a retenção de compostos aromáticos voláteis é favorecida e as reações de degradação minimizadas (CÓRTEZ et al., 2015; OLIVEIRA, 2016).

Diante deste contexto, constata-se a necessidade do estudo de tecnologias aplicadas no desenvolvimento de novos produtos a partir do extrato de gergelim (leite de gergelim) e do albúmen de coco verde, abordando a transferência de calor nos processos de congelamento bem como a transferência de calor e massa simultânea na secagem por liofilização dos mix desses produtos. Assim, considerando a escassez de informações sobre o comportamento das variáveis dos processos sobre os parâmetros físicos, químicos e físico-químicos, propõe-se os objetivos desta pesquisa.

1.1. Objetivo geral

Obter um produto em pó, por meio da secagem por liofilização do mix de extrato de gergelim e albúmen sólido de coco verde (polpa de coco verde). Avaliando o produto final quanto aos aspectos físicos, químicos e físico-químicos em função das variáveis do processo, concentração da polpa e temperatura de congelamento.

1.2. Objetivos específicos

- Obter o extrato de gergelim;
- Realizar a cinética de congelamento às temperaturas -20, -60, -100 e -140°C do extrato de gergelim (leite de gergelim), da polpa de coco verde e dos mix com diferentes proporções de extrato de gergelim, estudando-se os diferentes modelos matemáticos que representam o processo fenomenológico;
- Realizar a cinética de liofilização do extrato de gergelim (leite de gergelim), da polpa de coco verde e dos mix com diferentes proporções de extrato de gergelim, estudando-se os diferentes modelos matemáticos que representam o processo;

- Determinar e avaliar as propriedades termodinâmicas, entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs.
- Realizar a caracterização física dos pós quanto ao ângulo de repouso, higroscopicidade, molhabilidade, solubilidade, densidade aparente e compactada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gergelim (*Sesamum indicum* L.)

Considerada mundialmente como uma das mais antigas e importantes culturas oleaginosas, o gergelim (*Sesamum indicum*) é cultivado prioritariamente há séculos na Ásia e África, especialmente no Sudão, Etiópia e Nigéria. É uma planta dicotiledônea, herbácea e pertencente à família *Pedaliaceae*. No Brasil sua cultura foi introduzida no século XVI, na região Nordeste pelos portugueses. As áreas do semiárido Nordestino brasileiro destacam-se como possuidoras de condições edafoclimáticas favoráveis ao cultivo do gergelim de forma ecológica, tendo em vista que o grão apresenta um bom cultivo em regiões de alta temperatura, iluminação solar abundante e baixa altitude, sendo em geral, resistente à seca. A importância econômica do cultivo do gergelim passou a ser identificada a partir da década de 90, quando descobriram novas formas de aproveitamento do grão e a possibilidade de criar subprodutos (AMOO et al., 2017; GHARBY et al., 2017; MAJDALAWIEH et al., 2017; QUEIROGA et al., 2017).

Segundo Oyinloye et al. (2016), o valor nutricional do gergelim é bastante significativo para os seres humanos, por conter uma considerável quantidade de óleos comestíveis e proteínas. Vários estudos investigaram as propriedades terapêuticas do *Sesamum indicum* L., comprovando sua existência *in vitro* e *in vivo*, devido à presença de compostos bioativos que possuem efeitos hepatoprotetor, hipoglicemiante, anti-hipertensivo, anti-estrogênico e anti-câncer. Também tem sido atestado que o gergelim pode ser usado no tratamento da doença de Parkinson.

Os grãos são o principal produto do gergelim, possuem coloração variando do branco ao preto, tamanho pequeno (2 a 4 mm de comprimento) e forma achatada, sendo que, em média, a massa dos grãos pode variar entre 2,5-3,6 g. As variedades produtoras de grãos de cor branca e/ou creme (Figura 1) possuem maiores valores comerciais, ao passo que os pretos se caracterizam por serem de demanda restrita, mas em ascensão no mercado externo. A qualidade dos grãos de gergelim depende de fatores ecológicos como clima, tipo de solo, cultivares e maturidade das plantas (MOHAMMED et al., 2018; CLARA, 2019).

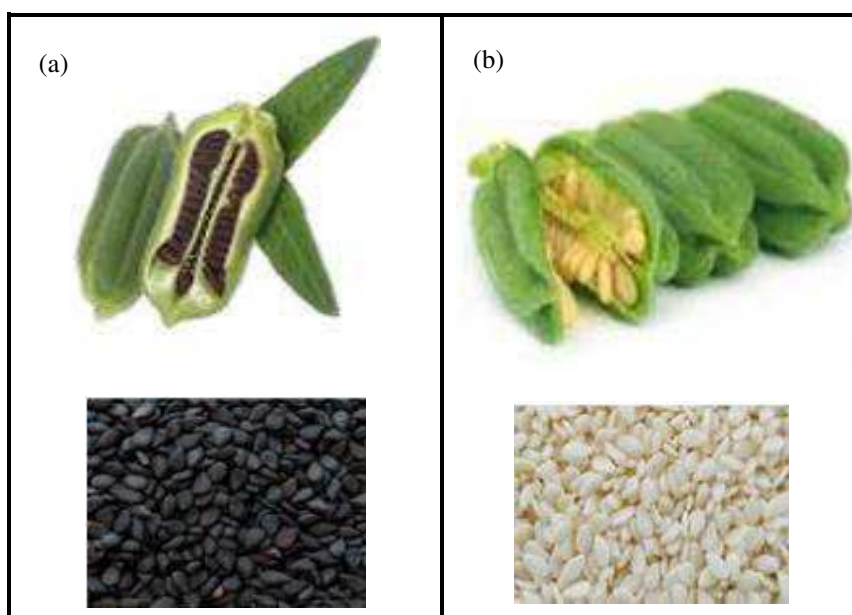


Figura 1: Variedades de gergelim: preto (a) e branco (b).
Fonte: Adaptado de Arriel et al. (2006).

De acordo com Gharby et al. (2017), o gergelim é fonte de nutrientes como lipídios, proteínas de alto valor biológico e fibras, conforme a Tabela 1, além de vitaminas, principalmente do complexo B e minerais como cálcio, fósforo, magnésio, potássio e sódio.

Tabela 1: Composição química dos grãos de gergelim

Composição (%)	Gharby et al. (2017)	Puig e Haros (2011)	El Khier et al. (2008)	Shyu e Hwang (2002)
Teor de água	3,7	na	3,7	5,6
Lipídios	47,4	33,9	47,2	49,9
Proteínas	34,4	20,2	37,2	19,6
Cinzas	9,0	2,3	8,8	5,8
Carboidratos	1,8	na	1,6	na
Fibras totais	na	43,1	na	na

Fonte: Clara (2019). na = não avaliado.

Os grãos de gergelim possuem também flavonoides, compostos polares, semipolares e apolares. De modo que as diferenças de polaridade podem ocasionar diferentes potenciais antioxidantes. Os compostos fenólicos existentes nos extratos dos grãos de gergelim preto são essenciais para as atividades antioxidantes analisadas pelos métodos ABTS e FRAP (RUSLAN et al. 2018). Outros estudos certificam que o extrato

dos grãos de gergelim possui atividade anti-reumatóide análogo ao diclofenaco e metotrexato, de modo que pode vir a ser utilizado como uma alternativa no tratamento de artrite reumatoide (RUCKMANI et al., 2018).

Grande parte da produção é consumida *in natura* ou utilizada na preparação de doces, balas, pães, bolachas, bolos, margarinas e outros produtos alimentícios. Contudo, os grãos podem ser utilizados industrialmente na fabricação de sabão, perfumes, cosméticos, tintas e inseticidas (YOSHIDA; TAKAGI, 2015).

Ao serem consumidos *in natura*, apresentam um sabor amargo devido a presença do ácido oxálico, o qual tem sua maior concentração na casca dos grãos, este ácido além de influenciar no sabor pode reduzir o índice de utilização do cálcio dos alimentos, assim, torna-se necessário o processo de descascamento ou despeliculação, que provoca a redução do ácido oxálico de 3% para 0,25% nos grãos de gergelim, potencializando a digestibilidade da proteína sem interferir nos atributos naturais e nutricionais (QUEIROGA et al., 2017).

2.2. Coco (*Cocos nucifera* L.)

A palmeira de coco (*Cocos nucifera* L.) é distribuída abundantemente em ambientes tropicais e subtropicais, sendo uma planta importante para a economia de países situados em torno dessas regiões (OCHOA-VELASCO et al., 2018). Segundo o IBGE (2015) o Brasil tem mais de 266 mil hectares de terras cultivadas com coco. Mais de 80% dessa área estão concentrados na região Nordeste, explicando o aumento no consumo de coco verde fresco e industrializado e na produção de resíduos e coprodutos nesta região (NETO et al., 2016).

O fruto é botanicamente classificado como uma drupa fibrosa, variando a sua forma de alongada para quase esférica. O fruto é dividido em diferentes partes como é ilustrado na Figura 2 e descrito a seguir:

- Epicarpo é a camada fina e lisa que reveste o fruto externamente;
- Mesocarpo é a camada seguinte, mais grossa e fibrosa e reaproveitada como matéria-prima na indústria;
- Endocarpo consiste na camada lenhosa que envolve a semente, torna-se mais dura com o amadurecimento e tem uso doméstico ou industrial;
- Albúmen sólida (carne ou polpa), encontra-se aderida ao endocarpo formado nos frutos com idade entre 5 e 6 meses. Este apresenta inicialmente consistência gelatinosa e translúcida e, durante a maturação, sua textura se torna mais rígida;

- Albúmen líquida (água), corresponde a aproximadamente 20 a 25% do peso total do fruto e apresenta aparência opalescente e sabor adocicado e levemente acidificado. Este começa a se formar a partir do segundo mês após a abertura da inflorescência, e alcança seu volume máximo entre 6 e 8 meses de idade, período este recomendado para colheita se for direcionado para o seu consumo (SOARES et al., 2017).

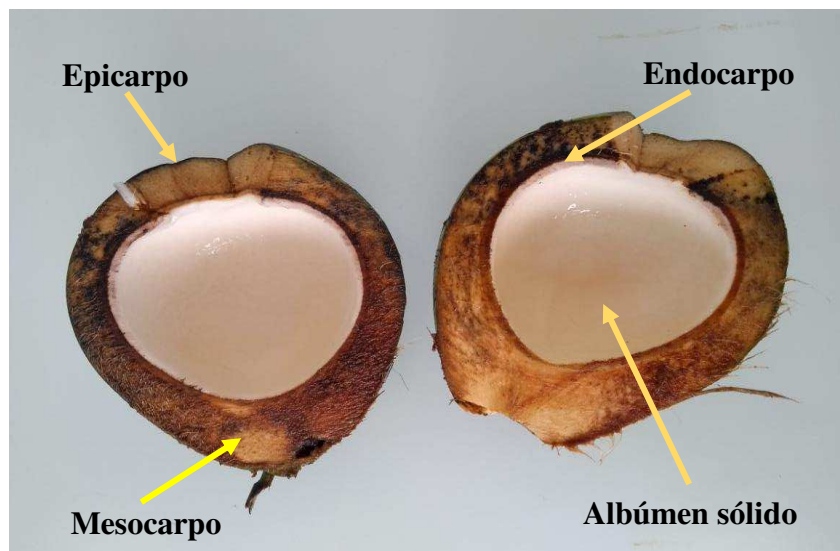


Figura 2: Fruto do coco. Fonte: Autora (2020).

A composição nutricional do coco sofre influência da composição do solo, irrigação e condições climáticas, variando também com o seu estágio de maturação (AROUCHA et al., 2014). A Tabela 2 expõe a composição nutricional do albúmen líquido de coco verde (água de coco) e do albúmen sólido do coco maduro (TACO, 2011).

A água de coco possui elevada aceitação sensorial e é considerada como um excelente repositor energético e eletrolítico natural, por apresentar em sua composição carboidrato, sódio, potássio e cloreto, além de apresentar baixa quantidade de calorias e gordura quando comparada a outras bebidas comerciais (CHAGAS et al., 2017). A polpa do coco maduro é utilizada e comercializada em variadas formas na alimentação humana como no consumo de polpa, óleo, leite de coco, fibra, farinha e em produtos destinados a produção de ração animal, sínteses industriais, sabões, detergentes e cosméticos (ALMEIDA et al., 2006).

Tabela 2: Composição nutricional da água de coco verde e polpa do coco maduro, por 100 gramas de parte comestível.

Componentes	Água de coco verde	Polpa de coco maduro
Teor de água (g)	94,3	47,0
Energia (kcal)	22,0	406,0
Proteínas (g)	0,0	3,7
Lipídios totais (g)	0,0	42,0
Carboidratos (g)	5,3	10,4
Fibras dietéticas totais (g)	0,1	5,4
Cinzas (g)	0,5	1,0
Cálcio (mg)	19,0	6,0
Magnésio (mg)	5,0	51,0
Manganês (mg)	0,25	1,0
Fósforo (mg)	4,0	118,0
Sódio (mg)	2,0	15,0
Potássio (mg)	162,0	354,0
Vitamina C (mg)	2,4	2,5

Fonte: TACO (2011).

2.2.1. Albúmen sólido (Polpa de coco verde)

O albúmen sólido é formado entre o quinto e sexto mês após a inflorescência, ao mesmo tempo que o albúmen líquido (água de coco) passa a diminuir. Sua formação dá-se a partir da extremidade oposta ao pedúnculo, estendendo-se por toda a cavidade do fruto. Apresenta sabor agradável, adocicado e textura gelatinosa e translúcida. Durante o processamento da água de coco, esse albúmen, aqui denominado polpa, é descartado juntamente com a casca, gerando uma elevada quantidade de resíduo agroindustrial e tornando-se um prejuízo tanto econômico quanto ambiental (ARAGÃO, 2002).

O manejo incorreto dos resíduos sólidos oriundos do consumo e processamento desse fruto provoca diversos danos ao meio ambiente. Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), 125 cascas de cocos descartadas são capazes de ocupar 1 m³ em aterros e lixões devido à dureza do material descartado e sua volumetria, que representa 85% do seu peso bruto. Estima-se que sejam descartados 7 milhões de toneladas de coco ao ano, sendo 70% de todo o lixo gerado nas praias brasileiras; essas cascas contribuem para a diminuição do tempo de vida útil dos aterros

e lixões e levam cerca de 12 anos para se decomporem. Esse resíduo é formado pela parte espessa e fibrosa do fruto (mesocarpo), pela epiderme (epicarpo), pelo endocarpo, que no fruto verde ainda não é tão rígido como no coco maduro (coco marrom) e também pelo albúmen sólido, na maioria dos casos (MATTOS et al., 2014).

Poucos trabalhos abordam as propriedades da polpa do coco verde, mas mesmo sendo considerado como material de descarte, apresenta composição nutricional e tecnológica adequadas para a aplicação na produção de alimentos, conforme ressalta Teixeira (2018) na Tabela 3. Sendo assim, sua utilização é uma alternativa para reduzir a geração de resíduos no processo de fabricação da água de coco e evitar o desperdício deste coproduto. Ainda que no estágio de maturação adequado para a coleta da água de coco a polpa represente uma baixa porcentagem da massa total do fruto, a elevada quantidade de resíduo gerado possibilita a aplicação no desenvolvimento de produtos alimentícios, como doces, sorvetes, iogurtes e bebidas (LAVOYER et al., 2013).

Tabela 3: Composição nutricional da polpa de coco verde.

Parâmetro	Polpa de coco verde
Teor de água (g.100g ⁻¹)	89,74 ± 0,01
Proteínas (g.100g ⁻¹)	1,32 ± 0,00
Lipídios (g.100g ⁻¹)	2,46 ± 0,01
Cinzas (g.100g ⁻¹)	0,85 ± 0,00
Fibra Alimentar (g.100g ⁻¹)	ND **
Carboidratos (g.100g ⁻¹) *	5,63 ± 0,00
Valor calórico (kcal.100g ⁻¹)	49,94

*Calculado por diferença. **Resultado abaixo do limite de detecção. Dados referentes a média da triplicata ± desvio padrão. Fonte: TEXEIRA (2018).

Alguns autores estudaram possíveis aplicações do albúmen sólido do coco verde como ingrediente na obtenção de novos produtos, como, por exemplo, sorvetes, no qual o coproduto apresentou propriedade emulsificante e estabilizante, substituindo a gordura e o leite, na elaboração de pães, bolos, produtos do tipo *snack* e em bebidas de frutas (IGUTTI et al., 2011; PIETRO et al., 2011; SANTANA et al., 2011).

2.3.Liofilização

A liofilização consiste na secagem de um produto previamente congelado, onde o processo de remoção de água se dá pela sublimação do gelo contido no alimento, ou seja,

o produto passa da fase sólida direto para fase vapor. Para isto, faz-se necessário que a zona da temperatura de sublimação seja abaixo do ponto triplo, sendo o ponto triplo da água correspondente a 639,95 Pa e 273,15 K (0° C). Durante o processo é necessário que a água ou a solução aquosa esteja na fase sólida; a maioria dos liofilizadores trabalham com -10 ° C ou a uma pressão absoluta de aproximadamente 266,65 Pa. Este método de secagem tem como objetivo preservar a qualidade do produto, modificações físico-químicas são inibidas, minimizando a perda de constituintes voláteis resultantes desse processo, tendo como resultado um pó que permite fácil reidratação quando adiciona-se água, pois por utilizar baixas temperaturas ocorre uma rápida transição de material hidratado para desidratado, o que faz com que minimize as várias reações de degradação que ocorrem durante a secagem como por exemplo a reação de Maillard, desnaturação de proteínas e reações enzimáticas (KUMAR, 2010; OIKONOMOPOULOU et al., 2011).

Outra vantagem do processo de liofilização é o aumento da estabilidade do produto durante a estocagem, o qual pode ser armazenado e transportado à temperatura ambiente. Além de que, por não haver água no meio, a atividade enzimática é inativada e as reações químicas oxidativas ou não-oxidativas ocorrem em pequena quantidade, trazendo um resultado satisfatório para o produto final (MALIK et al., 2018).

Quando o processo de liofilização ocorre de maneira adequada, o produto final pode ser armazenado por um período praticamente ilimitado de tempo, mantendo suas propriedades físico-químicas, biológicas e sensoriais, além de ser possível realizar a sua reconstituição. Uma desvantagem deste processo é a sua longa duração (1 a 3 dias), que acontece devido à baixa transferência de calor interna dentro do produto e baixa pressão de operação durante o processo. Outra desvantagem é o alto custo para realização, mas que pode ser compensado pela não necessidade de manuseio e estocagem do produto em local refrigerado e também pelo valor agregado que o produto adquire e a maior qualidade sensorial (TERRONI et al., 2011).

Marques (2008) e Orrego Alzate (2008) afirmam que a tecnologia da liofilização consiste em três principais operações: congelamento, secagem primária e secagem secundária. As três fases do processo de liofilização são apresentadas na Figura 3.

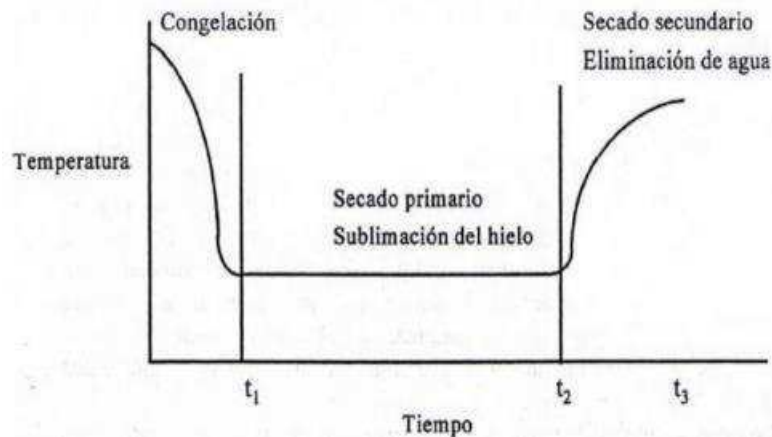


Figura 3: Etapas do processo de liofilização. Fonte: Barbosa-Cánovas et al. (2000).

2.3.1. Congelamento

A etapa do congelamento faz-se tão importante quanto a etapa de secagem, e se for executada de forma inadequada terá influência significativa no desempenho final da liofilização. Pois o congelamento influencia diretamente na forma, distribuição e tamanho dos poros, formados pela sublimação da água ou a substância aquosa congelada durante a secagem primária. Os cristais de gelo formados durante o estágio de congelamento, influenciam também na consistência, cor e retenção de aroma do produto final (MALIK et al., 2018).

O congelamento rápido é resultado de uma queda brusca de pressão ou temperatura, conseqüentemente ocorre um tipo de choque e então pequenos cristais de gelo são formados e distribuídos uniformemente sem afetar a estrutura das células, nessas condições a taxa de transferência de massa do vapor d'água para a camada seca será maior. Este tipo de congelamento facilita o processo tecnológico e intensifica a desidratação, ocasionando a diminuição do tempo de secagem do produto (BOSS et al., 2004; MALIK et al., 2018).

2.3.2. Secagem primária

Neste estágio, a água congelada é removida por sublimação e conforme o gelo sublima, formam-se poros no interior do produto que está sendo seco. Durante este estágio alguma umidade na camada de secagem pode dessover. O processo de dessoção na camada de secagem pode afetar a quantidade de calor que chega na interface da sublimação, e, isto pode afetar a velocidade da sublimação na interface. O vapor d'água

produzido pela sublimação da água congelada e pela dessorção da umidade na camada de secagem durante o estágio primário (maior quantidade de remoção de água durante este estágio é através da sublimação da água congelada), é transportado por difusão e fluxo convectivo através dos poros da estrutura de poros da camada de secagem. Este vapor d'água é dirigido para a câmara de secagem do liofilizador. O objetivo na secagem primária é achar condições de operação para a liofilização minimizando a duração deste estágio pela maximização da velocidade de remoção de vapor d'água na interface. Isto deve ser realizado sem que aconteça o derretimento da camada congelada (BOSS et al., 2004).

Ao final da secagem primária, o teor de água residual no produto deve ser em torno de 10% a 15%. Os fatores críticos durante a secagem primária são as temperaturas do produto nas camadas seca e congelada, a quantidade de água na camada seca, a velocidade e temperatura da interface e a sua duração (CHAKRABORTY et al., 2006).

2.3.3. Secagem secundária

O estágio de secagem secundária se refere à remoção da água sublimada do produto, sendo a taxa de remoção de vapor sublimado uma parte importante do processo de liofilização. Consiste na retirada de água que está ligada à estrutura do material. Quando não existe mais água na forma de gelo, ao final da secagem secundária este teor de água chega a níveis abaixo de 3%. Essa fase ocorre com velocidade menor que a sublimação, já que o teor de água é menor quando comparada à água livre do produto (10% a 35% do total de água do material). O objetivo deste estágio é encontrar as condições de operação que minimizam a duração deste estágio sem perder em termos de estabilidade de estrutura e estabilidade química do produto, proporcionando uma concentração de água desejável na qual não se tenha problemas com o armazenamento (ORREGO ALZATE, 2008; MALIK et al., 2018).

A matéria-prima, o equipamento de liofilização e os procedimentos operacionais, são agentes influenciadores na qualidade do produto final. Há uma vasta variedade de alimentos que podem ser submetidos a liofilização, pode-se citar como exemplos:

- Carnes: bovina, suína e aves;
- Grãos: milho, ervilha, feijão;
- Hortaliças: espinafre, brócolis, batata, cenoura, aspargos, couve-flor;
- Frutas: morango, maçã, banana, amora, tomate, pêssego, além de polpas e sucos de frutas;

- Condimentos: ervas aromáticas, cebola;
- Derivados do leite: queijo, iogurte;
- Alimentos de conveniência: refeições prontas, alimentos infantis, rações militares, extratos solúveis (METTA et al., 2012).

2.3.4. Cinética de secagem e modelagem matemática

Considerando a escassez de informações sobre o comportamento cinético durante a liofilização, o estudo desse processo ganha importância, sendo fundamental para prever as equações de taxa de secagem utilizadas na modelagem dos fenômenos de transferência na liofilização. A partir de tais estudos, observa-se dois ou mais períodos distintos de secagem. Inicialmente, materiais com elevada umidade apresentam um período durante o qual a secagem ocorre à taxa constante. Durante essa etapa a taxa de secagem é controlada pela difusão de vapor de água através da interface ar-superfície de camada seca. Em seguida, são observados um ou mais períodos em que a taxa de secagem é decrescente, quando a migração interna de umidade controla o processo de secagem. Os períodos sob taxa constante e decrescente são separados por um teor de umidade do sólido conhecido por umidade crítica (MARQUES, 2008).

Segundo Borgognoni (2009), vem sendo analisada há muitos anos a utilização de modelos matemáticos que demonstram o comportamento do produto durante o processo de liofilização, de modo que a utilização desses modelos é considerada como positiva, pois estes podem contribuir na redução do número de experimentos pilotos, determinar os valores de variáveis que não podem ser medidas experimentalmente e que são importantes para se obter altas taxas de secagem e a estabilidade do produto seco, auxiliar no estudo de escala industrial de processos de liofilização, avaliar e comparar, para um determinado produto, a performance de diferentes designs de liofilizadores e ainda ser utilizados em simulações de computador para investigar o impacto dos desvios das variáveis de processo como a temperatura de placa e pressão da câmara, podendo comparar os dados simulados com os dados obtidos experimentalmente e validar o processo.

Em 1971, King propôs um modelo supondo que a interface de sublimação encolhe uniformemente, denominou-o de URIF (Uniformly Retreating Ice Front), o qual baseia-se na possibilidade de chegar a uma solução analítica considerando que todo calor da amostra penetra através da superfície seca e todo vapor é liberado também por ela, considera também que a temperatura na frente congelada e na superfície se mantém

constantes durante todo processo de sublimação, assim como a pressão de vapor em cada ponto da amostra e que todo calor que entra na amostra é utilizado para sublimar o gelo. Porém, estas condições não necessariamente condizem com o que ocorre em um processo real pois a temperatura da amostra e as propriedades de transporte oscilam com o tempo.

De acordo com Pérez Castillo (2010) os modelos que representam o fenômeno de água dentro das partículas estão comumente baseados em mecanismos difusionais. São habitualmente usados para representar processos onde a água líquida se difunde através dos poros do material e, em seguida, passa para o estado gasoso, o que é considerado como um processo de secagem convencional. Contudo, também tem sido utilizado na liofilização.

O coeficiente de difusão é eficaz para descrever o movimento da água e a Lei de Fick tem sido utilizada para descrever matematicamente a taxa de secagem decrescente em partículas sólidas. Vale salientar que, em geral, durante a secagem de alimentos não há um período de taxa de secagem constante, ou quando há, este é insignificante, portanto, dependendo do caso, poderá descrever o processo de secagem completa (PÉREZ CASTILLO, 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Tecnologia do Frio, e no Laboratório de Engenharia de Alimentos (LEA), pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos (UAEAli), respectivamente, localizados na Universidade Federal de Campina Grande, Campus Campina Grande, PB.

Nesta pesquisa foram utilizados grãos de gergelim da cultivar BRS Seda, fornecidas pela EMBRAPA - Algodão, situada em Campina Grande – PB e polpa de coco verde, fornecida por um comerciante de água de coco do mesmo município. As etapas referentes ao processo de obtenção do pó estão expostas no fluxograma da Figura 4:

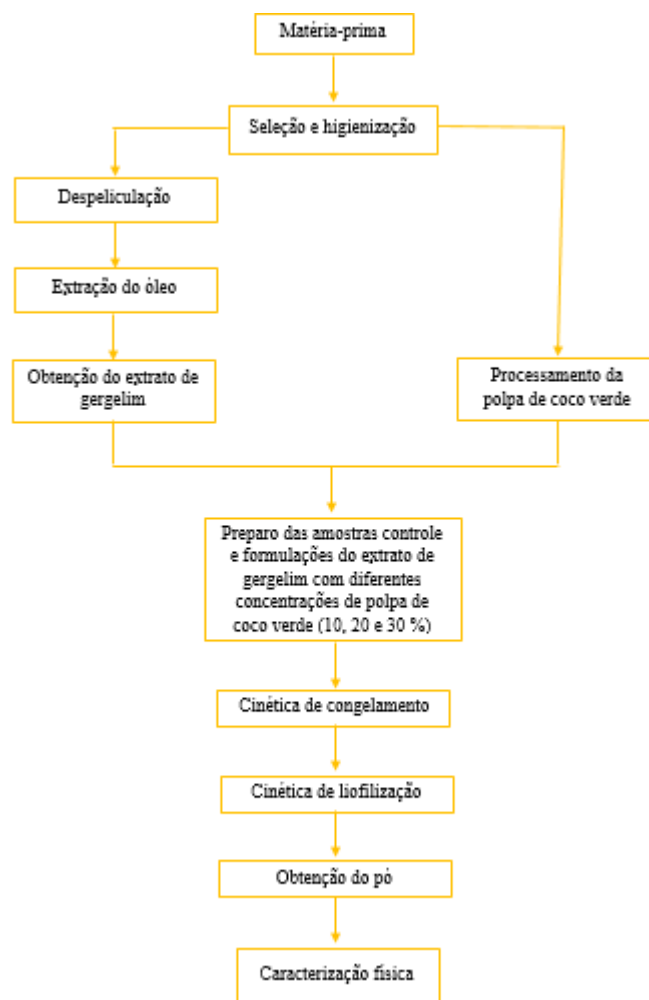


Figura 4: Etapas do processo para obtenção de um pó a partir do extrato de gergelim e albúmen sólido (polpa de coco verde). Fonte: Autora, 2020.

3.1. Seleção e processamento da matéria prima

3.1.1. Extrato de gergelim (“leite” de gergelim)

Inicialmente os grãos de gergelim foram submetidos a uma seleção preliminar, objetivando eliminar os grãos que apresentaram imperfeições e sujidades. Posteriormente, foram encaminhados para a etapa de despeliculação, a qual foi realizada de forma mecânica, conforme a metodologia de Mazzani (1999), considerada por Queiroga et al. (2007) como a mais recomendada. A prática consiste em umedecer 20 cm³ de grãos por apenas 6 minutos e em seguida colocá-los em um misturador Hobert ou Planetário e agitá-los por 5 minutos, numa velocidade de 220 rpm. Uma vez completada esta operação de despeliculação, os grãos foram separados das cascas por flutuação e por peneiramento.

Após a despeliculação, os grãos foram prensados em prensa hidráulica manual, com o intuito de retirar parte do óleo presente em sua estrutura e encaminhados para a fase de extração, feita mecanicamente em um equipamento desenvolvido por Ferreira (2011) para obtenção de extrato de soja, que por sua vez, também possibilita a obtenção de extratos a partir de outros grãos.

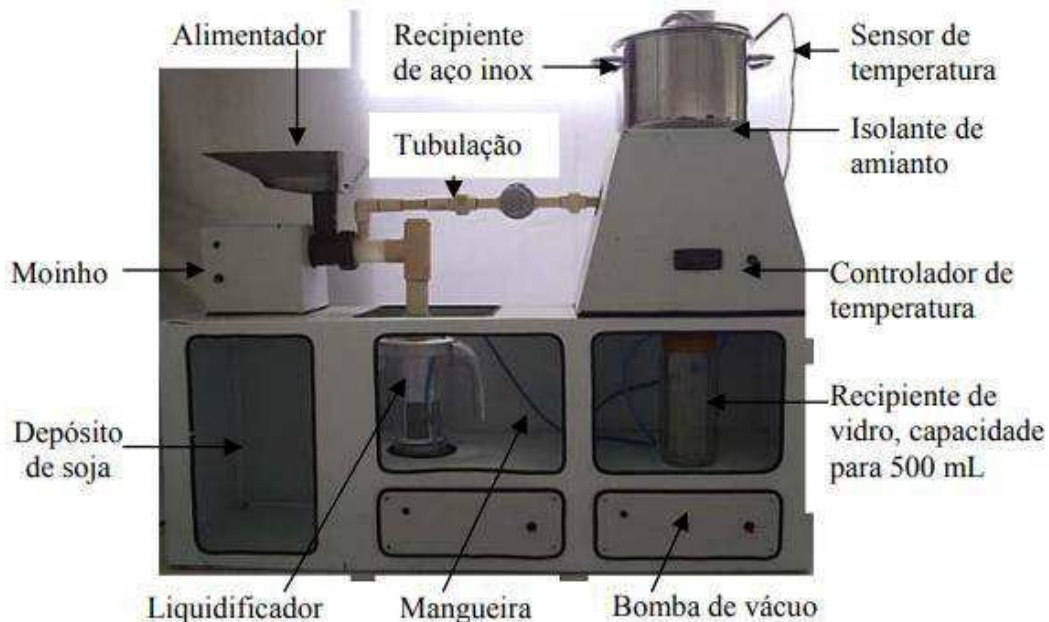


Figura 5: Equipamento em escala laboratorial para obtenção de extrato soja. Fonte: Ferreira (2011).

Saindo da etapa de prensagem, o resíduo dos grãos de gergelim foram imersos em água à uma temperatura de 98 °C durante 5 minutos, com a finalidade de facilitar a extração do “leite” e aumentar o rendimento. A água do tratamento térmico foi drenada e

adicionada uma nova quantidade de água (correspondente a 6 vezes a massa de resíduo), feito isto o produto foi triturado no liquidificador na rotação de 1500 rpm e filtrado por meio de uma malha de 0,5 mm existente no interior do liquidificador. Por fim, o líquido filtrado, extrato de gergelim, foi succionado para um recipiente de vidro de 1.500 mL por meio de uma bomba a vácuo de ¼ HP e pressão de 650 mmHg.

3.1.2. Albúmen sólido (Polpa de coco verde)

Foram obtidos cocos *in natura* apenas sem a presença da água, assim, antes de fazer a retirada da polpa eles foram lavados em água corrente e sanitizados em solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm por 15 minutos. Após a sanitização foi feito um corte transversal com auxílio de uma serra fita e em seguida a polpa foi retirada manualmente com a ajuda de utensílios côncavos e processada em liquidificador para melhor homogeneização.

3.1.2.1. Elaboração das formulações

Foram elaboradas três formulações de mix, tendo o extrato de gergelim como base e variando-se a porcentagem da polpa de coco e duas formulações controle. Sendo elas: Formulação controle 1 (FC1) = 100% extrato de gergelim; Formulação controle 2 (FC2) = 100% de polpa de coco verde; Formulação 1 (F1) = extrato de gergelim com adição de 10% de polpa de coco verde; Formulação 2 (F2) = extrato de gergelim com adição de 20% de polpa de coco verde; Formulação 3 (F3) = extrato de gergelim com adição de 30% de polpa de coco verde.

3.3. Cinética de congelamento

Foram colocados 20 g de cada uma das quatro formulações em fôrmas de silicone, obtendo-se o formato de placa plana com 10 mm de espessura e foram congeladas nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 ° C.

O congelamento das formulações de extrato de gergelim com adição de polpa de coco verde à temperatura de -20 ° C, foi realizado utilizando-se um freezer convencional horizontal da Metalfrio, com dispositivo de controle de temperatura. Para o congelamento intermediário, as formulações foram submetidas às temperaturas de -60 ° C, em um balcão semi-criogênico da Indrel, com controle de temperatura entre -30 a -82 ° C, e para as temperaturas de -100°C e -140 ° C foi utilizado um balcão criogênico horizontal com controle de temperatura de -30 a -150 ° C. Nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 ° C os dados foram coletados em intervalos de 1 minuto.

Os dados de decréscimo de temperatura foram obtidos introduzindo-se um termopar no centro geométrico da amostra e registrando as temperaturas até que essa se tornasse constante ou bem próximo à temperatura do meio de congelamento.

3.3.1. Modelo de Fourier

A Lei de Fourier foi aplicada aos dados experimentais considerando segundo Fioreze (2004), que o número de Fourier (F_o) é o tempo adimensional, em função do comprimento característico L para superfície plana, ou do raio externo para cilindros ou esferas, conforme Equação 3.1.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Para o cálculo da transferência de calor, em regime transiente, cuja forma se assemelha a uma placa plana de espessura $2L$, pequena em função do tamanho da mesma, ou seja, placa infinita, inicialmente a temperatura T_i é subitamente colocada em um meio com temperatura T_∞ , ocorrerá transferência de energia por condução entre o corpo e o meio, sendo a distribuição de temperatura T_x na posição “x” (centro geométrico do objeto) desse corpo, uma função do tempo, fornecida pela Equação 3.2 que equivale ao modelo de Fourier:

$$RT = \frac{T_x - T_\infty}{T_i - T_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \exp(-\sigma_n^2 F_o) \quad (3.2)$$

em que:

$$A_n = \frac{2 \cdot \text{sen } \sigma_1}{\sigma_1 + (\text{sen } \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1)} \quad (3.3)$$

$$F_o = \left(\frac{\alpha}{L^2}\right) \cdot t \quad (3.4)$$

Para $n = 1$ a equação se torna:

$$\frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty} = \frac{2 \cdot \text{sen } \sigma_1}{\sigma_1 + (\text{sen } \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1)} \cdot \exp\left(\frac{\sigma_1^2 \alpha}{L^2} \cdot t\right) \quad (3.5)$$

Essa equação pode ser simplificada para

$$RT = A_1 \cdot \exp(A_2 \cdot t) \quad (3.6)$$

em que,

$$RT = \frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} \quad (3.7)$$

$$A_1 = \frac{2 \cdot \text{sen } \sigma_1}{\sigma_1 + (\text{sen } \sigma_1 \cdot \text{cos } \sigma_1)} \quad (3.8)$$

$$A_2 = \left(\frac{\sigma_1^2 \alpha}{L^2} \right) \quad (3.9)$$

em que:

RT = Razão de temperatura, adimensional;

T = Temperatura de cada momento, ° C;

T_{∞} = Temperatura do meio de congelamento, ° C;

T_0 = Temperatura inicial do produto, ° C;

A_n = Coeficiente que depende do produto;

σ_n = Raíz transcendental;

F_0 = Número de Fourier, adimensional;

α = Difusividade térmica efetiva, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

L = Espessura da amostra dividida por 2, mm;

t = Tempo, s.

3.3.2. Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

O Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte proposto pelos autores em 2011 é uma equação derivada do Modelo de Fourier, utilizando o primeiro termo da série (CAVALCANTI-MATA & DUARTE, 2011). No entanto neste modelo os autores atribuem uma correção potencial no tempo, atribuindo um coeficiente N ao Modelo de Fourier, tornando o modelo semi-teórico, e pode ser escrito conforme a Equação 3.10.

$$RT(t) = A_1 \exp(A_2 t^N) \quad (3.10)$$

em que,

N = coeficiente de correção temporal.

3.4. Experimentos da liofilização

Na liofilização, foram realizados vinte experimentos com duas repetições, que estão descritos na Tabela 4, com variação de duas variáveis de entrada: polpa de coco verde (%) e temperatura (° C).

Através dos ensaios pré-determinados os experimentos foram iniciados, buscando analisar por intermédio dos resultados, a influência que as variáveis estudadas exercem sobre o processo de liofilização, com relação ao tempo de secagem e a qualidade do produto final.

Tabela 4: Experimentos de liofilização.

Ensaio	Quantidade de polpa de coco (%)	Temperatura de congelamento (°C)
1	0	-20
2	0	-60
3	0	-100
4	0	-140
5	100	-20
6	100	-60
7	100	-100
8	100	-140
9	10	-20
10	10	-60
11	10	-100
12	10	-140
13	20	-20
14	20	-60
15	20	-100
16	20	-140
17	30	-20
18	30	-60
19	30	-100

Fonte: Autora (2020).

3.5. Cinética de liofilização

A cinética de secagem por liofilização das amostras controle e das três formulações, foi realizada seguindo o Fluxograma que se encontra na Figura 6. A liofilização foi realizada no equipamento de Marca Terroni, modelo de Bancada Série LS 6000 A.

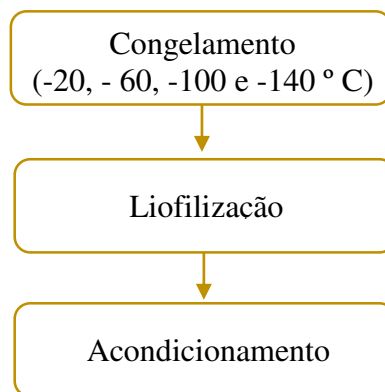


Figura 6: Fluxograma de realização da liofilização

Em duplicata as cinco formulações (FC1, FC2, F1, F2, F3) foram colocadas em fôrmas de silicone e congeladas com a configuração de placa plana, com 10 mm de espessura, após o congelamento foram colocadas em tubos de vidro, os quais foram acoplados nas válvulas (manifolds) do equipamento.

Durante a secagem foram monitorados o tempo de liofilização e o teor de água do produto, a cada 2 horas, a válvula (manifolds) foi fechada e as amostras foram retiradas para pesagem em balança semianalítica. Esta operação foi repetida até peso constante, finalizando-se o processo. A partir dos dados de variação do teor de água com o tempo de liofilização, foi determinada a cinética de liofilização (Equação 3.16).

$$RX = \frac{X_{bs} - X_e}{X_{bs\ inicial} - X_e} \quad (3.16)$$

onde:

RX = razão de teor de água, adimensional;

X_e = teor de água de equilíbrio à pressão de 0,14 mmbar, base seca, decimal;

X_{bs} = teor de água à pressão de 0,14 mmbar, base seca, decimal;

$X_{bs\ inicial}$ = teor de água inicial à pressão de 0,14 mmbar em base seca, decimal;

Os cálculos das secagens se diferem durante os períodos de taxa constante e decrescente. No primeiro caso, as transferências de calor e massa foram analisadas na superfície do material em contato com o ar de secagem, já para o segundo caso, as análises foram baseadas nas transferências internas que governam a secagem (PARK, 2001). Na secagem de vegetais e frutas é quase sempre observado apenas o período de taxa decrescente.

Segundo Strumillo e Kudra (1986), o comportamento da secagem no período decrescente ocorre por migração capilar da água líquida, sob ação da tensão superficial, controlando assim a velocidade da secagem. Considerando que a sublimação ocorre de maneira semelhante ao processo de secagem convectiva, o modelo para o estudo da cinética de liofilização baseia-se na segunda Lei de Fick e nas soluções analíticas da equação de difusão denotada por Crank (1975) com algumas alterações. Deste modo, a lei de Fick (Equação 3.17) de balanço de massa de água do interior do produto foi modificada considerando-se a difusividade efetiva (D_{ef}) como uma difusividade efetiva por sublimação (D_s), obtendo-se a Equação 3.18

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{ef}\nabla X) \quad (3.17)$$

em que:

X = teor de água do produto em base seca, decimal;

t = tempo de secagem, segundos;

D_{ef} = difusividade efetiva, m^2s^{-1} .

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_s\nabla X) \quad (3.18)$$

em que:

X = teor de água do produto a uma pressão de 0,14 mmbar em base seca, decimal;

D_s = difusividade efetiva por sublimação a 0,14 mmbar, m^2s^{-1} .

Ao aplicar a Lei de Fick modificada para prever a velocidade do movimento da água por sublimação no processo de liofilização, tem-se a Equação 19:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 X}{\partial X^2} + \frac{q}{\psi} \frac{\partial X}{\partial x} \right) \quad (3.19)$$

Para que haja a validação deste modelo, é necessário considerar as seguintes hipóteses: sublimação constante, teor de água interna como unidirecional, encolhimento do produto desprezível e geometria como a de uma placa plana infinita de espessura L.

A Equação 3.20 apresenta soluções para diferentes geometrias, considerando $q = 0$ para placa plana, $q = 1$ para cilindro e $q = 2$ para forma esférica. Visto que o fluxo seja apenas na direção espessura e com as seguintes condições iniciais de contorno, teremos para placa plana, com $\psi = L$:

$$\frac{\bar{X}_s - X_{es}}{X_{si} - X_{es}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(- (2n+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t\right) \quad (3.20)$$

em que:

$\frac{\bar{X}_s - X_{es}}{X_{si} - X_{es}}$ = razão de teor de água no processo de sublimação, adimensional;

X = teor de água submetida a pressão de 0.14 mmbar a cada tempo, decimal;

X_0 = teor de água inicial submetida a pressão de 0.14 mmbar, decimal;

X_e = teor de água de equilíbrio a pressão de 0.14 mmbar, decimal;

D_s = difusividade efetiva por sublimação a 0,14 mmbar, m^2s^{-1} , mm^2s^{-1} ;

L = comprimento característico (meia espessura da amostra), mm;

t = tempo, segundos.

O estudo da prática que conduz o processo de secagem é realizado por meio da análise dos dados experimentais e/ou utilizando modelos matemáticos. Teoricamente os modelos empíricos são uma expressão da lei de resfriamento de Newton, aplicada à transferência de massa durante a secagem, assumindo que as condições sejam isotérmicas e que a transferência do vapor de água se limita à superfície do produto.

Segundo Oliveira (2016), durante o processo de secagem de materiais higroscópicos porosos no período de taxa de secagem decrescente, a taxa de secagem é proporcional ao teor de água livre no material. O modelo exponencial proposto por Lewis

pode ser observado a seguir, com o diferencial de considerar o K_s como uma constante de sublimação:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -K_s(X_s - X_{es}) \quad (3.21)$$

em que:

K_s = constante de sublimação, mm^2s^{-1} .

Não considerando os efeitos no interior do material, a equação de Lewis presume que toda a resistência ao transporte de água se encontra na camada limite (KUROZAWA, 2005). A fórmula em sua plenitude é expressa da seguinte forma:

$$RX = \exp(-K_s \cdot t) \quad (3.22)$$

Dentre os modelos de secagem semiteóricos, semiempíricos e empíricos de produtos destacam-se os modelos exponenciais. Para prever a cinética de liofilização do presente estudo foram utilizados os modelos matemáticos cujas equações correspondentes estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Modelos matemáticos empregados na cinética de liofilização do extrato de gelém com albúmen sólido.

Modelo Teórico	Equação
Fick (1º termo da série)	$RX = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t\right] \quad (3.23)$
Modelo semiteórico	Equação
Cavalcanti-Mata modificada	$RX = a_1 \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t^{N_1}\right) + a_2 \cdot \exp\left(-\frac{9 \cdot \pi^2 \cdot D_s}{4L^2} \cdot t^{N_2}\right) \quad (3.24)$
Modelo semiempírico	Equação
Lewis modificada	$RX = \exp(-k_s \cdot t^n) \quad (3.25)$
Page modificada	$RX = \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t^n\right) \quad (3.26)$
Modelo empírico	Equação
Midilli et al. Modificada	$RX = a \cdot \exp(-k_s \cdot t^n) + b \cdot t \quad (3.27)$

t = tempo em minutos; a_1, a_2, a_3, a, b e n = são constantes do modelo.

O coeficiente de sublimação (K_s) foi obtido por meio da Equação 3.21, considerando que a remoção de água por sublimação durante o período de liofilização dá-se de forma semelhante à remoção de água por difusividade líquida efetiva, com base no modelo matemático da difusão líquida para placa plana infinita, no entanto há que se considerar a baixa pressão que executa a saída da água difusional por sublimação.

Os parâmetros dos modelos foram obtidos por análise de regressão linear empregando-se o método numérico Quasi-Newton para todos os modelos, por meio do Software Statistica 7.0.

Como critério de seleção para o modelo que melhor representou o processo de secagem, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_a), calculado de acordo com a Equação 3.28, o desvio quadrático médio (DQM), calculado pela Equação 3.29 e o erro médio relativo (P) calculado conforme Equação 3.30 e o desvio-padrão estimado (SE) conforme Equação 3.31.

$$R^2_a = 1 - \left(\frac{n-1}{n-(p+1)} \right) \cdot (1 - R^2) \quad (3.28)$$

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RX_{exp_i} - RX_{pre_i})^2}{n}} \quad (3.29)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|RX_{exp_i} - RX_{pre_i}|}{RX_{exp_i}} \right) \quad (3.30)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RX_{exp_i} - RX_{pre_i})^2}{GLR}} \quad (3.31)$$

em que:

R^2_a = coeficiente de determinação ajustado;

R^2 = coeficiente de determinação;

n = número de dados experimentais;

p = número de parâmetros determinados pelo modelo;

DQM = desvio quadrático médio;

RX_{exp} = Razão do teor de água obtida experimentalmente;

RX_{pre} = Razão do teor de água predita pelo modelo matemático;

P = erro médio relativo;

SE = erro padrão;

GLR = grau de liberdade do resíduo.

Com base na determinação dos coeficientes de difusão de sublimação determina-se a energia de ativação (E_a) do processo, por meio da equação de Arrhenius, Equação 3.32 (HORN et al., 2010).

$$\alpha = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{8,314 T}\right) \quad (3.32)$$

em que,

T - temperatura em Kelvin,

D_0 - constante,

R - constante universal dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

E_a - energia de ativação (J mol^{-1}).

Com a obtenção da energia de ativação e do parâmetro D_0 determinam-se os cálculos das diferentes propriedades termodinâmicas do processo, tais como: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Segundo Jideani e Mpotokwana (2009), esses três parâmetros podem ser determinados a partir, respectivamente, das Equações: (3.33), (3.34) e (3.35).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (3.33)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln\left(\frac{k_b}{k_p}\right) - \ln(T) \right] \quad (3.34)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.35)$$

em que,

ΔH - entalpia, J mol^{-1} ;

ΔS - entropia, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$;

ΔG - energia livre de Gibbs, $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

k_b - constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

k_p - constante de Planck, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$.

Ao fim da secagem os produtos foram acondicionados em embalagens de polietileno, selados a vácuo e em seguida revestidos por embalagens metalizadas com fechamento zíper pack, devidamente identificadas e armazenadas sob temperatura ambiente e condições higiênico-sanitárias adequadas, dentro de caixas de poliestireno expandido.

3.6. Caracterização física

3.6.1. Ângulo de repouso

As medidas do ângulo de repouso foram utilizadas como indicação da capacidade de escoamento ou fluidez do pó. Uma quantidade equivalente a 10g de cada amostra foi colocada em um funil com diâmetro de 15 mm de abertura inferior (saída) e diâmetro de abertura superior de 70 mm. O funil com a abertura de saída vedada foi fixado em um suporte universal com argola de sustentação, sob o qual foi colocada uma placa plana para receber a amostra drenada de uma altura fixa de 25 mm da base em relação à saída do funil. O ângulo de repouso (α) foi calculado pela medida do ângulo formado entre a superfície plana e a altura do material drenado. As medidas foram feitas em triplicata. De acordo com os resultados obtidos, os pós foram classificados em termos de propriedades de escoamento como se segue: ângulo de repouso de 25°-30° fluxo excelente; de 31°-35° fluxo bom; de 36°-40° fluxo aceitável; de 41°-45° fluxo passável; de 46°-55° fluxo pobre; de 56°-65° fluxo muito pobre; de 65° fluxo extremamente pobre, conforme a Farmacopeia Americana (USP 29, 2006).

3.6.2. Higroscopicidade

A higroscopicidade dos pós de extrato de gergelim com polpa de coco verde foi avaliada de acordo com a metodologia proposta por Cai e Corke (2000), com algumas modificações. Foi pesado 1g de amostra em recipiente previamente tarado. A amostra foi colocada em vidro hermético contendo uma solução saturada de NaCl e deixada em BOD a 25°C. Após uma semana, as amostras foram pesadas, sendo a higroscopicidade expressa em g de água adsorvida por 100g de massa seca da amostra (g.100g⁻¹).

3.6.3. Molhabilidade

A molhabilidade do pó foi determinada através da metodologia descrita por Schubert (1993), na qual cerca 1g da amostra em pó será vertida em um béquer de 250 ml contendo 100 ml de água destilada a temperatura ambiente, verificando-se através de

cronômetro tempo necessário para a completa imersão do pó. O cálculo da taxa de molhabilidade foi feito conforme a (Equação 3.23).

$$M = \frac{m}{t} \quad (3.23)$$

em que:

M = molhabilidade;

m = peso da amostra, gramas;

t = tempo, segundos.

3.6.4. Solubilidade

A solubilidade do pó foi determinada, colocando-se 2g da amostra em pó em 50 ml de água destilada a 25 ° C em um becker de 150 ml, sob agitação constante, utilizando um agitador magnético e verificando o tempo decorrido para a dissolução total da amostra, metodologia descrita por (GOULA & ADAMOPOULOS, 2005).

3.6.5. Massa específica aparente

A densidade aparente (ρ_{ap}) foi determinada em triplicata, pesando-se a amostra em uma proveta graduada de 10 ml e posteriormente foi calculada a relação entre a massa da amostra e o volume da proveta (Equação 3.24).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (3.24)$$

em que:

ρ_{ap} = massa específica aparente, g/cm³;

m = massa, kg;

V = volume, m³.

3.6.6. Densidade compactada

A densidade compactada (ρ_c) foi avaliada, em triplicata, de acordo com a metodologia de Tonon (2009), que consiste em pesar a amostra em uma proveta graduada de 10 ml e aplicar 50 batimentos na proveta com a amostra sobre a bancada de uma altura fixa de 2,5 cm. Anota-se o volume no qual a amostra foi compactada e calcula-se a relação entre a massa e volume compactado (Equação 3.25).

$$\rho_c = \frac{m}{V_c} \quad (3.25)$$

em que:

ρ_c = densidade compactada, kg/m³;

m = massa, kg;

V_c = volume, m³.

3.7. Análise estatística dos dados

Os resultados obtidos, referentes à composição das amostras antes e após o processo de liofilização foram submetidos à análise estatística de comparação das médias pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade utilizando o programa Assistat 7.7 (SILVA e AZEVEDO, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cinética de congelamento

Nas Figuras de 7 a 11 estão representadas as curvas de decréscimo de temperatura das amostras controle FC1 (100% extrato de gergelim) e FC2 (100% de albúmen sólido de coco verde) e das formulações F1 (com 10% de albúmen sólido), F2 (com 20% de albúmen sólido) e F3 (com 30% de albúmen sólido), nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

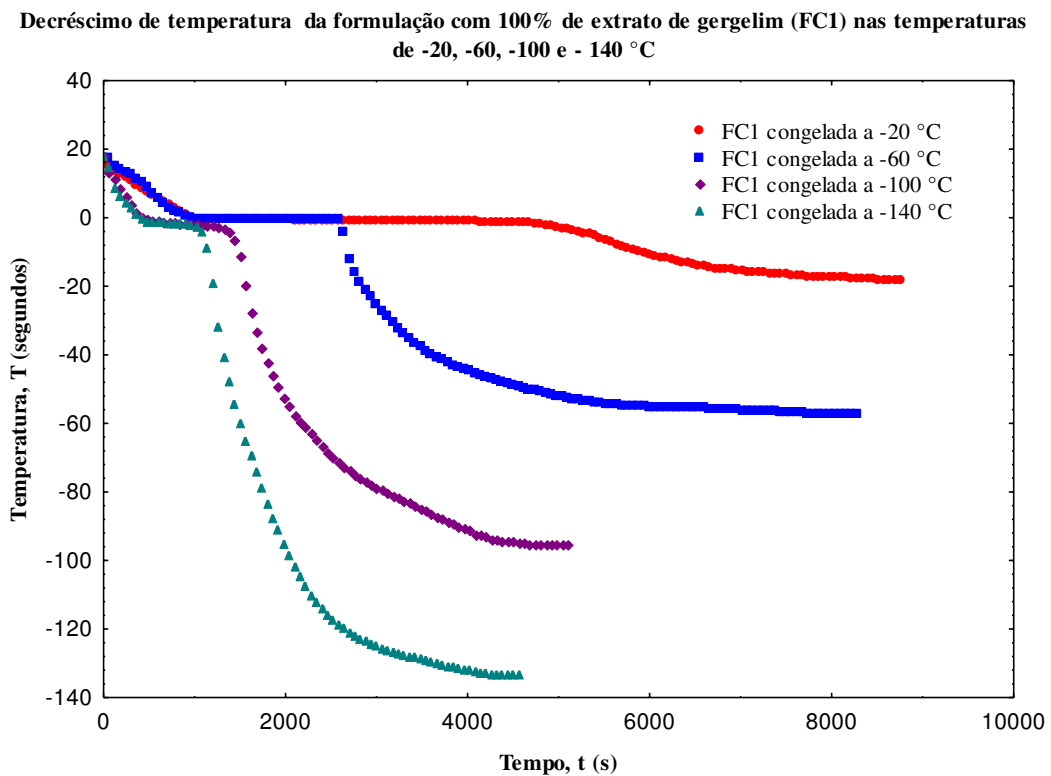


Figura 7: Dados da cinética de congelamento da amostra controle FC1 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

Decréscimo de temperatura do albúmen de coco verde (FC2) nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C

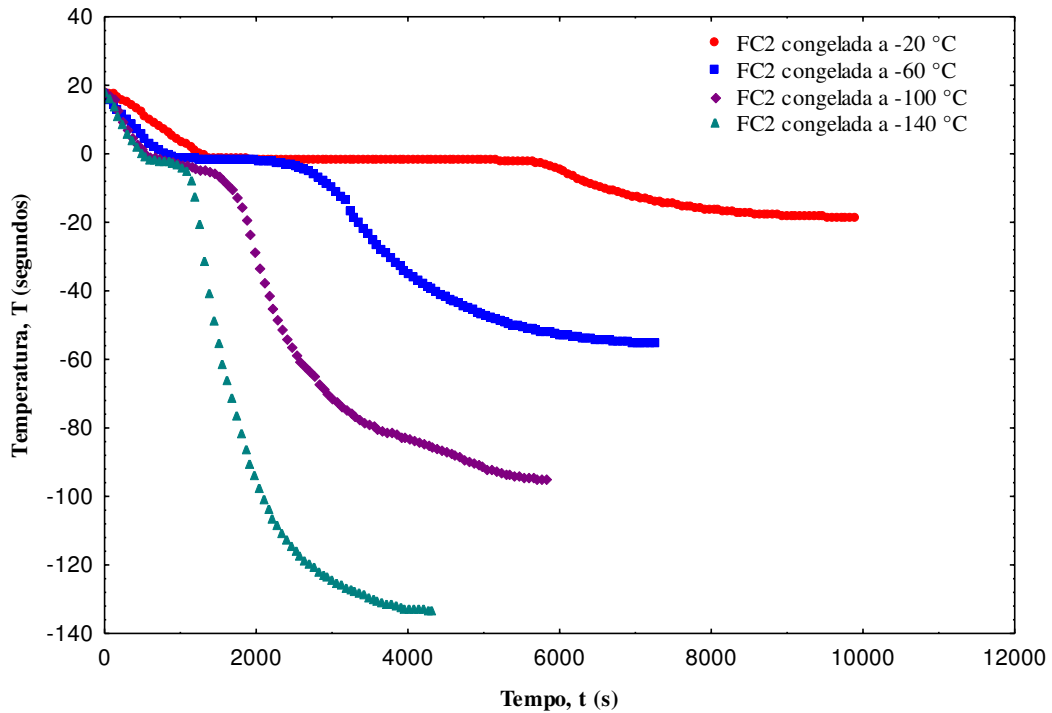


Figura 8: Dados da cinética de congelamento da amostra controle FC2 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

Decréscimo de temperatura da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C

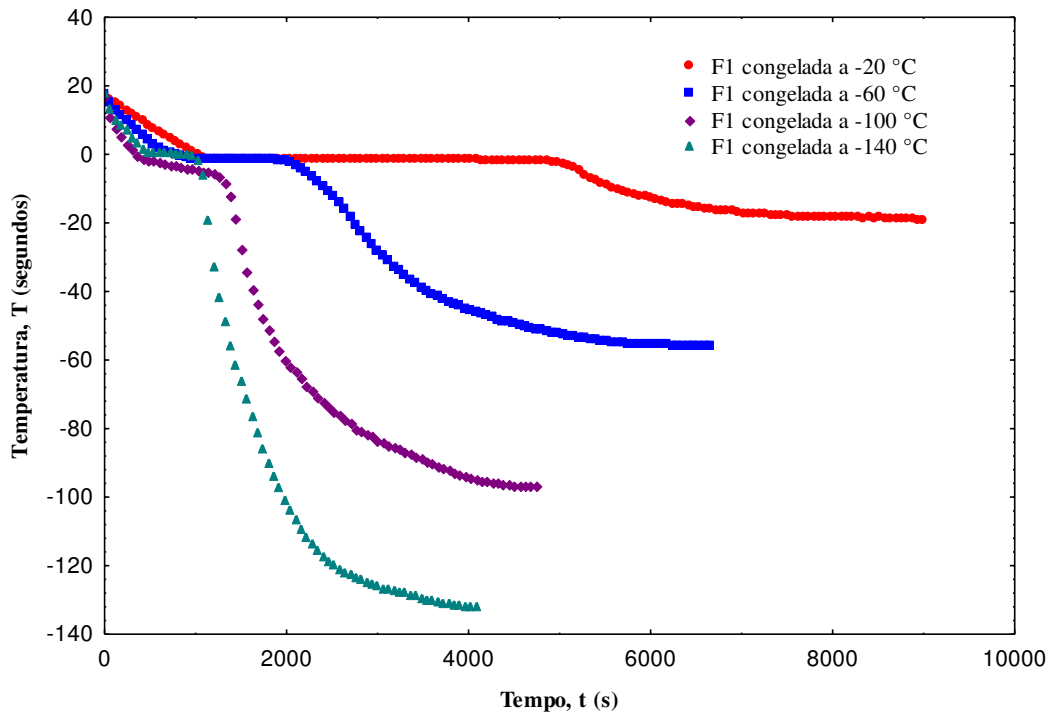


Figura 9: Dados da cinética de congelamento da formulação F1 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

Decréscimo de temperatura da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C

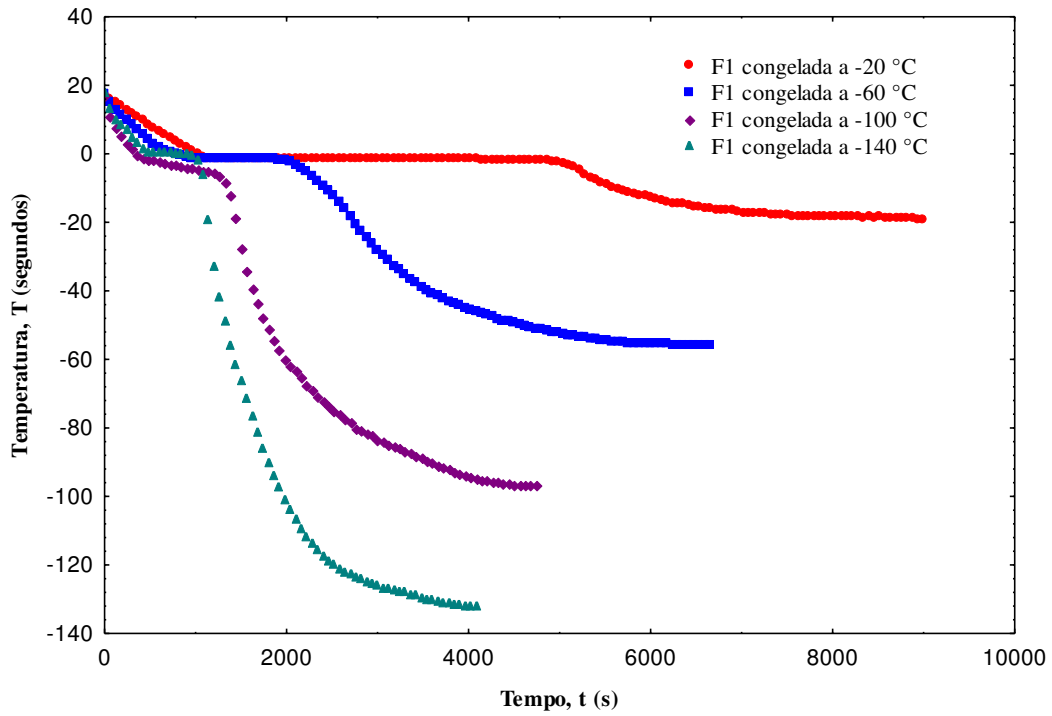


Figura 10: Dados da cinética de congelamento da formulação F2 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

Decréscimo de temperatura da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C

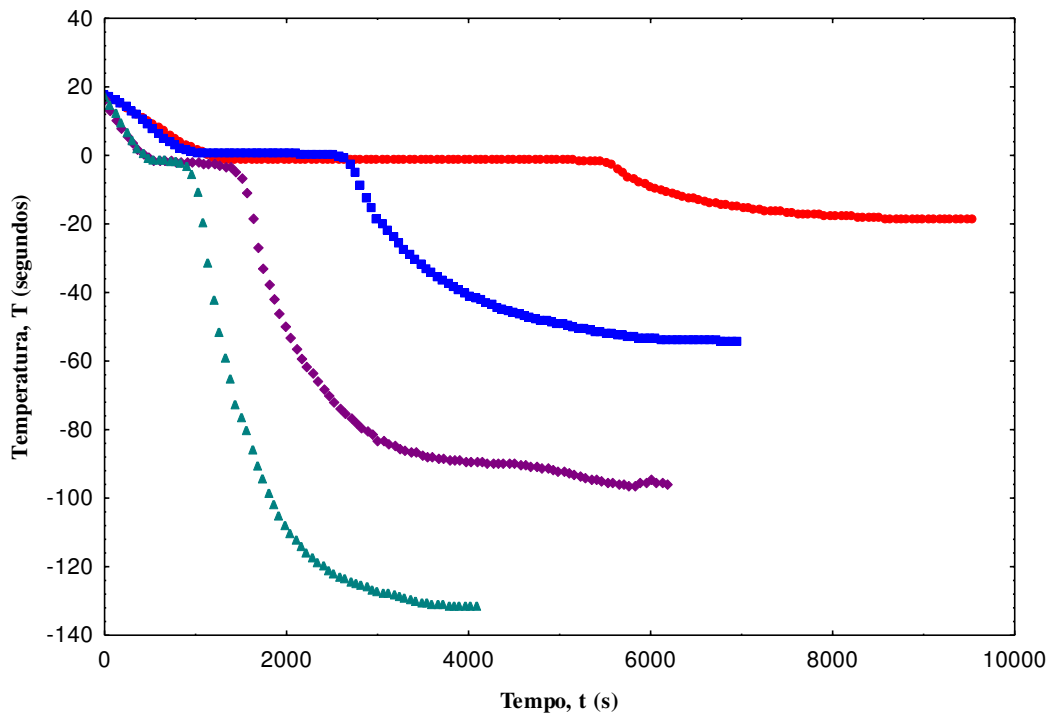


Figura 11: Dados da cinética de congelamento da formulação F3 nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

É possível observar que as curvas das amostras submetidas às temperaturas de -20 °C e -60 °C possuem as três fases de congelamento nitidamente bem definidas, fase I (resfriamento), fase II (congelamento ou cristalização) e fase III (pós-congelamento), comportamento semelhante à curva de congelamento da água pura. Este mesmo comportamento foi encontrado por Oliveira (2018), ao estudar a cinética de congelamento de maracujá do mato com diferentes concentrações de maltodextrina sob as temperaturas de -25 °C, -60 °C e -76 °C; a autora justifica essa semelhança com o fato de que a polpa de maracujá do mato apresenta percentuais médios de teor de água de 91,52%, o que também acontece no presente estudo, considerando que o teor de água médio das amostras é de 86,43%.

Para as temperaturas de -100 °C e -140 °C, onde a cinética foi realizada em freezer criogênico, o congelamento acontece de forma mais rápida, reduzindo assim o tempo de cada fase e dificultando um pouco a visibilidade da divisão dessas fases, mas ainda assim é possível identificá-las. De acordo com Zhaou *et al.* (2010) isto acontece devido à grande diferença de temperatura entre o fluido criogênico e a superfície do produto e a alta taxa de transferência de calor da superfície resultante da vaporização do fluido criogênico.

Nas Figuras 12 e 13 encontram-se os dados da cinética de congelamento de todas as amostras para a temperatura de -20 °C e os dados calculados para o Modelo de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti & Duarte.

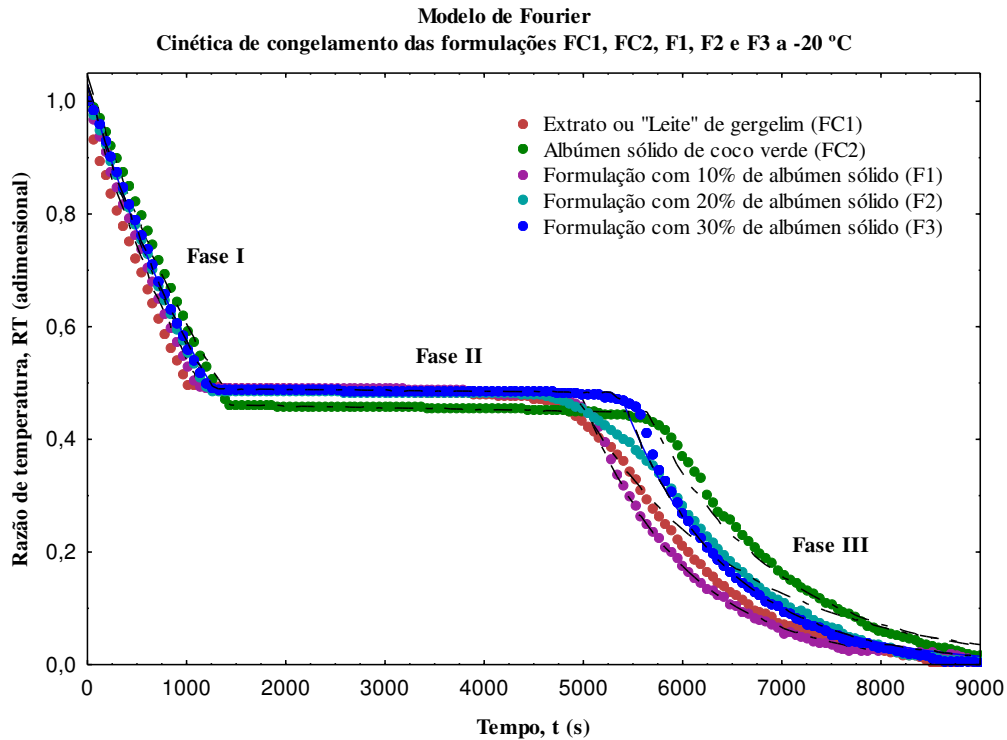


Figura 12: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de para a temperatura de -20.

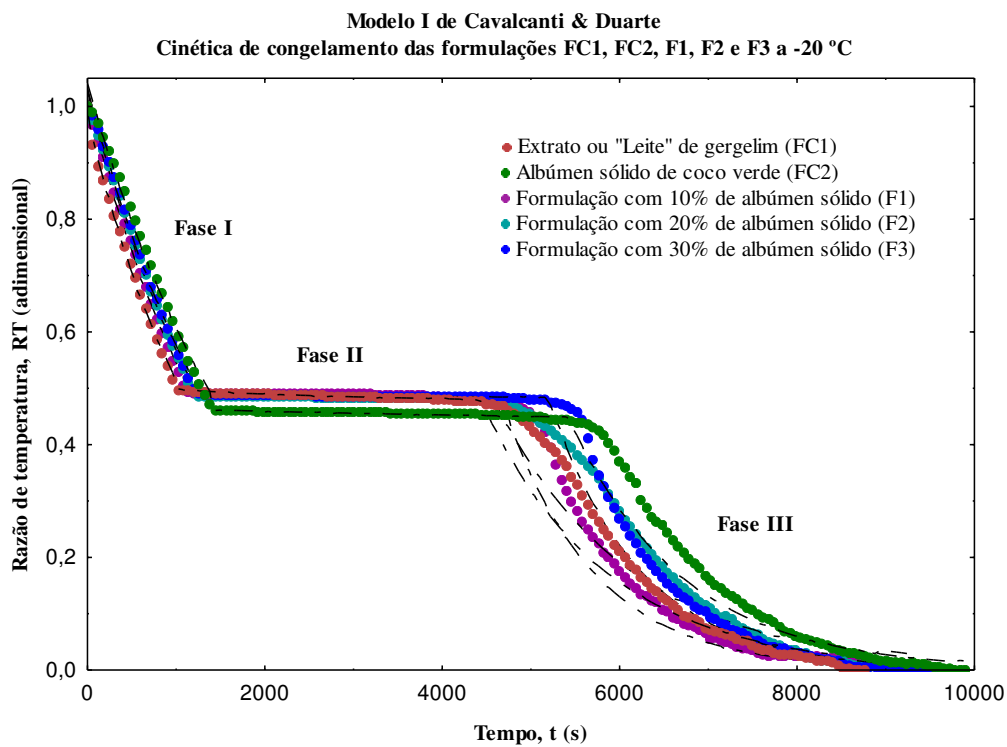


Figura 13: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -20.

Durante a fase I a amostra FC, composta apenas por extrato de gergelim apresentou um menor tempo de decréscimo, decaindo de 17,6 °C para 0,3 °C em 960 segundos, enquanto o albúmen de coco verde (FC2) apresentou a maior tempo de decréscimo na fase de resfriamento, totalizando 1380 segundos decrescendo até -1,1 °C, onde inicia-se a fase de congelamento, comportamento também encontrado por Pereira (2013) ao congelar polpa de acerola em câmara fria a -25°C e obter que o congelamento iniciou-se na temperatura de -1,1°C. Quanto as formulações obtidas a partir da mistura entre o extrato de gergelim e o albúmen sólido apresentaram um aumento no tempo de permanência na faz I diretamente proporcional ao aumento da porcentagem de albúmen sólido em sua composição, onde a formulação F1, F2 e F3 completaram a fase de resfriamento em 1080, 1200 e 1260 segundos respectivamente.

Na chamada fase de cristalização ou congelamento (fase II), a amostra FC2 também apresentou o maior tempo de permanência, atingindo o completo congelamento após alcançar a temperatura de -2,1 °C em 4020 segundos, enquanto as demais amostras atingiram o congelamento entre 3420 e 3900 segundos.

Já na fase III a fase de pós-congelamento, na qual ocorre a diminuição da temperatura após o congelamento do produto, o albúmen sólido (FC2) decaiu até alcançar a temperatura do meio no qual estava sendo congelado (-20 °C), em 9900 segundos, totalizando o maior tempo ao comparada com as demais amostras, conseqüentemente de acordo com o aumento da porcentagem de albúmen sólido nas amostras, maior o tempo necessário para o congelamento.

Na Tabela 6 tem-se os valores das espessuras da amostra (L) dos fatores de atraso, das difusividades térmicas efetivas (α), das difusividades térmicas efetivas médias (α_m), dos coeficientes de determinação (R^2), dos coeficientes de determinação ajustado (Ra^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3, para a temperatura de -20 °C.

Tabela 6: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -20 °C.

Modelo de Fourier											
Temperatura (°C)	Formulação	Fases	E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM	
-20 °C	FC1	I	4,97	0,64	1,79	99,72	99,55	0,029	0,013	0,0006	
		III		1,72		95,67	95,27	0,005	0,006	0,0886	
	FC2	I	4,97	0,85	0,83	99,02	98,88	0,074	0,011	0,0019	
		III		1,55		95,77	95,68	0,045	0,006	0,0099	
	F1	I	4,97	0,95	0,92	99,71	99,66	0,044	0,012	0,0006	
		III		1,57		99,63	99,61	0,046	0,006	0,0017	
	F2	I	4,97	0,77	1,18	99,59	99,53	0,072	0,012	0,0008	
		III		2,36		95,10	94,96	0,013	0,006	0,0012	
	F3	I	4,97	0,70	1,25	99,58	99,52	0,068	0,011	0,0009	
		III		2,02		98,71	98,67	0,016	0,006	0,0103	
	Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte										
	Temperatura (°C)	Formulação	Fases	E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM
-20 °C	FC1	I	4,97	1,12	1,89	99,67	99,47	0,027	0,014	0,0005	
		III		1,77		95,56	95,15	0,008	0,005	0,0823	
	FC2	I	4,97	1,29	1,05	99,05	98,91	0,072	0,010	0,0017	
		II		1,93		98,09	98,03	0,043	0,004	0,0095	
	F1	I	4,97	1,59	1,08	99,71	99,66	0,042	0,011	0,0005	
		II		1,60		99,63	99,61	0,045	0,005	0,0015	
	F2	I	4,97	1,49	1,29	99,53	99,46	0,069	0,012	0,0007	
		II		2,38		95,05	99,02	0,015	0,005	0,0011	
	F3	I	4,97	1,54	1,59	99,54	99,47	0,067	0,011	0,0008	
		II		2,24		98,70	98,66	0,017	0,005	0,0012	

Nota-se que os valores de difusividade térmica efetiva média foi menor para a amostra de albúmen sólido (FC2) quando calculadas pelos dois modelos, obtendo-se 0,83 e 1,05 mm²/s, para o modelo de Fourier e o modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte, respectivamente. E os maiores valores de difusividade térmica média para os dois modelos foram os obtidos para o extrato de gergelim, enquanto que para as formulações F1, F2 e F3, os valores de difusividade térmica efetiva foram aumentando de acordo com o aumento da concentração de albúmen sólido, sendo assim, entre as formulações a F3 apresentou o maior valor de difusividade térmica efetiva, 1,25 mm²/s para o Modelo de Fourier e 1,59 mm²/s para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte.

Ambos os modelos apresentaram coeficientes de determinação e coeficientes de determinação ajustados maiores que 98% e erro médio relativo (P), desvio padrão médio da estimativa (SE) e desvio quadrático médio (DQM) menores que 1, indicando que os dois modelos conseguem representar bem a cinética das amostras estudadas.

Nas Figuras 14 e 15 encontram-se os dados da cinética de congelamento de todas as amostras para a temperatura de -60 °C e os dados calculados para o Modelo de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti & Duarte.

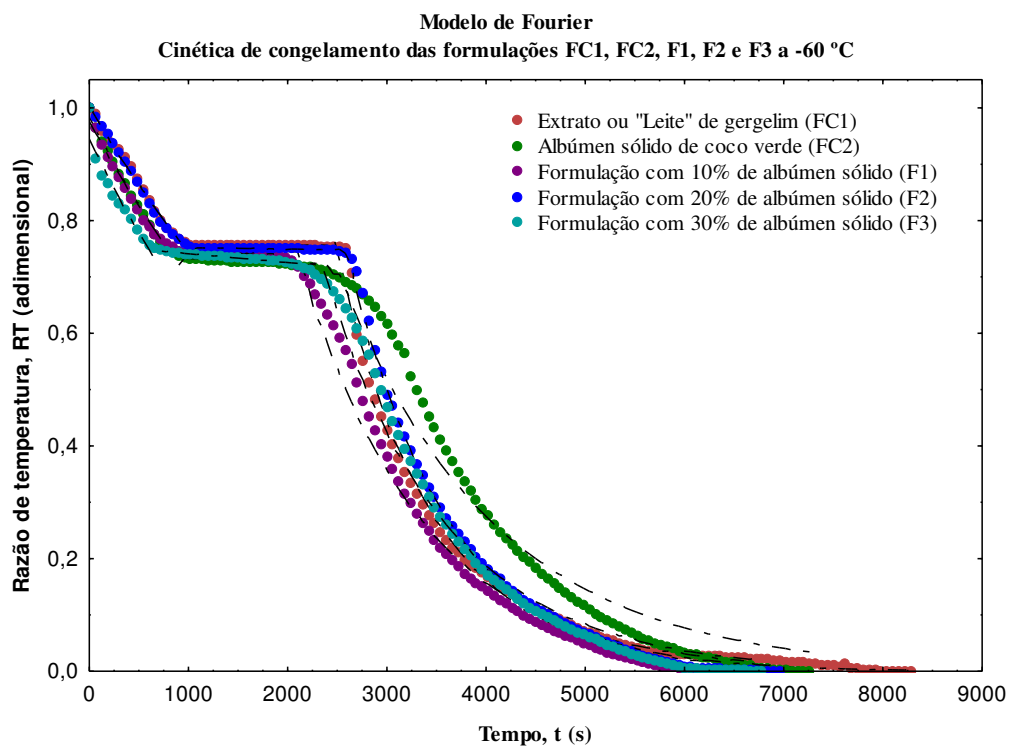


Figura 14: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de Fourier para a temperatura de -60.

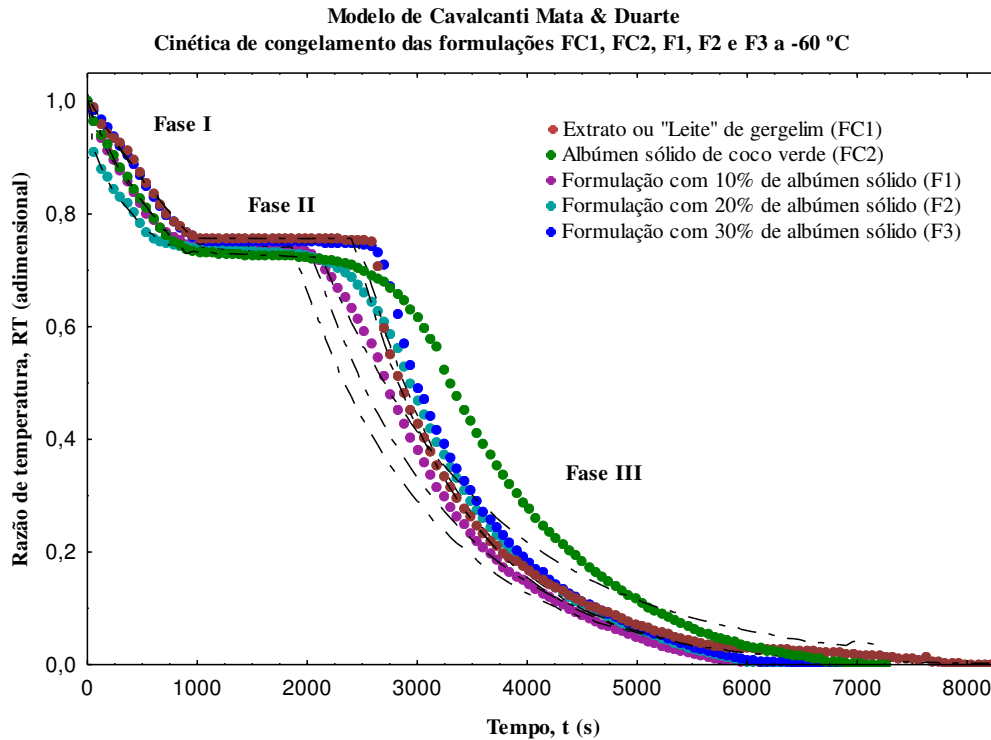


Figura 15: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -60.

Com a diminuição da temperatura ocorre uma dificuldade de visualizar as três fases do processo de congelamento nas curvas, porém no congelamento a -60 °C ainda é possível identificá-las, principalmente para as amostras FC1 e F3. Na fase I, a formulação com 20% de albúmen de coco verde apresentou o menor tempo de permanência em comparação as demais amostras, decaindo de 17,1 °C para -1 °C em 660s, enquanto a amostra de albúmen sólido e a formulação F1 precisaram de 900 segundos para decair de 1,0 (17,9 °C) para 0,64 (-0,9 °C) e de 1,0 (17,8 °C) para 0,74 (-0,9 °C), respectivamente. E a amostra de extrato de gergelim foi a que permaneceu por mais tempo na fase I, durante 960 segundos.

Na fase II, os tempos de congelamento para as três formulações foram aproximadamente de 1080 (F1), 1440 (F2) e 1440 (F3) segundos, para as razões de temperaturas próximas a 0,73, 0,70 e 0,74, respectivamente.

Já na fase III, os tempos de pós-congelamento foi igual a 6840 segundos para a amostra de extrato de gergelim e 5160 segundos para o albúmen sólido de coco verde. A formulação que congelou mais rapidamente foi a formulação com 30% de albúmen

sólido, com o tempo de 4500 segundos, seguida das formulações com 10 e 20% de albúmen sólido com 4620 e 4680 segundos, respectivamente.

Na Tabela 7 os valores das espessuras da amostra (L) dos fatores de atraso, das difusividades térmicas efetivas (α), das difusividades térmicas efetivas médias (α_m), dos coeficientes de determinação (R^2), dos coeficientes de determinação ajustado (Ra^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3, para a temperatura de -60 °C. Observa-se nesta tabela, que referidos valores de difusividades térmicas efetivas médias das amostras FC1, FC2, F1, F2 e F3 foram iguais a 1,98 mm²/s, 1,47 mm²/s, 1,50 mm²/s, 1,72 mm²/s e 1,85 mm²/s, respectivamente para o modelo de Fourier e para o modelo I de Cavalcanti-Mata foram obtidos os seguintes valores, 2,18 mm²/s, 1,52 mm²/s, 1,65 mm²/s, 1,67 mm²/s e 1,83 mm²/s, ou seja, as formulações F1, F2 e F3 apresentaram um aumento na difusividade térmica de acordo com o aumento da concentração de albúmen sólido.

Para todas as formulações os coeficientes de determinação e os coeficientes de determinação ajustados apresentaram valores entre 91,64% e 99,64% para o modelo de Fourier e para o modelo I de Cavalcanti & Duarte variaram entre 95,76% e 99,66%. Quanto ao erro médio relativo (P), desvio padrão médio da estimativa (SE) e desvio quadrático médio (DQM) os valores adquiridos foram todos inferiores a 1, indicando que os dois modelos conseguem representar bem a cinética das amostras estudadas, porém o modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte apresentou coeficientes de determinação ajustados superiores ao do modelo de Fourier

Tabela 7: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -60 °C.

Modelo de Fourier										
Temperatura (°C)	Formulação	Fases	E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM
-60 °C	FC1	I	4,97	0,75	1,98	99,19	98,70	0,069	0,003	0,0011
		III		2,29		99,36	99,31	0,042	0,041	0,0035
	FC2	I	4,97	0,86	1,47	99,14	99,01	0,019	0,005	0,0001
		III		1,92		95,77	95,68	0,006	0,041	0,0271
	F1	I	4,97	1,06	1,50	97,65	97,31	0,057	0,005	0,0001
		III		2,03		98,18	98,14	0,054	0,046	0,0515
	F2	I	4,97	0,74	1,72	91,64	90,44	0,024	0,006	0,0001
		III		2,49		97,64	97,59	0,060	0,046	0,0053
	F3	I	4,97	1,08	1,85	99,38	99,29	0,029	0,005	0,0003
		III		2,43		99,65	99,64	0,012	0,047	0,0011
Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte										
Temperatura (°C)	Formulação	Fases	E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM
-60 °C	FC1	I	4,97	1,11	2,18	99,03	98,44	0,065	0,004	0,0012
		III		2,48		99,37	99,32	0,041	0,039	0,0032
	FC2	I	4,97	3,15	1,52	99,71	99,66	0,017	0,006	0,0002
		II		1,58		95,76	95,67	0,005	0,040	0,0217
	F1	I	4,97	2,63	1,65	99,48	99,40	0,052	0,005	0,0002
		II		2,02		98,17	98,13	0,054	0,043	0,0415
	F2	I	4,97	1,79	1,67	99,43	99,34	0,023	0,006	0,0003
		II		2,05		97,63	97,58	0,058	0,046	0,0043
	F3	I	4,97	1,55	1,83	99,25	99,14	0,031	0,005	0,0003
		II		2,46		99,65	99,64	0,011	0,043	0,0011

Nas Figuras 16 e 17 encontram-se os dados da cinética de congelamento de todas as amostras para a temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os dados calculados para o Modelo de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti & Duarte.

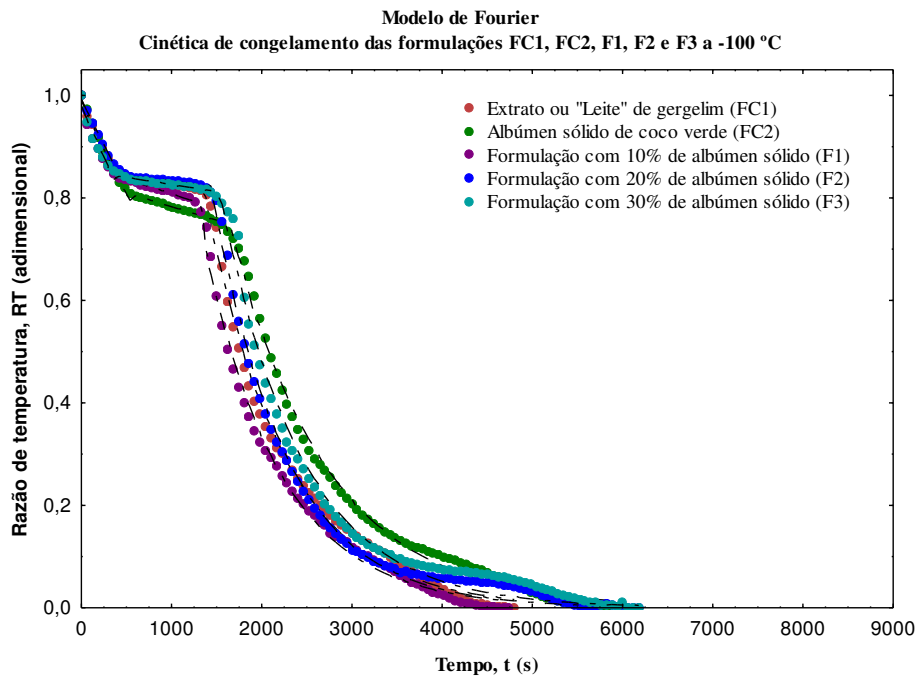


Figura 16: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de Fourier para a temperatura de -100 .

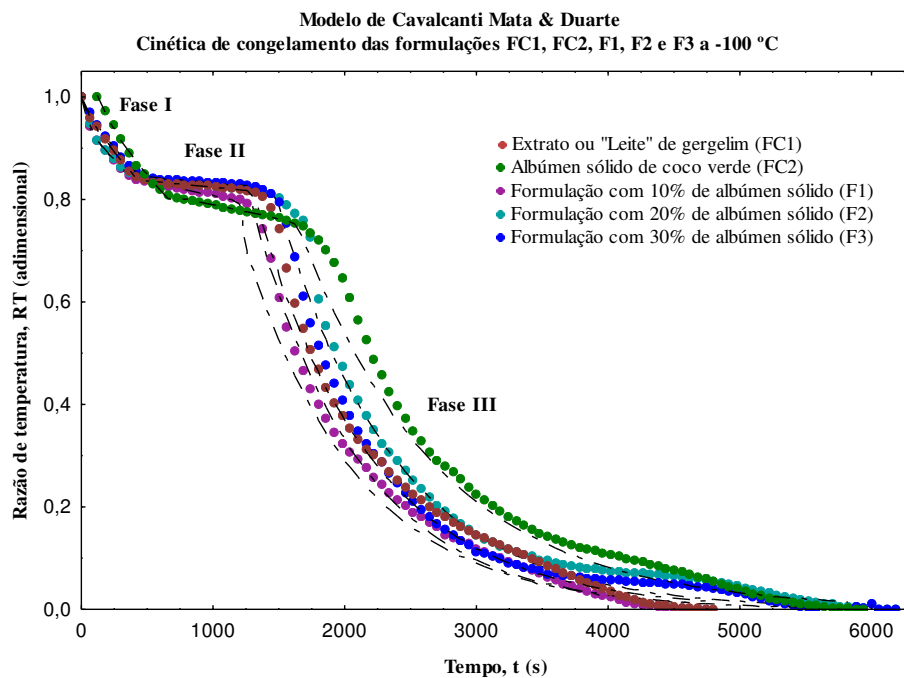


Figura 17: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -100 .

Na fase I a amostra FC2 foi a que apresentou a necessidade de um maior tempo para resfriar (540 segundos), seguida das amostras FC1 e F3 que permaneceram por 420 segundos nesta fase e as amostras F1 e F2 permaneceram por 360 segundos.

Na fase II, os tempos de congelamento para a formulação F1 e F3 foram iguais, 960 segundos, a amostra de albúmen sólido de coco verde passou 1020 segundos na fase de cristalização, sendo a amostra que mais demorou nesta etapa.

Durante a fase III, os tempos de pós-congelamento foram maiores para a amostra F2 e F3, 4740 e 4800 segundos, respectivamente. A formulação que congelou mais rapidamente foi a formulação com 10% de albúmen sólido, com o tempo de 4740 segundos, seguida da amostra de extrato de gergelim e da amostra de albúmen sólido com 4800 e 5820 segundos, respectivamente.

Na Tabela 8 os valores das espessuras da amostra (L) dos fatores de atraso, das difusividades térmicas efetivas (α), das difusividades térmicas efetivas médias (α_m), dos coeficientes de determinação (R^2), dos coeficientes de determinação ajustado (Ra^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3, para a temperatura de $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores de difusividade térmica efetiva das formulações F1, F2 e F3 foram de $2,10\text{ mm}^2/\text{s}$, $2,14\text{ mm}^2/\text{s}$, $2,35\text{ mm}^2/\text{s}$ respectivamente para o modelo de Fourier e para o modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte os valores para as mesmas amostras foram $2,14\text{ mm}^2/\text{s}$, $2,19\text{ mm}^2/\text{s}$, $1,50\text{ mm}^2/\text{s}$. Mantendo o mesmo comportamento já identificado nas temperaturas anteriores, de modo que a difusividade térmica aumenta de acordo com o aumento da porcentagem de albúmen sólido.

Tabela 8: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -100 °C.

Temperatura (°C)	Formulação	Fases	E' (mm)	Modelo de Fourier		R ²	Ra ²	P	SE	DQM
				α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)					
-100 °C	FC1	I	4,97	0,96	2,08	98,27	87,89	0,030	0,047	0,0008
		III		2,74		99,27	99,18	0,087	0,155	0,0023
	FC2	I	4,97	0,99	1,75	98,61	98,05	0,083	0,041	0,0003
		III		2,26		99,46	99,44	0,087	0,015	0,0023
	F1	I	4,97	1,08	2,13	98,44	97,81	0,019	0,051	0,0001
		III		2,69		99,30	99,27	0,010	0,015	0,0071
F2	I	4,97	1,28	2,14	93,98	91,57	0,021	0,051	0,0001	
	III		2,83		98,69	98,64	0,022	0,013	0,0504	
F3	I	4,97	0,90	2,35	99,12	98,76	0,002	0,047	0,0008	
	III		2,95		93,33	93,08	0,032	0,013	0,0032	
Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte										
Temperatura (°C)	Formulação	Fases	E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM
-100 °C	FC1	I	4,97	3,12	2,25	99,70	97,90	0,028	0,037	0,0006
		III		2,72		99,28	99,19	0,085	0,145	0,0875
	FC2	I	4,97	3,04	1,93	99,38	99,13	0,082	0,031	0,0019
		II		2,26		99,46	99,44	0,087	0,015	0,0099
	F1	I	4,97	1,26	2,14	99,91	99,87	0,019	0,053	0,0006
		II		2,84		99,30	99,27	0,010	0,015	0,0017
F2	I	4,97	1,99	2,19	99,58	99,41	0,022	0,056	0,0008	
	II		2,71		98,69	98,64	0,025	0,013	0,0014	
F3	I	4,97	2,82	2,50	99,89	98,84	0,003	0,047	0,0009	
	II		2,97		99,27	99,24	0,032	0,013	0,0103	

Nas Figuras 18 e 19 encontram-se os dados da cinética de congelamento de todas as amostras para a temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os dados calculados para o Modelo de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti & Duarte.

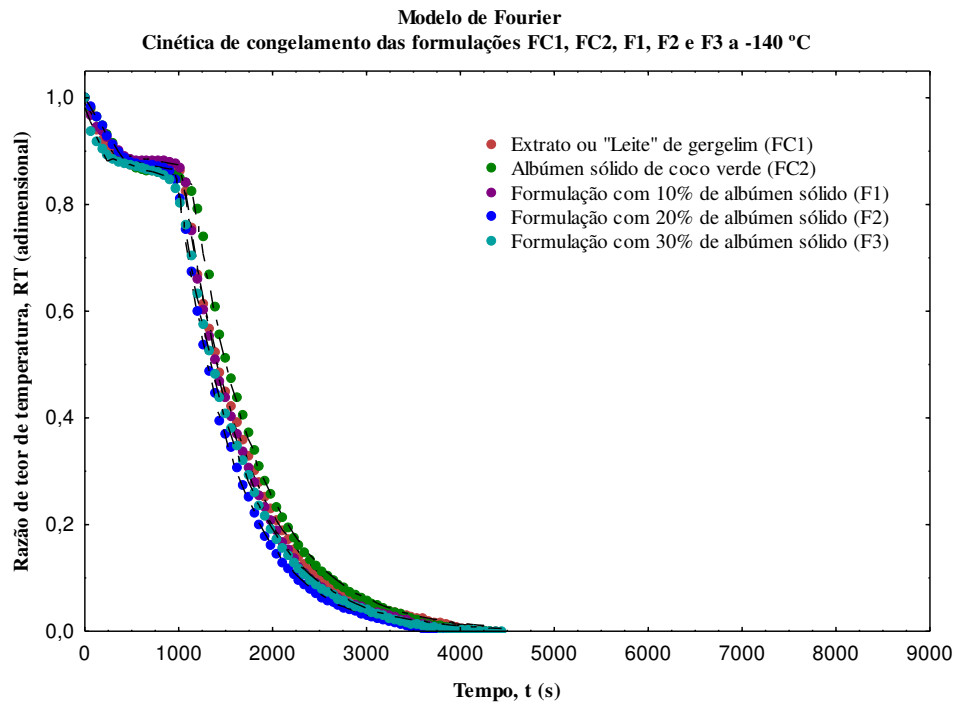


Figura 18: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo de Fourier para a temperatura de -140 .

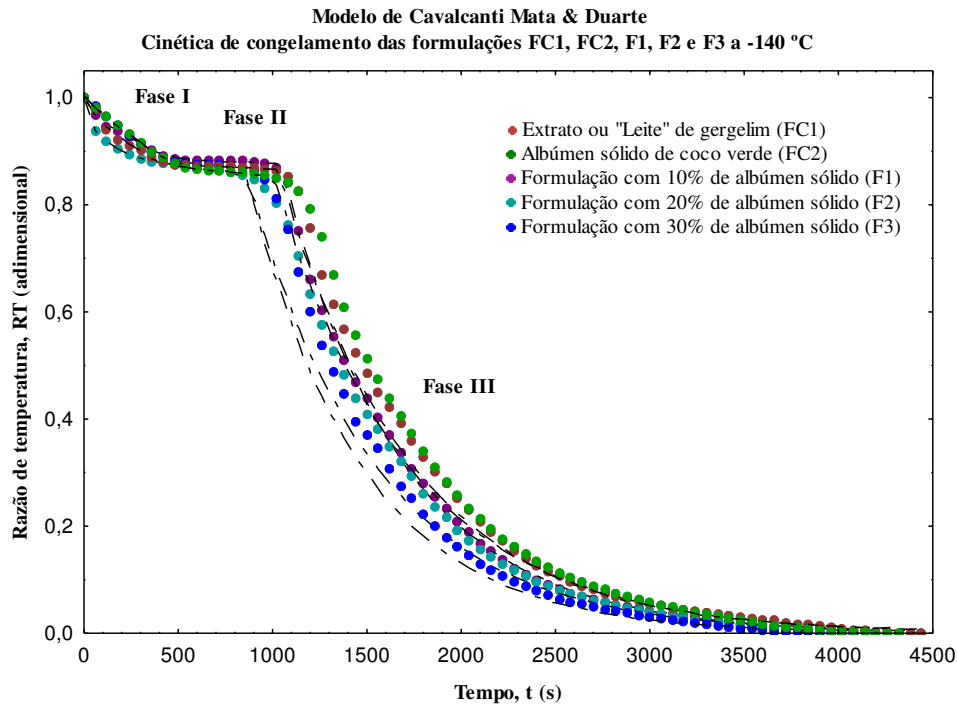


Figura 19: Dados experimentais da cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 e os dados calculados pelo modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte para a temperatura de -140.

Com a diminuição da temperatura os tempos de cada fase também tende a diminuir, o que dificulta a visibilidade da divisão entre as fases, sendo assim o maior tempo de permanência na fase I foi obtido para a amostra de albúmen sólido (480 segundos) e o menor tempo foi para a formulação F2 (240 segundos).

A fase de congelamento (fase II) também apresenta um tempo reduzido na temperatura de -140 °C para todas as amostras, quando comparadas com as demais temperaturas, a formulação F2 é a que apresenta o maior tempo nesta fase (720 segundos) atingindo a razão de temperatura 0,83 (-8,2 °C).

A fase III (pós-congelamento) da curva de congelamento, da amostra FC1, levou 3480 segundos para atingir a temperatura de -100 °C; na amostra FC2 o tempo foi de 3780 segundos, para a formulação F1, o tempo foi de 3060 segundos, para a formulação F2 o tempo foi de 3540 segundos e para a formulação F3 o tempo foi de 3180 segundos.

Na Tabela 9 estão expressos os valores das espessuras da amostra (L) dos fatores de atraso, das difusividades térmicas efetivas (α), das difusividades térmicas efetivas médias (α_m), dos coeficientes de determinação (R^2), dos coeficientes de determinação ajustado (Ra^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio

quadrático médio (DQM) das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3, para a temperatura de -140 °C.

Os valores de difusividade térmica efetiva para a temperatura de -140 °C apresentou valores maiores que os obtidos para as temperaturas de -20, -60 e -100 °C para todas as amostras, de modo que a amostra de albúmen sólido (FC2) apresentou uma difusividade efetiva média de $3,05 \times 10^{-6}$ mm²/s para o modelo de Fourier e $3,07 \times 10^{-6}$ m²/s para o modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte. As amostras FC1, F1, F2 e F3 apresentaram aumento na difusividade térmica efetiva média de acordo com o aumento da porcentagem de albúmen sólido, obtendo os seguintes valores 2,72 mm²/s, 2,87 mm²/s, 2,88 mm²/s e 3,14 mm²/s para o modelo de Fourier e 2,91 mm²/s, 2,75, 2,91 mm²/s e 2,95 mm²/s para o modelo I de Cavalcanti-Mata, respectivamente.

No que se refere aos coeficientes de determinação (R^2), dos coeficientes de determinação ajustado (Ra^2), ambos apresentaram valores entre a 80,48% e 99,88% para todas as amostras, quando calculados pelo modelo de Fourier e valores entre 96,98% e 99,87% para o modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte. O erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM), todas as amostras apresentaram valores inferiores a 1, de modo que, ao observar esses parâmetros é possível identificar que o modelo I de Cavalcanti-Mata representa melhor a cinética de congelamento das amostras a -140 °C.

Ferreira (2018) ao estudar a cinética de congelamento de umbuzada sob diferentes temperaturas, também identificou que com o aumento da concentração da polpa de umbu e a diminuição da temperatura, houve o aumento da difusividade térmica efetiva média.

Tabela 9: Parâmetros e coeficientes do modelo de Fourier e do modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento das amostras controle FC1 e FC2 e das formulações F1, F2 e F3 sob a temperatura de -140 °C.

Temperatura (°C)	Formulação	Fases	Modelo de Fourier							
			E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM
-140 °C	FC1	I	4,97	1,02	2,72	94,31	94,23	0,151	0,064	0,0001
		III		3,36		99,88	99,86	0,001	0,019	0,0004
	FC2	I	4,97	1,14	3,05	99,62	99,43	0,030	0,054	0,0003
		III		3,34		99,68	99,66	0,001	0,019	0,0004
	F1	I	4,97	1,40	2,87	94,98	92,47	0,001	0,071	0,0005
		III		3,51		99,86	98,64	0,005	0,020	0,0003
	F2	I	4,97	1,48	2,88	86,99	80,48	0,016	0,082	0,0001
		III		3,68		99,76	99,75	0,017	0,018	0,0005
	F3	I	4,97	0,95	3,14	99,91	99,86	0,001	0,064	0,0004
		III		3,92		99,87	99,86	0,005	0,020	0,0008
Temperatura (°C)	Formulação	Fases	Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte							
			E' (mm)	α (mm ² /s)	α média (mm ² /s)	R ²	Ra ²	P	SE	DQM
-140 °C	FC1	I	4,97	3,09	2,91	97,58	96,98	0,029	0,032	0,0006
		III		3,39		99,87	99,85	0,005	0,005	0,0075
	FC2	I	4,97	1,37	3,07	99,73	99,59	0,074	0,031	0,0019
		II		3,34		99,68	99,66	0,052	0,015	0,0089
	F1	I	4,97	2,83	2,75	99,59	99,38	0,044	0,043	0,0006
		II		3,21		99,86	99,85	0,046	0,015	0,0007
	F2	I	4,97	1,83	2,91	99,38	99,07	0,072	0,036	0,0008
		II		3,70		99,76	99,75	0,014	0,013	0,0014
	F3	I	4,97	2,86	2,95	99,86	99,79	0,068	0,027	0,0009
		II		3,51		99,86	99,85	0,016	0,013	0,0103

4.2. Cinética de liofilização

Na Figura 20 estão expressas as curvas de secagem obtidas através do ajuste do modelo de Fick, com seis termos na série, aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

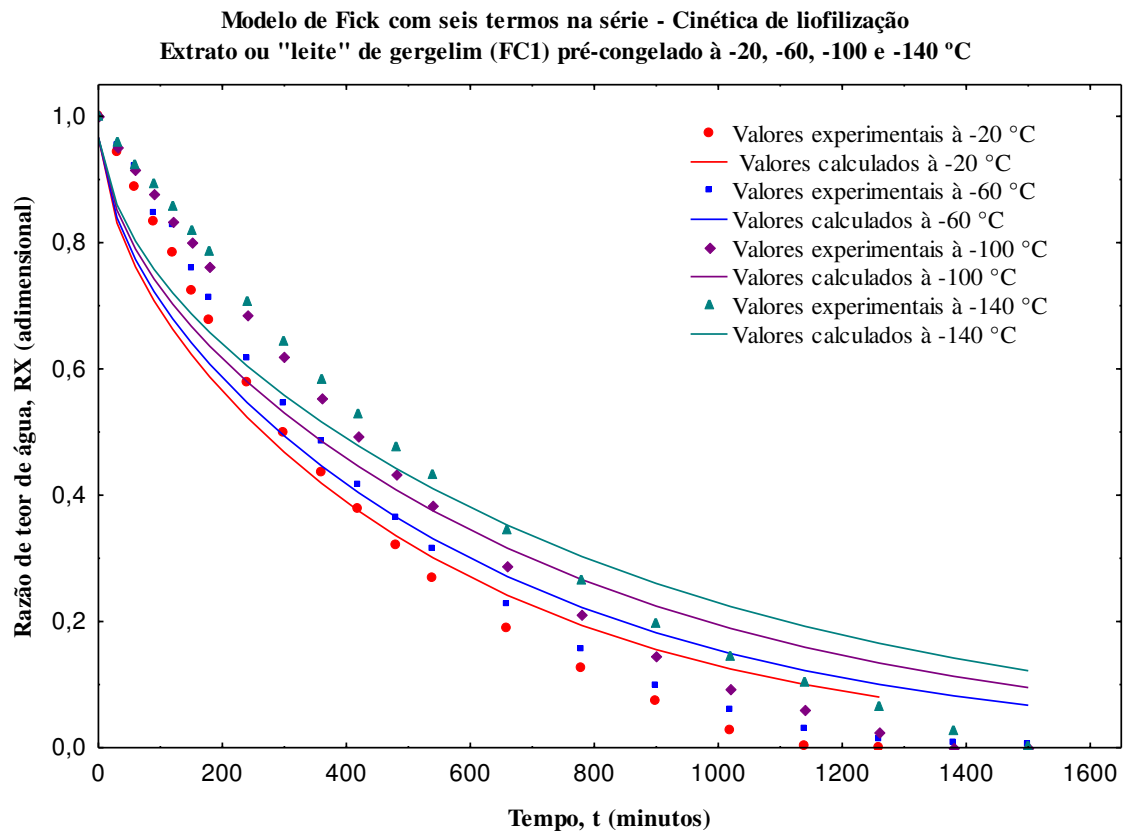


Figura 20: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.

Avaliando-se a Figura 20, pode-se observar que as amostras submetidas às temperaturas mais brandas no pré-congelamento apresentaram maiores taxas de remoção de água ao longo do processo de liofilização. A amostra submetida ao pré-congelamento com temperatura de -20°C apresentou menor tempo de liofilização (1250 minutos) quando comparada às amostras que foram pré-congeladas em temperaturas inferiores; a amostra submetida a pré-congelamento em -140 °C teve um tempo de secagem de aproximadamente 1500 minutos. Comportamento semelhante foi observado por Sousa et al. (2021) nas cinéticas de liofilização de leite de assino nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140°C, os autores afirmaram que o congelamento rápido, realizado em temperaturas muito baixas, favorece a formação de cristais de gelo de maior tamanho e consequentemente gera maior

porosidade, estes fatores são responsáveis por facilitar a remoção da água dos alimentos durante a liofilização.

Constata-se pela Figura 21 pode-se observar as curvas de secagem obtidas através do ajuste do modelo de Fick com seis termos na série, aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização do albúmen de coco verde (FC2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

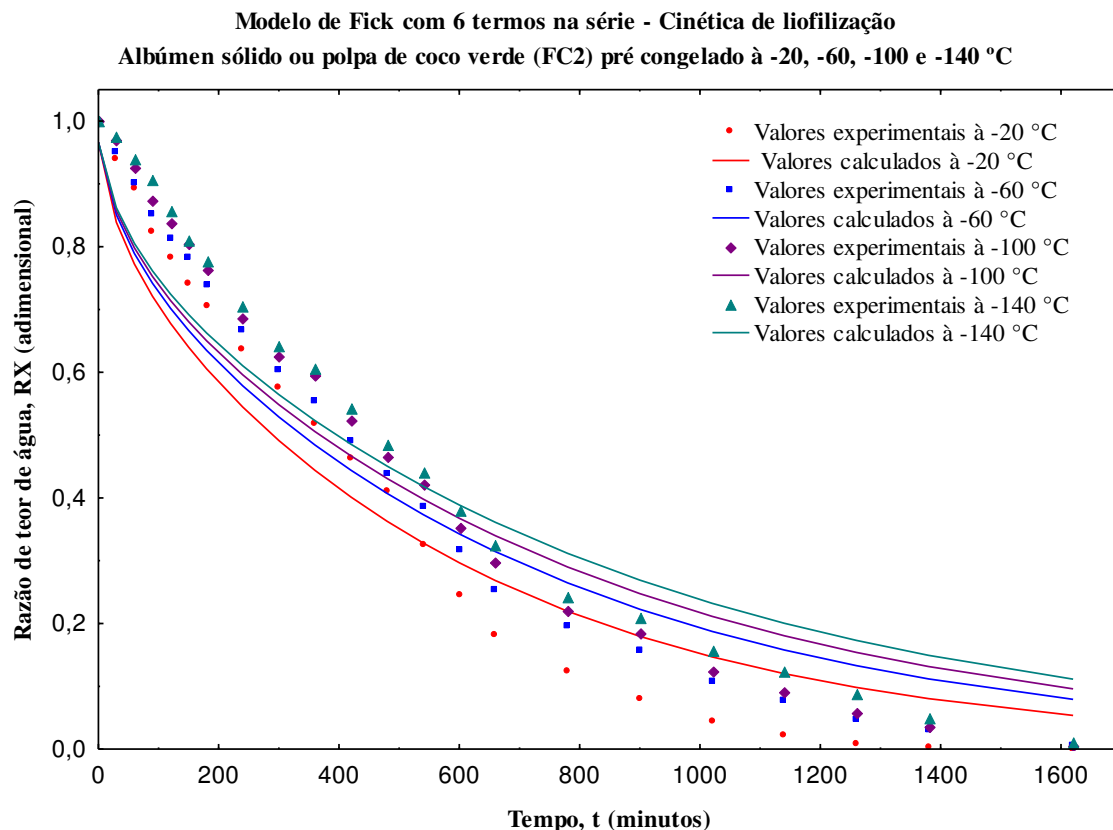


Figura 21: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.

O comportamento da amostra avaliada foi semelhante ao observado para o extrato de gergelim (FC1), podendo ser observada uma influência direta da temperatura aplicada no pré-congelamento com o tempo de liofilização. O tempo de secagem das amostras submetidas ao pré-congelamento em -20 °C foi de aproximadamente 1400 minutos, enquanto as amostras submetidas ao pré-congelamento de -140 °C foi de aproximadamente 1600 minutos.

Encontra-se na Figura 22 as curvas de secagem obtidas por meio do ajuste do modelo de Fick com seis termos da série, aos dados experimentais obtidos nas cinéticas da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

Modelo de Fick com 6 termos na série - Cinética de liofilização da formulação com 10% de Albúmen sólido de coco verde (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C

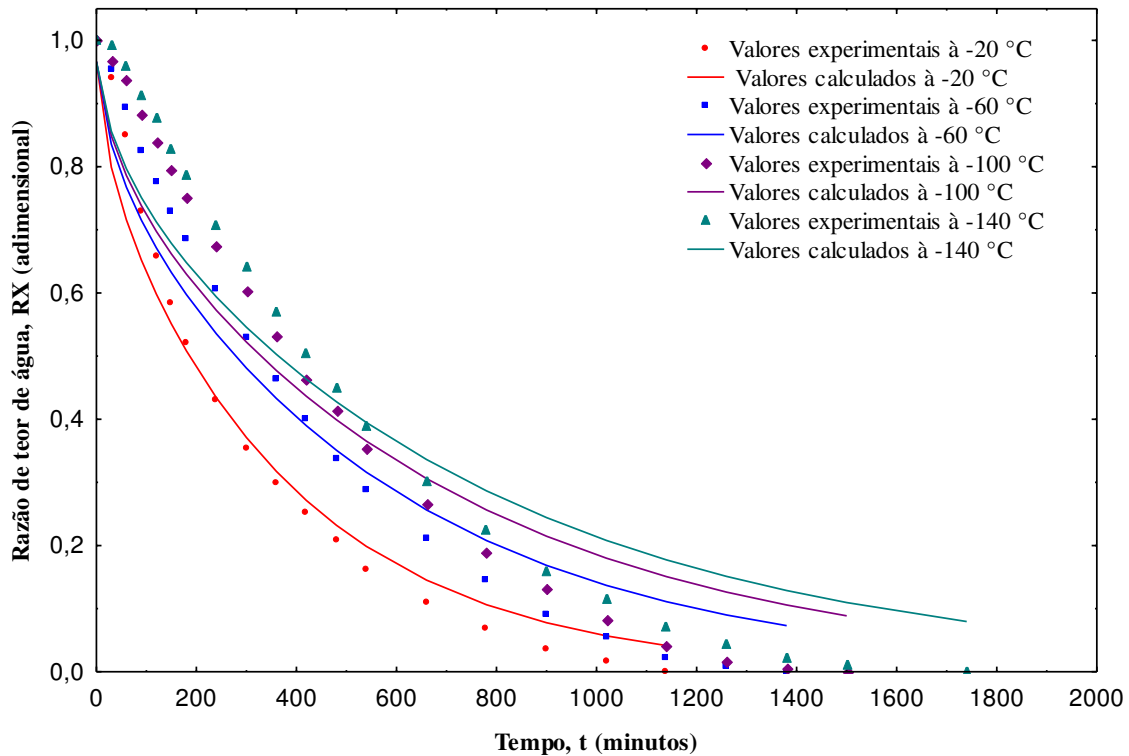


Figura 22: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.

A temperatura aplicada no pré-congelamento também influenciou o tempo de liofilização da formulação F1. O tempo de secagem das amostras submetidas ao pré-congelamento em -20 °C foi de aproximadamente 1100 minutos, enquanto as amostras submetidas ao pré-congelamento à temperatura -140 °C foi de aproximadamente 1750 minutos.

Na Figura 23 encontram-se as curvas de secagem obtidas pelo ajuste do modelo de Fick com seis termos na série, aos dados experimentais obtidos nas cinéticas da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2, pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C).

Modelo de Fick com 6 termos na série - Cinética de liofilização
da formulação com 20% de Albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C

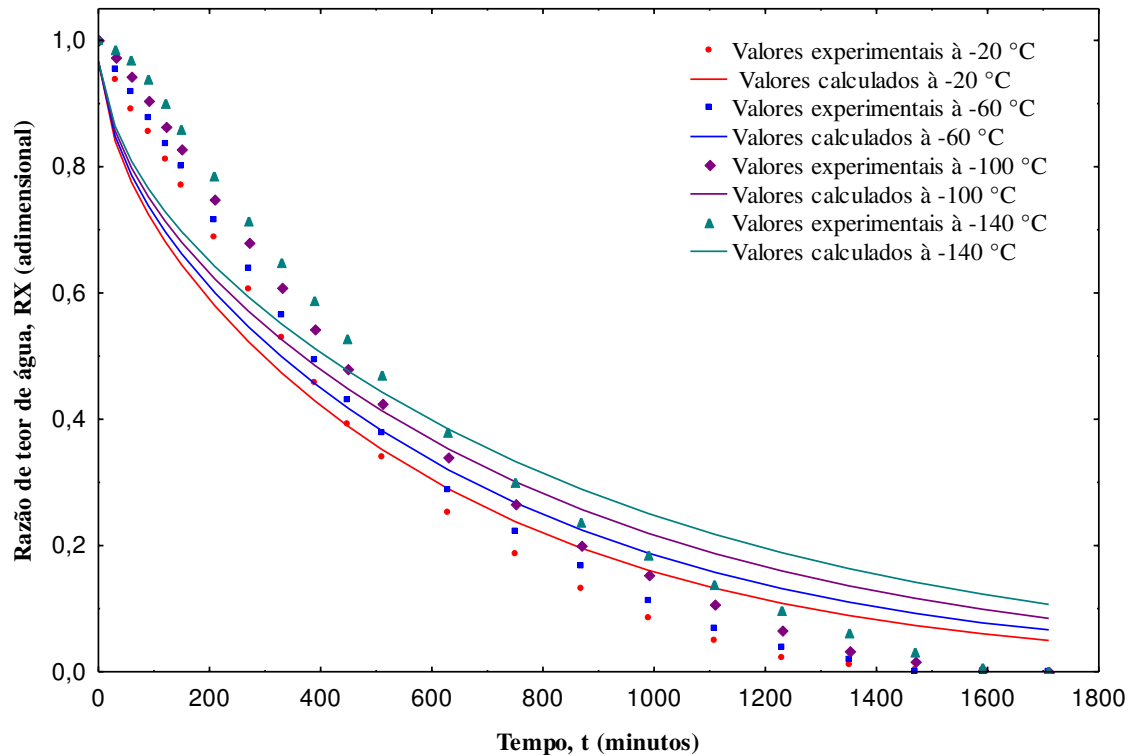


Figura 23: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.

O tempo de secagem das amostras submetidas ao pré-congelamento em -20 °C foi de aproximadamente 1450 minutos, enquanto as amostras submetidas ao pré-congelamento de -140 °C foi de aproximadamente 1800 minutos.

A Figura 24 apresenta as curvas de secagem obtidas através do ajuste do modelo de Fick com seis termos na série, aos dados experimentais obtidos nas cinéticas da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

Modelo de Midilli et al. - Cinética de liofilização
da formulação com 30% de Albúmen sólido de coco verde (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C

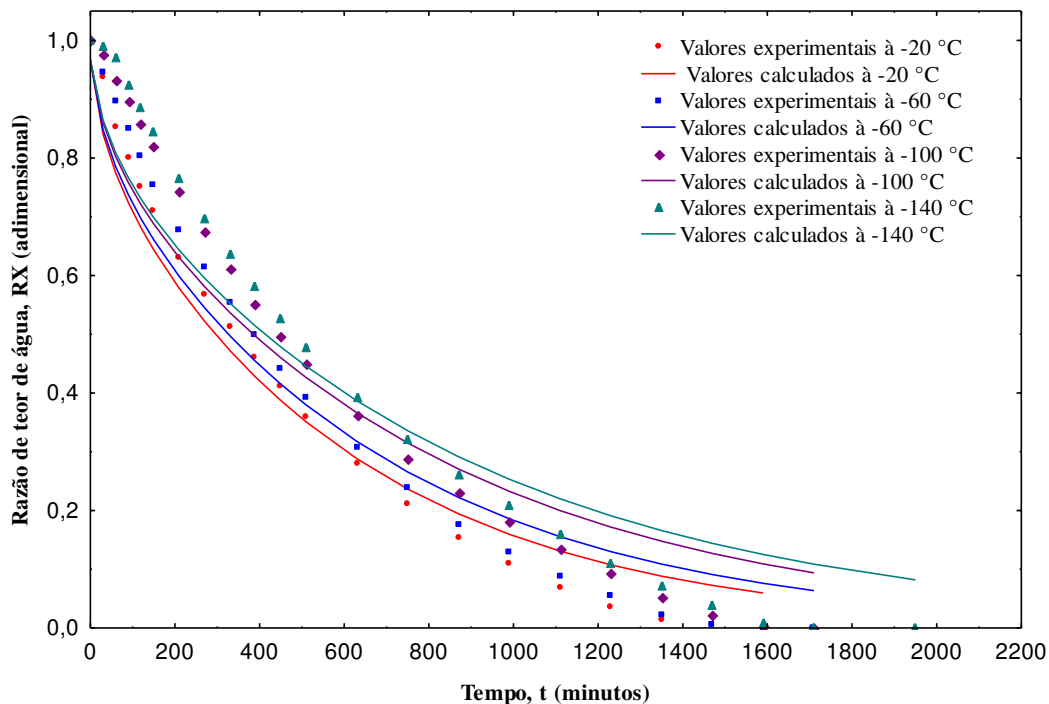


Figura 24: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.

O tempo de secagem das amostras submetidas ao pré-congelamento em -20 °C foi de aproximadamente 1400 minutos, enquanto as amostras submetidas ao pré-congelamento de -140 °C foi de aproximadamente 1950 minutos. Ao comparar as cinéticas de secagem de todas as amostras, verifica-se que o extrato de gergelim requereu menor tempo de secagem quando comparado as demais amostras, pode-se afirmar também que a adição de albúmen sólido de coco verde provoca o aumento do tempo do processo de secagem.

Na Tabela 10, estão expostos os parâmetros da cinética de liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Tabela 10: Parâmetros da cinética de liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de

Fick						
T (°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	R ²	R ² _a	Ds (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	R ²	R ² _a
-20	3,097	90,54	89,9	3,081	93,57	93,19
-60	2,805	90,95	90,49	2,786	93,67	93,35
-100	2,413	89,40	88,89	2,396	92,31	91,94
-140	2,136	88,52	87,99	2,119	91,87	91,5
T (°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	R ²	R ² _a	Ds (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	R ²	R ² _a
-20	3,076	93,95	93,59	3,076	94,06	93,71
-60	2,782	93,95	93,64	2,781	94,04	93,74
-100	2,392	92,66	92,31	2,391	92,75	92,40
-140	2,116	92,27	91,91	2,115	92,37	92,41
T (°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	R ²	R ² _a	Ds (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	R ²	R ² _a
-20	3,075	94,10	93,75	3,076	94,13	93,78
-60	2,781	94,07	93,77	2,781	94,09	93,79
-100	2,392	92,79	92,44	2,392	92,81	92,46
-140	2,115	92,41	92,06	2,115	92,43	92,08

determinação (R²), coeficientes de determinação ajustado (R²_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Pode-se observar que os valores dos coeficientes de determinação aumentam com o acréscimo dos números de termos da série. Contudo, não houve aumento significativo da difusividade de sublimação efetiva (Ds) com relação aos termos das séries, que variou de 2,115x10⁻⁹m²s⁻¹ a 3,097x10⁻⁹ m² s⁻¹ e os coeficientes de determinação foram superiores a 90%. Foi verificada uma correlação entre a temperatura utilizada no pré-congelamento do material e a difusividade de sublimação efetiva, valores superiores de difusividade foram observados em temperaturas mais brandas de congelamento (-20 °C).

Comportamento similar foi observado por Vieira (2012) ao estudar a cinética de secagem de fatias de abacaxi pré-congeladas sob as temperaturas de -14, -24 e -34 °C, ao ajustar a solução analítica da Segunda Lei de Fick para placa plana, também obteve o maior valor de difusividade efetiva na maior temperatura de congelamento (-24 °C).

Na Tabela 11, estão expostos os parâmetros da cinética de liofilização do albúmen sólido do coco verde (FC2), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Tabela 11: Parâmetros da cinética de liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140).

Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,82	90,51	90,03	2,8	93,10	92,75
-60	2,42	90,98	90,05	2,4	93,85	93,54
-100	2,22	89,48	88,95	2,2	92,69	92,32
-140	2,07	88,71	88,14	2,05	92,25	91,86
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,8	93,42	93,18	2,8	93,51	93,18
-60	2,4	94,21	94,02	2,4	94,31	94,02
-100	2,2	93,09	92,84	2,2	93,19	92,84
-140	2,05	92,68	92,42	2,05	92,79	92,42
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,8	93,55	93,22	2,8	93,57	93,24
-60	2,4	94,34	94,05	2,4	94,36	94,07
-100	2,2	93,23	92,89	2,2	93,25	92,91
-140	2,05	92,83	92,47	2,18	92,85	92,49

Os valores obtidos para a difusividade de sublimação efetiva (D_s) do albúmen sólido de coco verde variaram de $2,05 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $2,82 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valores inferiores de difusividade foram observados na menor temperatura de congelamento (-140 °C). Sousa et al. (2021) avaliando a difusividade efetiva para o modelo de Fick na cinética de liofilização do leite de assino, obtiveram valores semelhantes de difusividade efetiva ($2,83 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $3,99 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

A Tabela 12 expressa os parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Tabela 12: Parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140).

Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	4,39	93,45	92,94	4,371	96,18	95,88
-60	2,94	91,18	90,62	2,927	94,12	93,75
-100	2,50	88,51	87,93	2,478	91,70	91,28
-140	2,27	87,35	86,71	2,241	90,72	90,25
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	4,365	96,56	96,29	4,364	96,72	96,46
-60	2,923	94,49	94,14	2,922	94,6	94,26
-100	2,473	92,08	91,68	2,472	92,18	91,78
-140	2,235	91,12	90,67	2,234	91,23	90,78
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	4,364	96,72	96,46	4,364	96,74	96,48
-60	2,922	94,64	94,30	2,922	94,66	94,32
-100	2,472	92,22	91,83	2,472	92,24	91,85
-140	2,233	91,26	90,82	2,233	91,27	90,83

Os valores obtidos para a difusividade de sublimação efetiva (Ds) da formulação F1 variaram de $2,23 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $4,39 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valores inferiores de difusividade foram observados na menor temperatura de congelamento (-140 °C).

Podemos observar através da Tabela 13 os parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Tabela 13: Parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,76	91,72	91,30	2,742	94,22	93,93
-60	2,50	89,91	89,40	2,478	92,91	92,55
-100	2,24	88,87	88,31	2,218	92,04	91,64
-140	2,02	86,77	86,10	1,993	90,37	89,88
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,739	91,72	94,25	2,738	94,22	94,35
-60	2,474	89,91	92,93	2,474	92,91	93,03
-100	2,213	88,87	92,04	2,213	92,04	92,14
-140	1,987	86,77	90,34	1,986	90,37	90,44
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,715	94,65	94,38	2,738	94,67	94,40
-60	2,473	93,41	93,08	2,473	93,43	93,10
-100	2,212	92,55	92,17	2,212	92,57	92,19
-140	1,986	90,94	90,48	1,986	90,96	90,50

Os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) foram superiores a 90% para todas as temperaturas. Os valores obtidos para a difusividade de sublimação efetiva (Ds) da formulação F2 variaram de $1,98 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $2,76 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valores inferiores de difusividade foram observados na menor temperatura de congelamento (-140 °C).

Através da Tabela 14 podemos observar os parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Tabela 14: Parâmetros da cinética de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3), por meio do modelo de Fick até o 6 termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) para as quatro temperaturas (-20, -60, -100, -140 °C).

Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,75	93,82	93,51	2,753	96,43	96,25
-60	2,50	92,30	91,91	2,495	95,01	94,76
-100	2,13	89,37	88,83	2,118	92,69	92,32
-140	1,99	88,40	87,82	1,974	91,81	91,40
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,751	96,78	96,61	2,751	96,88	96,72
-60	2,492	95,36	95,12	2,492	95,45	95,22
-100	2,114	93,10	92,75	2,113	93,20	92,86
-140	1,969	92,23	91,84	1,968	92,33	91,94
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	2,751	96,93	96,77	2,751	96,95	96,79
-60	2,491	95,49	95,26	2,491	95,51	95,28
-100	2,112	93,24	92,90	2,112	93,26	92,92
-140	1,968	92,37	91,98	1,968	92,39	92,00

Os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) foram superiores a 90% para todas as temperaturas. Os valores obtidos para a difusividade de sublimação efetiva (Ds) da formulação F2 variaram de $1,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $2,75 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valores inferiores de difusividade foram observados na menor temperatura de congelamento (-140 °C).

Analisando a Figura 25, pode-se observar que o modelo matemático de Cavalcanti-Mata apresentou ajuste satisfatório aos dados experimentais das cinéticas de liofilização do extrato de gergelim (FC1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

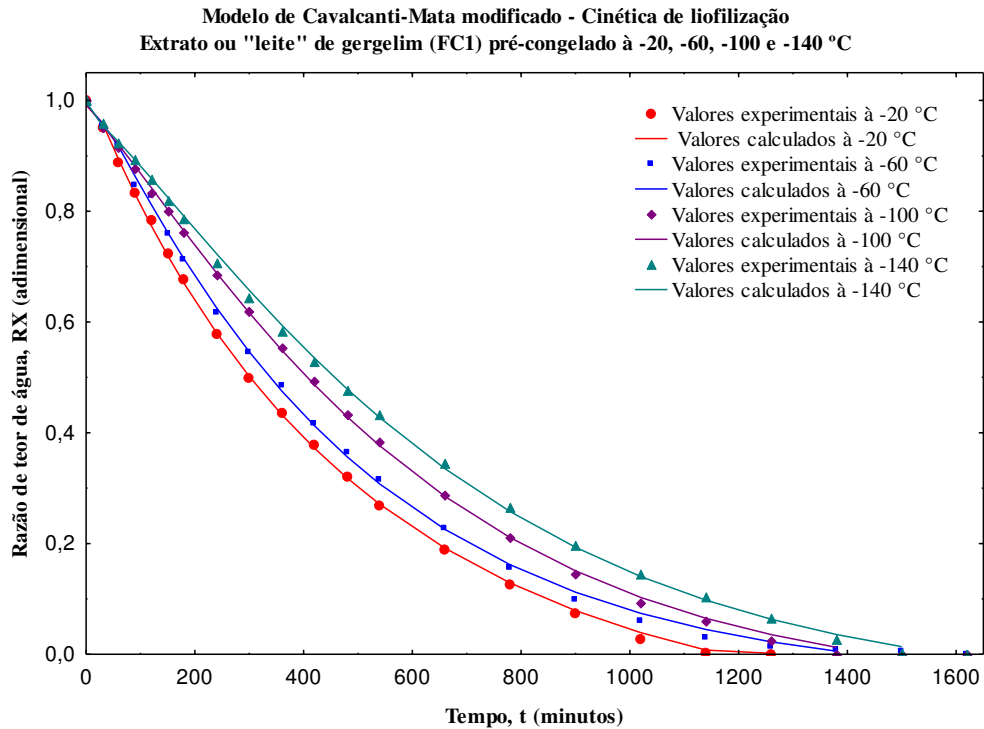


Figura 25: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

Na Figura 26 pode-se observar o ajuste do modelo de Lewis aos dados experimentais das cinéticas de liofilização do extrato de gergelim (FC1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

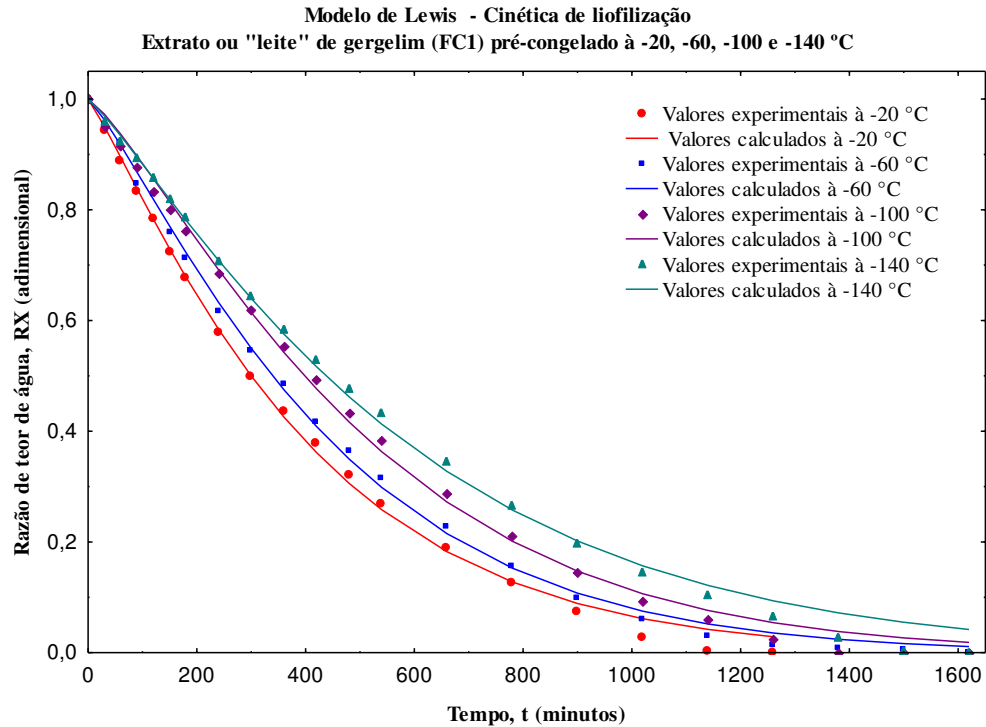


Figura 26: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.

Observa-se na Figura 27, o ajuste do modelo matemático de Page modificado por Cavalcanti-Mata aos dados experimentais das cinéticas de liofilização do extrato de gergelim (FC1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

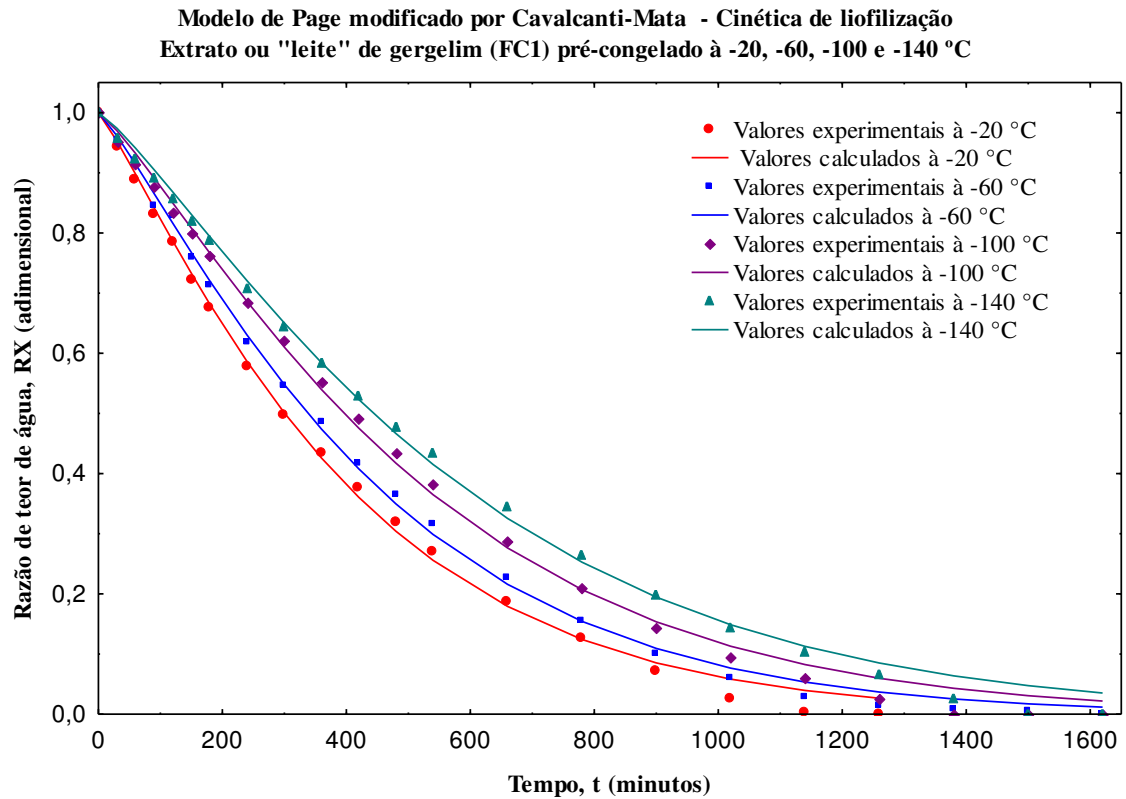


Figura 27: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.

Diante da Figura 28, observa-se o ajuste do modelo de Midilli aos dados experimentais das cinéticas de liofilização do extrato de gergelim (FC1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

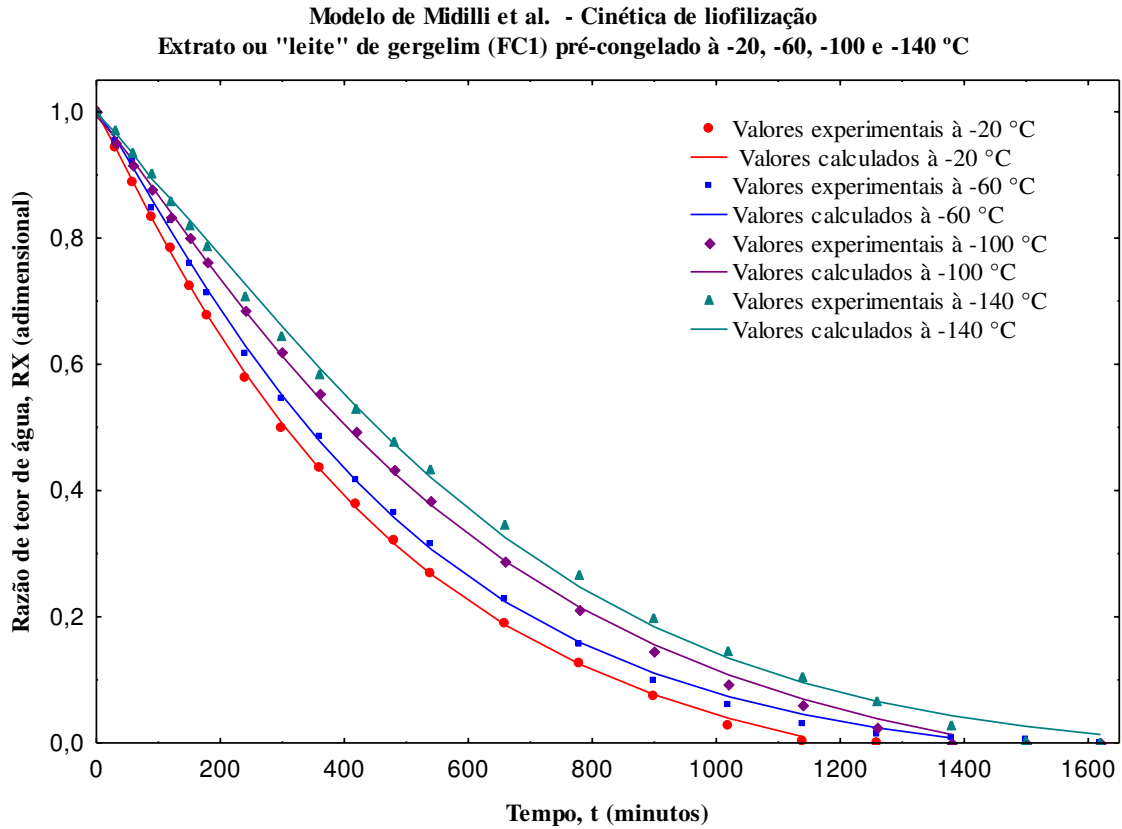


Figura 28: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al.

A Tabela 15 expressa os parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Cavalcanti-Mata, Lewis, Page e Midilli et al. aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização do extrato de gergelim (FC1) utilizando diferentes temperaturas no pré-congelamento (-20, -60, -100 e -140 °C).

Tabela 15: Parâmetros calculados a partir da secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) pré-congelado à -20, -60, -100 e - 140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al..

Cavalcanti-Mata modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,5079	7,283	0,8719	-0,514	0,4568	99,95	99,94	4,68	0,029	0,0001
-60 °C	1,4334	3,844	0,9782	-0,4421	0,6008	99,92	99,91	0,11	0,031	0,0003
-100 °C	1,0467	0,842	1,1853	-0,0617	0,00002	99,95	99,94	1,63	0,029	0,0028
-140 °C	1,0404	0,594	1,2175	-0,0626	0,000003	99,94	99,93	2,24	0,035	0,0013
Lewis modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)				R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	6,501				99,17	99,07	2,19	0,072	0,0078	
-60 °C	5,834				99,04	98,94	2,27	0,051	0,0092	
-100 °C	5,001				98,47	98,31	2,74	0,089	0,0114	
-140 °C	4,501				98,53	98,38	2,64	0,088	0,0002	
Page modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM		
-20 °C	2,590		1,155	99,78	99,67	4,2	0,074	0,0218		
-60 °C	1,895		1,185	99,86	99,8	3,19	0,024	0,0177		
-100 °C	1,333		1,212	99,71	99,6	2,88	0,087	0,0356		
-140 °C	1,138		1,216	99,71	99,6	3,72	0,091	0,0372		
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	k _s	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,0007	0,0014	1,0693	-0,00005	99,97	99,96	0,07	0,023	0,0004	
-60 °C	1,0015	0,0008	1,1378	-0,00002	99,93	99,91	2,07	0,030	0,0026	
-100 °C	1,0467	0,0006	1,1555	-0,00004	99,93	99,92	0,46	0,028	0,0278	
-140 °C	1,0401	0,0001	1,3250	-0,00001	99,82	99,80	4,73	0,032	0,0320	

Todos os modelos apresentaram coeficientes de determinação superiores a 98% e baixos valores de desvio quadrático médio (DQM) e erro médio estimado (SE), indicando ajuste satisfatório dos modelos aos dados experimentais. Contudo, de acordo com a análise

de todos os parâmetros estatísticos pode-se inferir que o modelo de Cavalcanti-Mata apresenta maior confiabilidade para descrever o processo de secagem por liofilização do extrato ou “leite” de gergelim (FC1). Os dados de difusividade expressos pelo modelo de Cavalcanti-Mata também mostram que quanto menor a temperatura de congelamento, menor a difusividade do produto no processo de liofilização.

Foi verificada correlações entre os parâmetros a_1 , n_1 , a_2 e n_2 apresentados pelo modelo de Cavalcanti-Mata modificado e as temperaturas de congelamento. Os parâmetros a_1 , n_2 diminuíram com a diminuição da temperatura, enquanto foi verificado um acréscimo nos valores dos parâmetros n_1 , a_2 com a diminuição da temperatura de congelamento.

Quando os parâmetros estatísticos são analisados em conjunto, podem dimensionar a qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais. Coeficientes de determinação superiores a 0,95 indicam que o modelo apresenta elevada confiabilidade para prever com precisão o comportamento do produto com relação ao processo avaliado. Contudo, este parâmetro deve ser avaliado simultaneamente com outros parâmetros como o qui-quadrado (χ^2) e desvio quadrático médio (DQM), em que valores de R^2 próximos a 1 e valores de χ^2 e DQM próximos a 0 indicam maior eficiência do modelo matemático na descrição do processo (ALVES et al., 2019; KENENI et al., 2019).

Com relação ao modelo de Midilli, pode-se observar uma tendência a diminuição no parâmetro K_s com a diminuição da temperatura de congelamento e variou de 0,0014 a 0,0001. Comportamento semelhante foi observado por Oliveira (2016) na liofilização de polpa de maracujá acrescida com maltodextrina e pré-congeladas à -25 °C e -170 °C, apresentaram K_s correspondente a 0,002003 e 0,000798.

Por meio da Figura 29, observa-se o ajuste do modelo de Cavalcanti-Mata modificado, aos dados experimentais das cinéticas de liofilização o albúmen sólido de coco verde (FC2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

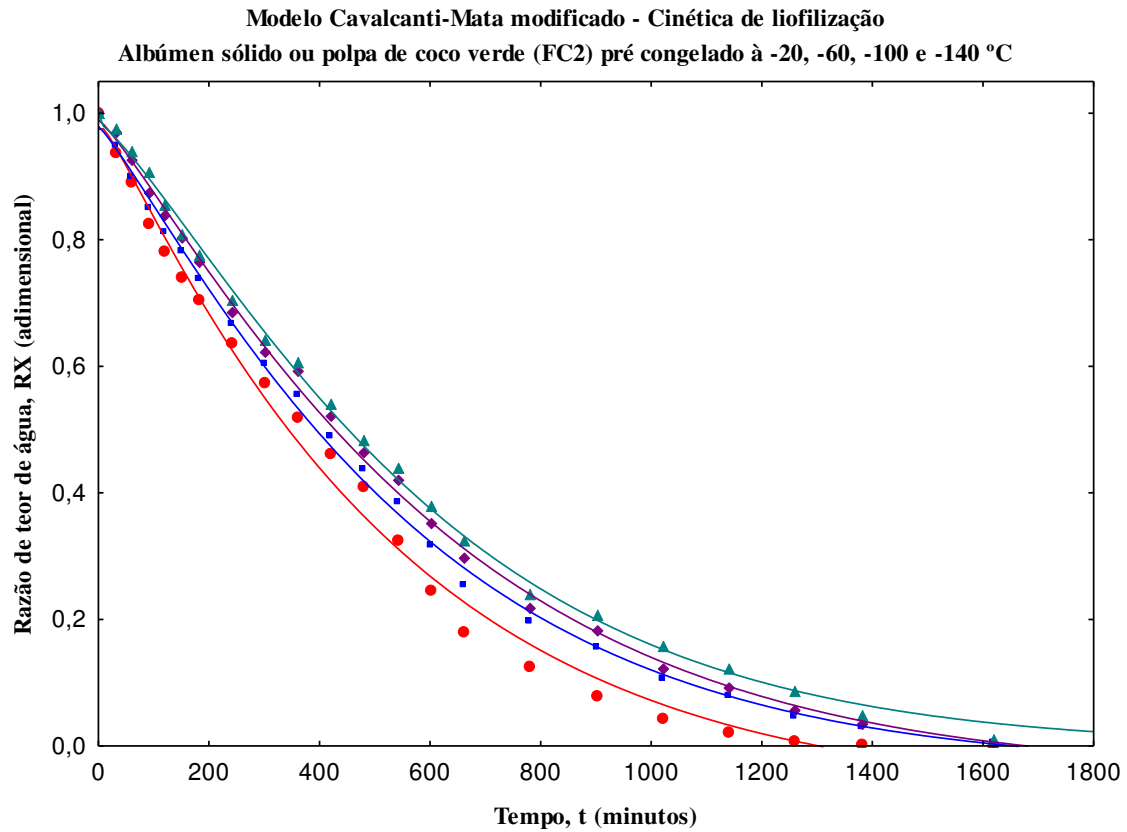


Figura 29: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

Avaliando a Figura 30, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização e o ajuste do modelo de Lewis modificado, aos dados experimentais das cinéticas de liofilização o albúmen sólido de coco verde (FC2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

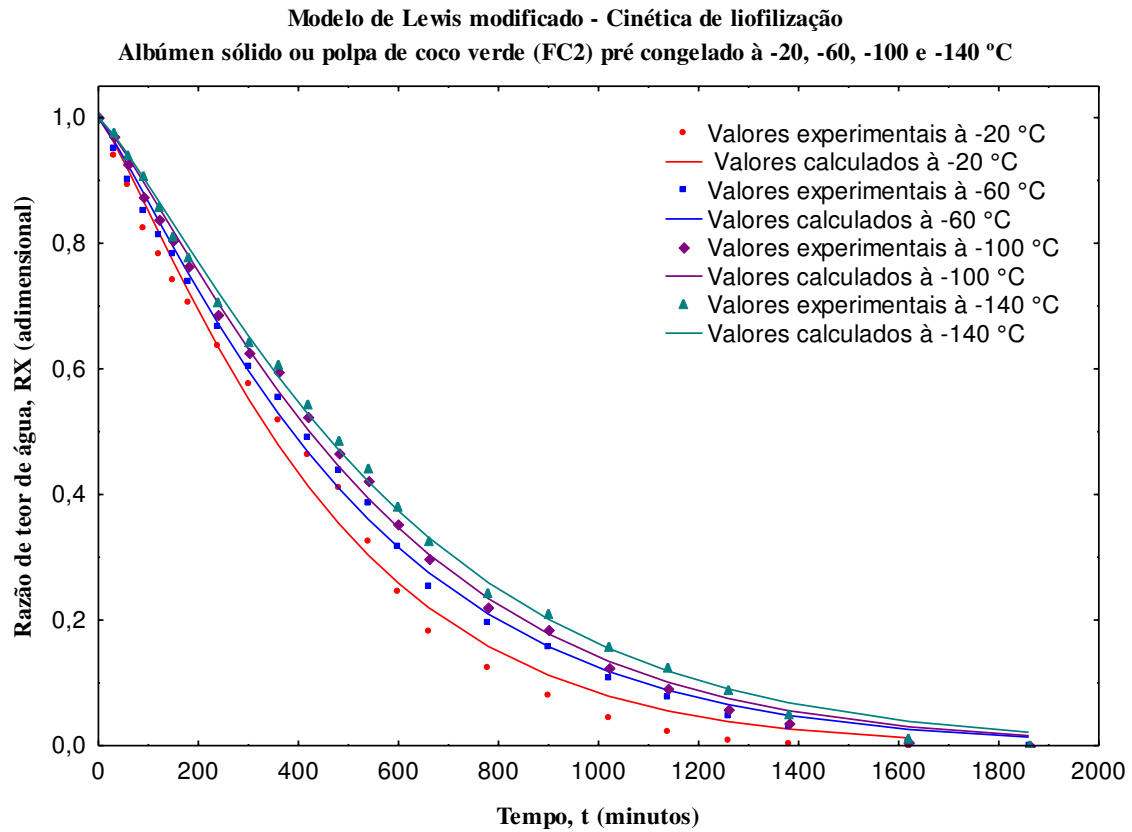


Figura 30: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.

A partir da Figura 31, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização e o ajuste do modelo de Page modificado, aos dados experimentais das cinéticas de liofilização o albúmen sólido de coco verde (FC2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

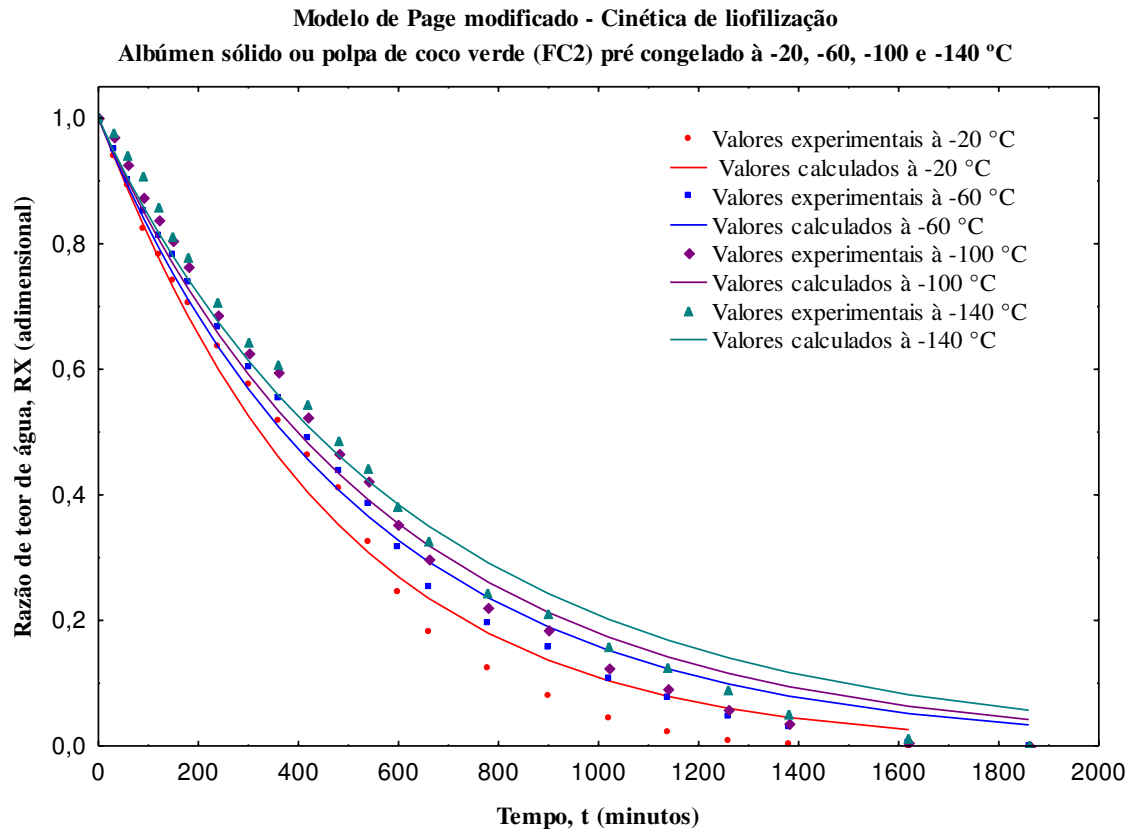


Figura 31: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.

Verificando a Figura 32 observa-se as curvas das cinéticas de liofilização e o ajuste do modelo de Midilli et al., aos dados experimentais das cinéticas de liofilização o albúmen sólido de coco verde (FC2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C.

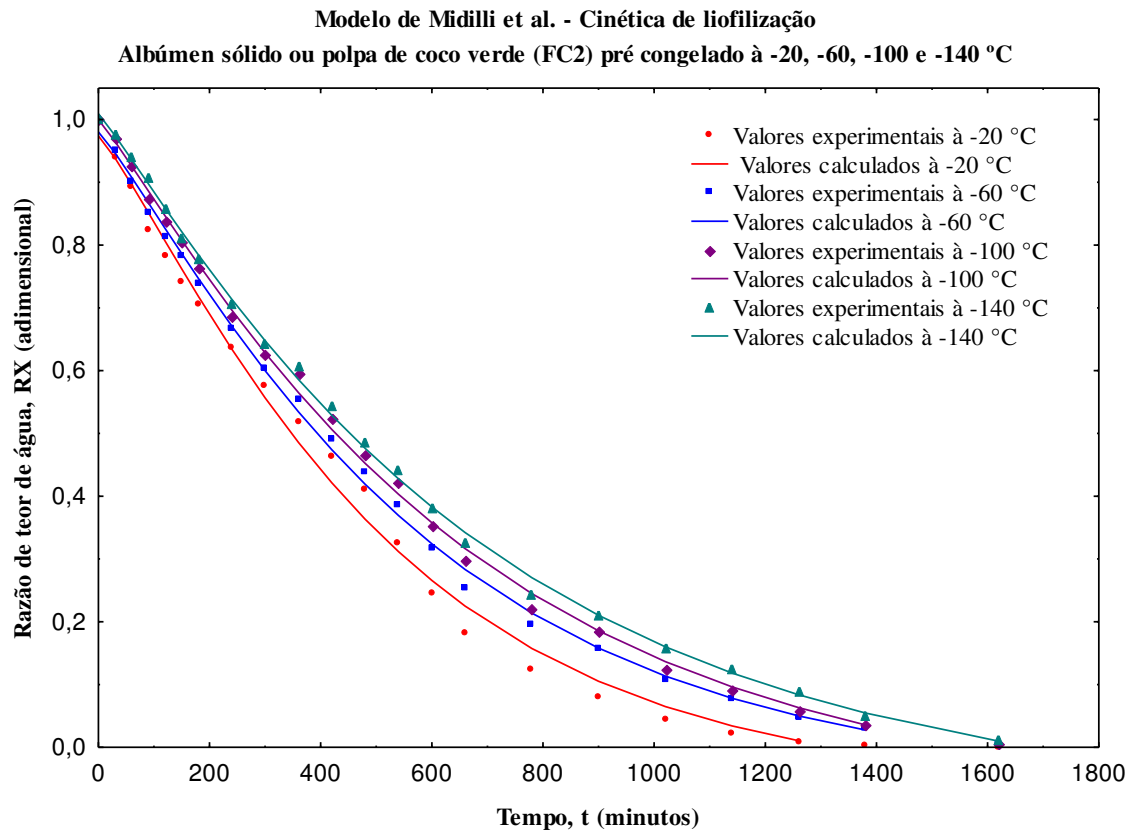


Figura 32: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido de coco verde (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al..

A Tabela 16 expressa os parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Cavalcanti-Mata, Lewis, Page e Midilli et al. aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização do albúmen sólido de coco verde utilizando diferentes temperaturas no pré-congelamento (-20, -60, -100 e -140 °C).

Tabela 16: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização do albúmen sólido (FC2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al..

Cavalcanti-Mata modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,369	7,283	1,0080	-0,3949	0,5981	99,38	99,13	0,037	0,014	0,0007
-60 °C	1,0520	3,844	1,1545	-0,0352	0,5975	99,84	99,77	0,045	0,005	0,0001
-100 °C	1,0144	0,842	1,1569	-0,0622	0,5448	99,86	99,80	0,051	0,027	0,0001
-140 °C	0,9847	0,594	1,2417	-0,0152	0,4777	99,84	99,77	0,090	0,045	0,0016
Lewis modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)				R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	6,501				98,28	98,09	0,171	0,067	0,0028	
-60 °C	5,834				99,08	98,98	0,121	0,022	0,0413	
-100 °C	5,001				98,81	98,68	0,170	0,087	0,0175	
-140 °C	4,501				98,66	98,51	0,109	0,086	0,0098	
Page modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n		R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	2,590		1,0289		98,53	98,37	0,144	0,069	0,0036	
-60 °C	1,895		0,09831		98,97	98,86	0,172	0,029	0,0181	
-100 °C	1,333		0,9849		98,66	98,51	0,209	0,089	0,0006	
-140 °C	1,139		0,9700		98,51	98,35	0,196	0,088	0,0005	
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	ks	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,0231	0,0044	0,9547	-0,00001	99,80	99,76	0,02	0,015	0,0007	
-60 °C	1,9990	0,0014	1,0624	-0,00003	99,96	99,95	0,07	0,002	0,0005	
-100 °C	1,0002	0,0005	1,1854	-0,00003	99,97	99,96	0,06	0,026	0,0002	
-140 °C	1,0101	0,0003	1,2429	-0,00001	99,97	99,96	0,04	0,007	0,0004	

Dentre os modelos matemáticos avaliados, o modelo de Cavalcanti-Mata e de Midilli et al. apresentaram melhores ajustes aos dados experimentais, quando comparado com os demais modelos, por apresentarem valores superiores nos coeficientes de determinação e

inferiores de DQM e SE. Assim como visto anteriormente com relação ao modelo de Fick, também pode-se observar que o produto apresenta maior difusividade quando é submetido a temperatura superior de congelamento ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os parâmetros a_1 , n_2 diminuíram com a diminuição da temperatura de congelamento e houve um acréscimo nos parâmetros n_1 , a_2 com a diminuição da temperatura de congelamento.

Com relação ao modelo de Midilli, pode-se observar uma tendência a diminuição no parâmetro K_s com a diminuição da temperatura de congelamento e variou de 0,0044 a 0,0003.

A partir da Figura 33, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1), pré-congelado nas temperaturas de -20 , -60 , -100 e $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o ajuste do modelo de Cavalcanti-Mata aos dados experimentais.

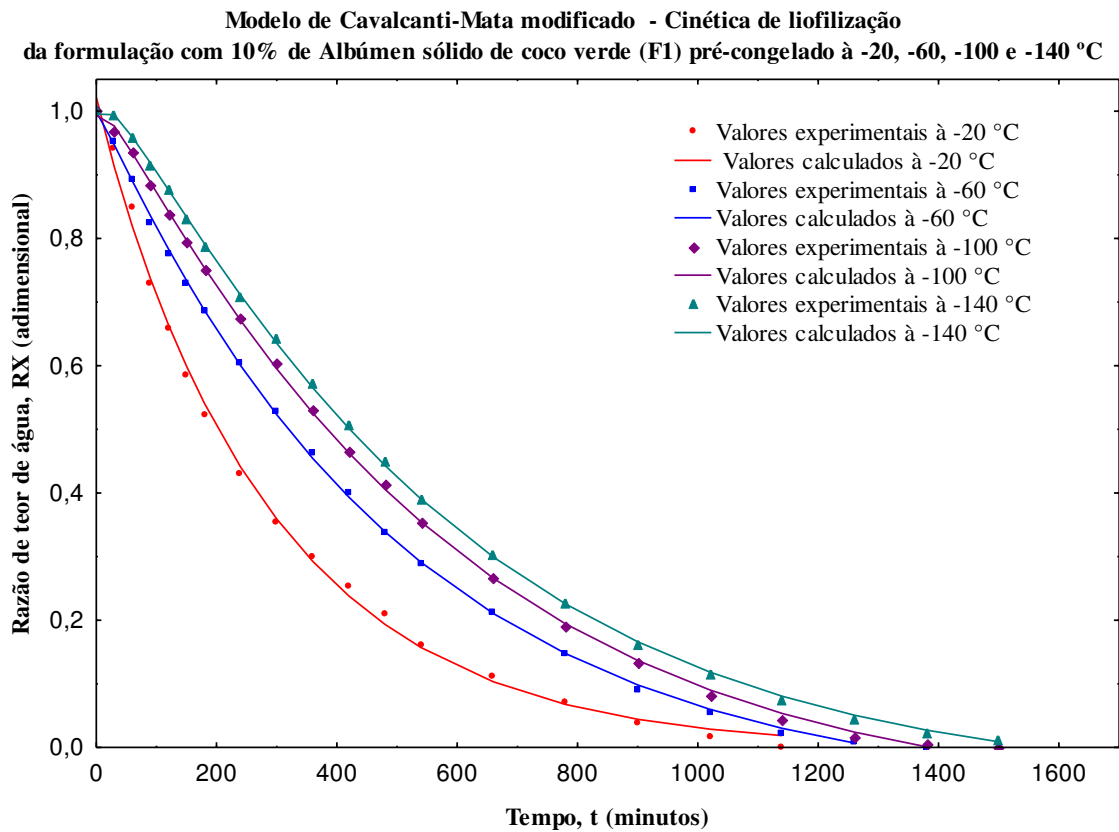


Figura 33: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20 , -60 , -100 e $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

Diante da Figura 34, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Lewis, aos dados experimentais.

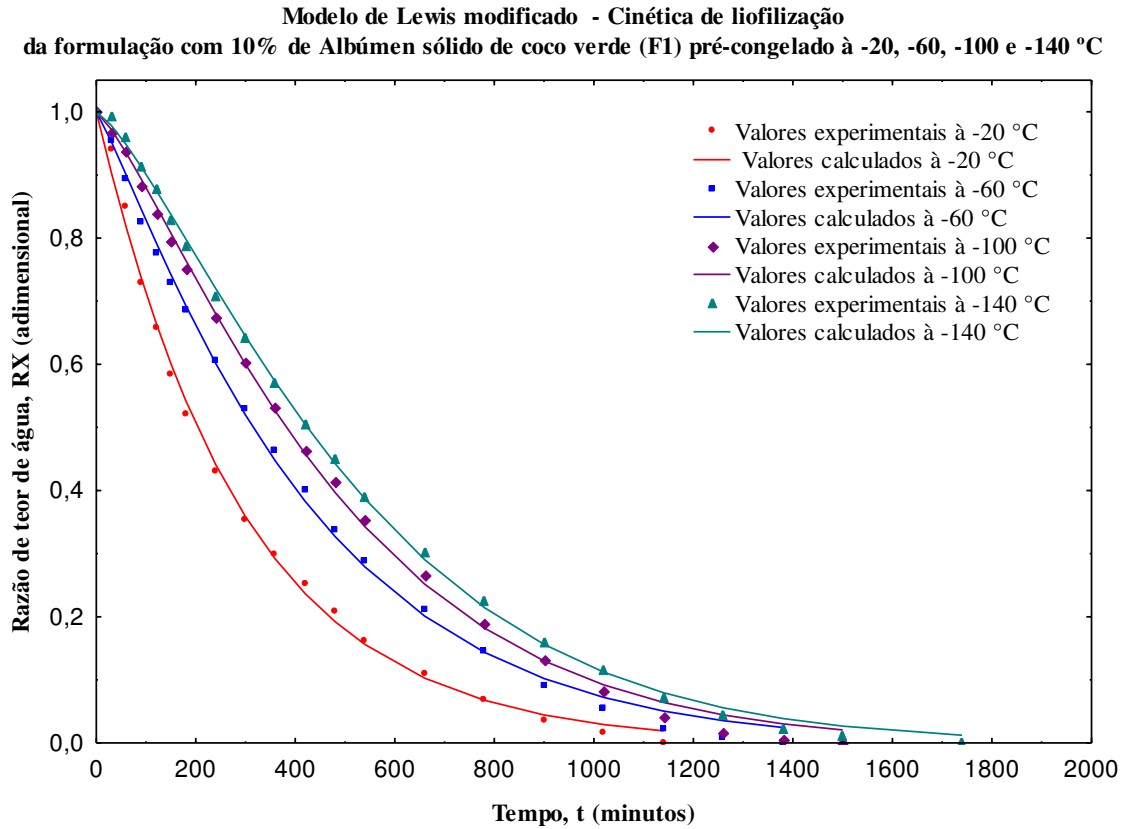


Figura 34: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.

Na Figura 35, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Midilli et al., aos dados experimentais.

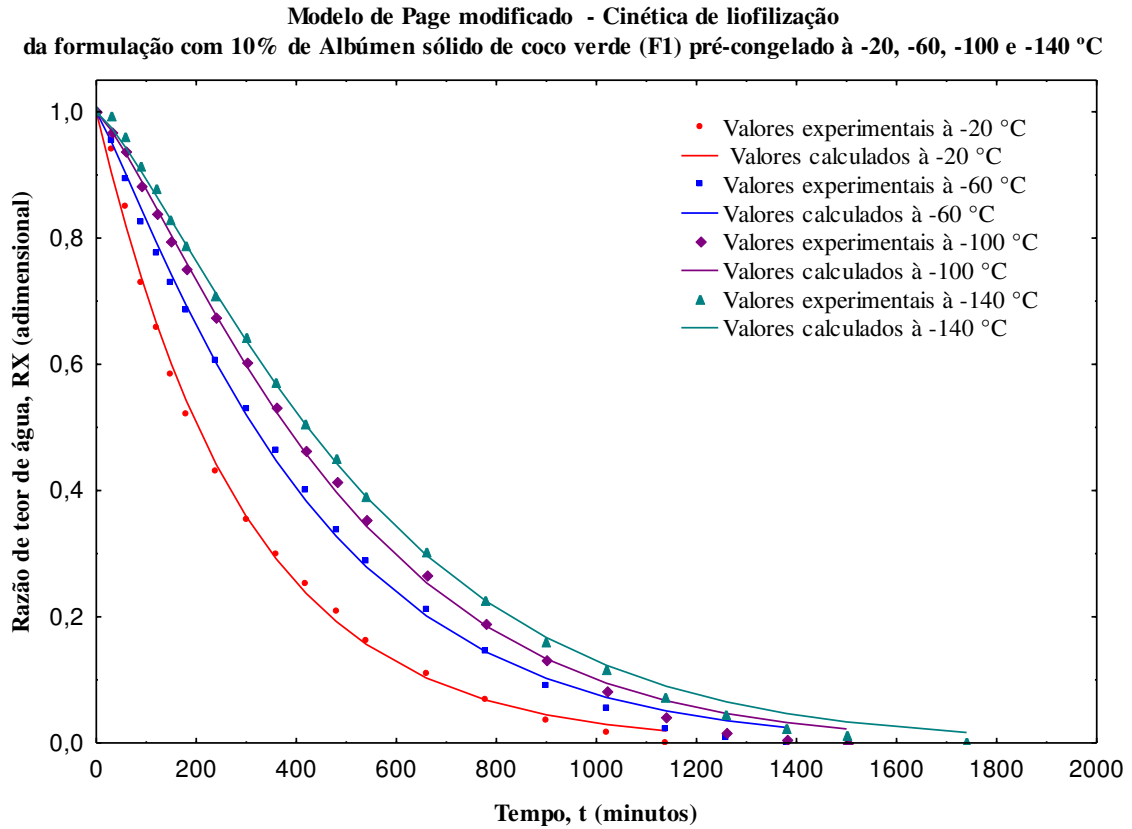


Figura 35: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.

Na Figura 36, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Midilli et al., aos dados experimentais.

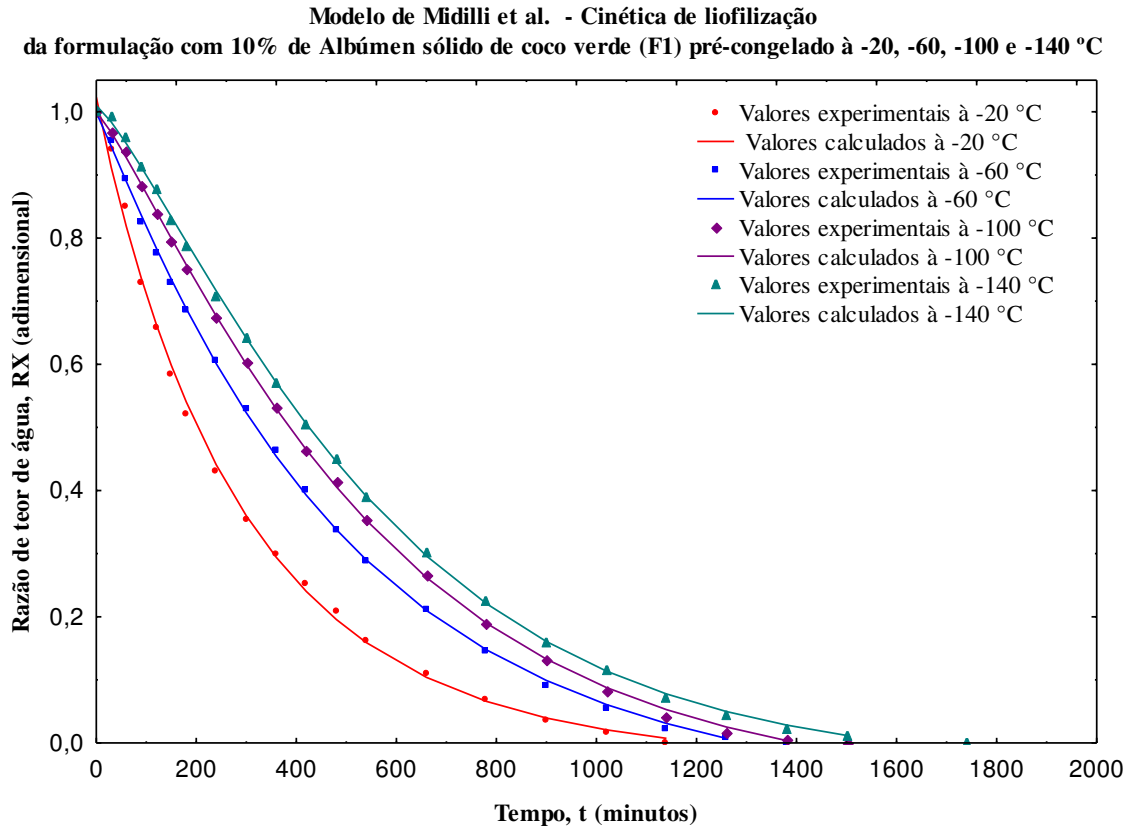


Figura 36: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al..

A Tabela 17 expressa os parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Cavalcanti-Mata, Lewis, Page e Midilli et al. aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) utilizando diferentes temperaturas no pré-congelamento (-20, -60, -100 e -140 °C).

Tabela 17: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al..

Cavalcanti-Mata modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	0,9314	3,983	1,051 9	-0,0904	0,8991	99,78	99,61	0,021	0,034	0,0033
-60 °C	1,1412	3,066	1,012 3	-0,1419	0,4827	99,97	99,95	0,014	0,007	0,0001
-100 °C	1,5050	2,916	0,993 5	-0,5117	0,6025	99,96	99,94	0,021	0,030	0,0001
-140 °C	1,6204	2,566	1,013 2	-0,6249	0,6546	99,97	99,95	0,028	0,009	0,0002
Lewis modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)				R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	9,335				99,75	99,70	2,19	0,072	0,0078	
-60 °C	6,167				99,33	99,24	2,27	0,051	0,0092	
-100 °C	5,334				98,43	98,26	2,74	0,089	0,0114	
-140 °C	4,834				98,08	97,87	2,64	0,088	0,0002	
Page modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n		R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	2,590		1,0102		99,75	99,70	0,02	0,077	0,0031	
-60 °C	1,895		1,1359		99,8	99,77	0,05	0,073	0,0208	
-100 °C	1,333		1,2434		99,84	99,82	0,06	0,091	0,0199	
-140 °C	1,138		1,2562		99,88	99,86	0,01	0,091	0,0021	
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	k _s	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,0231	0,0044	0,954 7	-0,00001	99,80	99,76	0,02	0,015	0,0007	
-60 °C	1,9990	0,0014	1,062 4	-0,00003	99,96	99,95	0,07	0,002	0,0005	
-100 °C	1,0002	0,0005	1,185 4	-0,00003	99,97	99,96	0,06	0,026	0,0002	
-140 °C	1,0101	0,0003	1,242 9	-0,00001	99,97	99,96	0,04	0,007	0,0004	

Dentre os modelos matemáticos avaliados, o modelo de Midilli et al. apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, quando comparado com os demais modelos, porém todos os modelos apresentaram ajuste satisfatório. Foi observada uma tendência ao aumento da difusividade nas amostras submetidas a temperaturas superiores de congelamento.

Com relação ao modelo de Cavalcanti-Mata, pode-se observar que o parâmetro a_1 apresentou valores reduzidos em temperatura superior de congelamento, a_2 apresentou valores superiores na temperatura superior de congelamento e não foi verificada correlação entre os parâmetros n_1 e n_2 . Com relação ao modelo de Midilli, pode-se observar uma tendência a diminuição no parâmetro K_s em função da temperatura de congelamento.

Na Figura 37, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Cavalcanti-Mata aos dados experimentais.

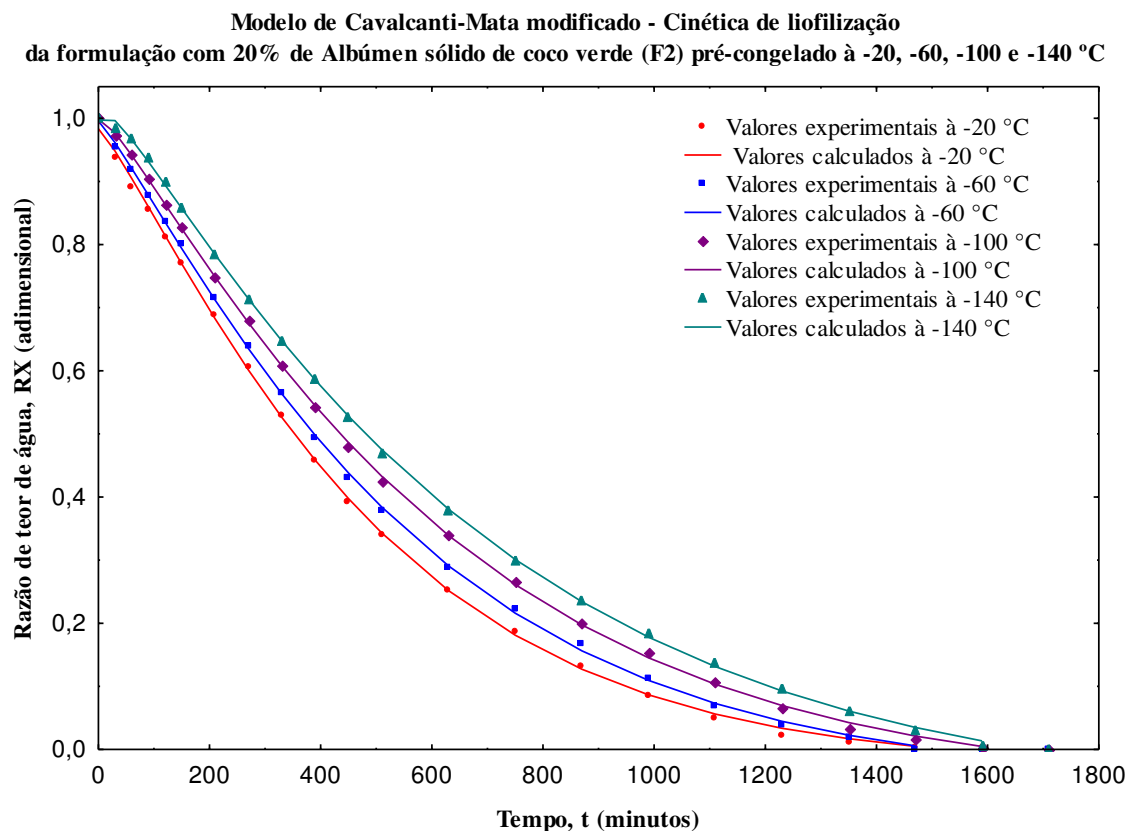


Figura 37: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

Na Figura 38, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Lewis modificado aos dados experimentais.

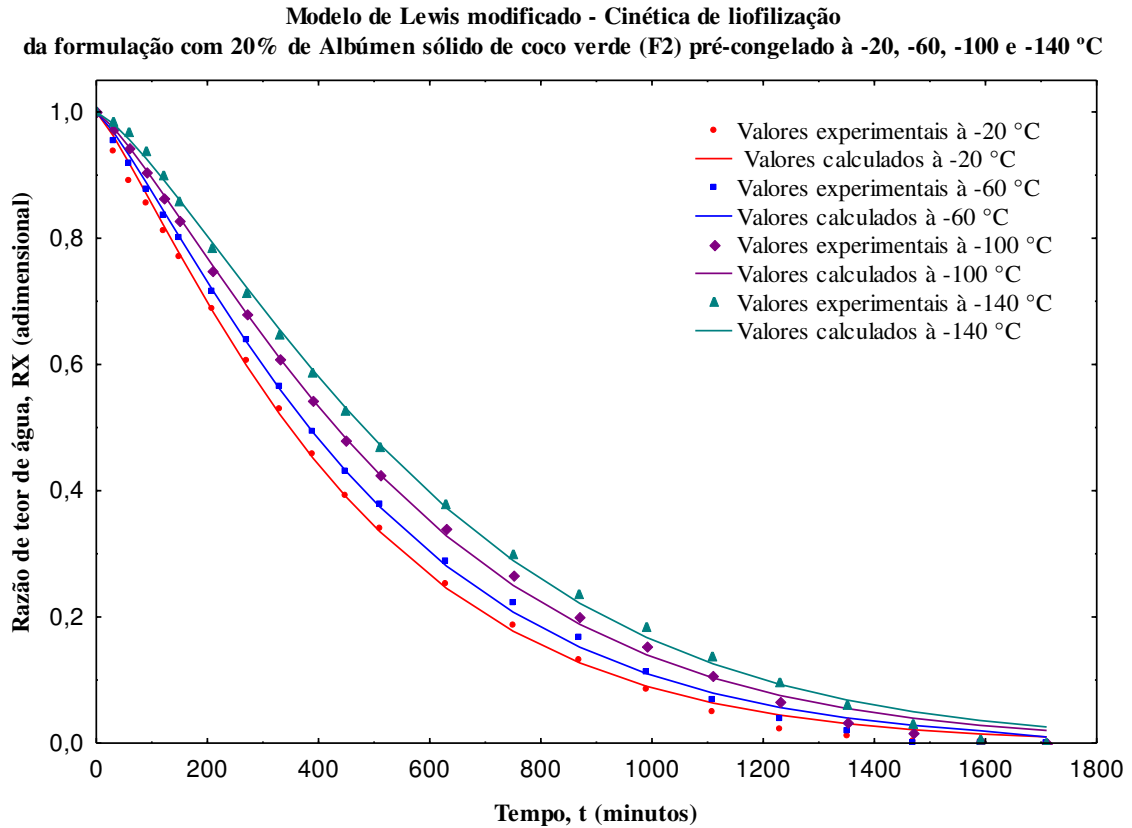


Figura 38: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.

Na Figura 39, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Page modificado aos dados experimentais

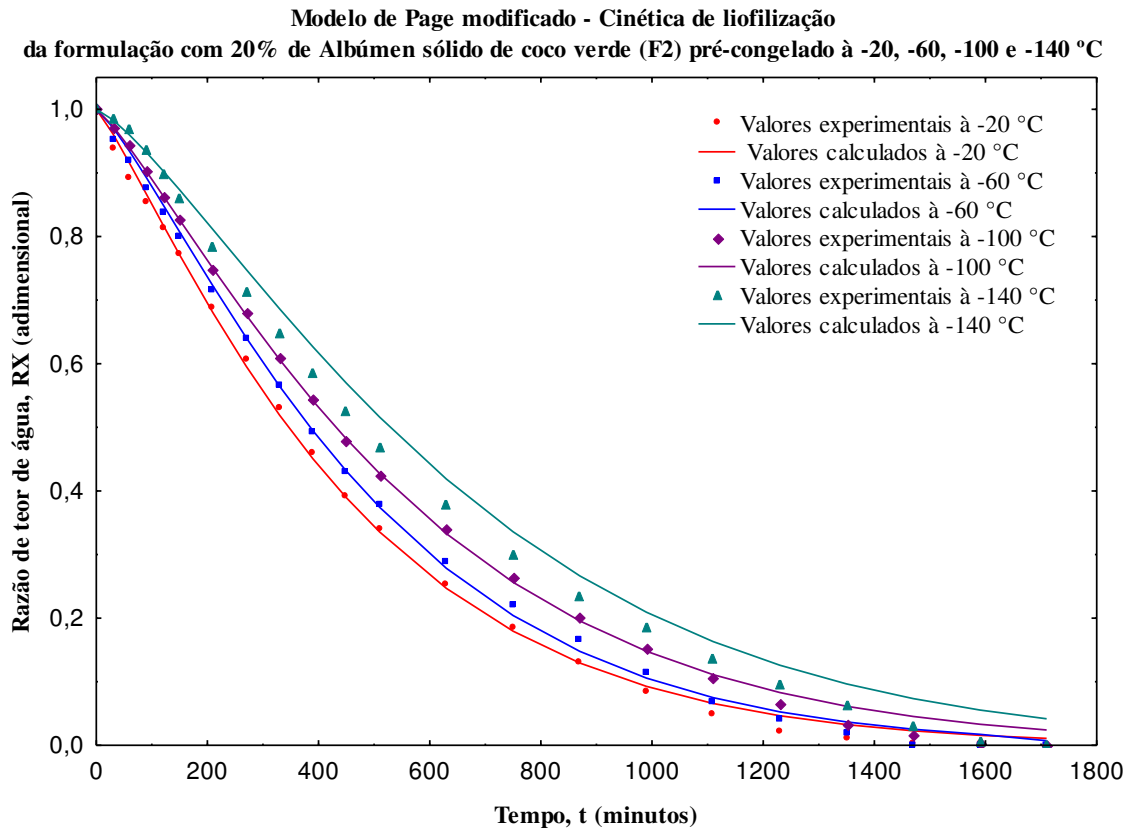


Figura 39: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.

Na Figura 40, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido (F2), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Midilli et al. aos dados experimentais.

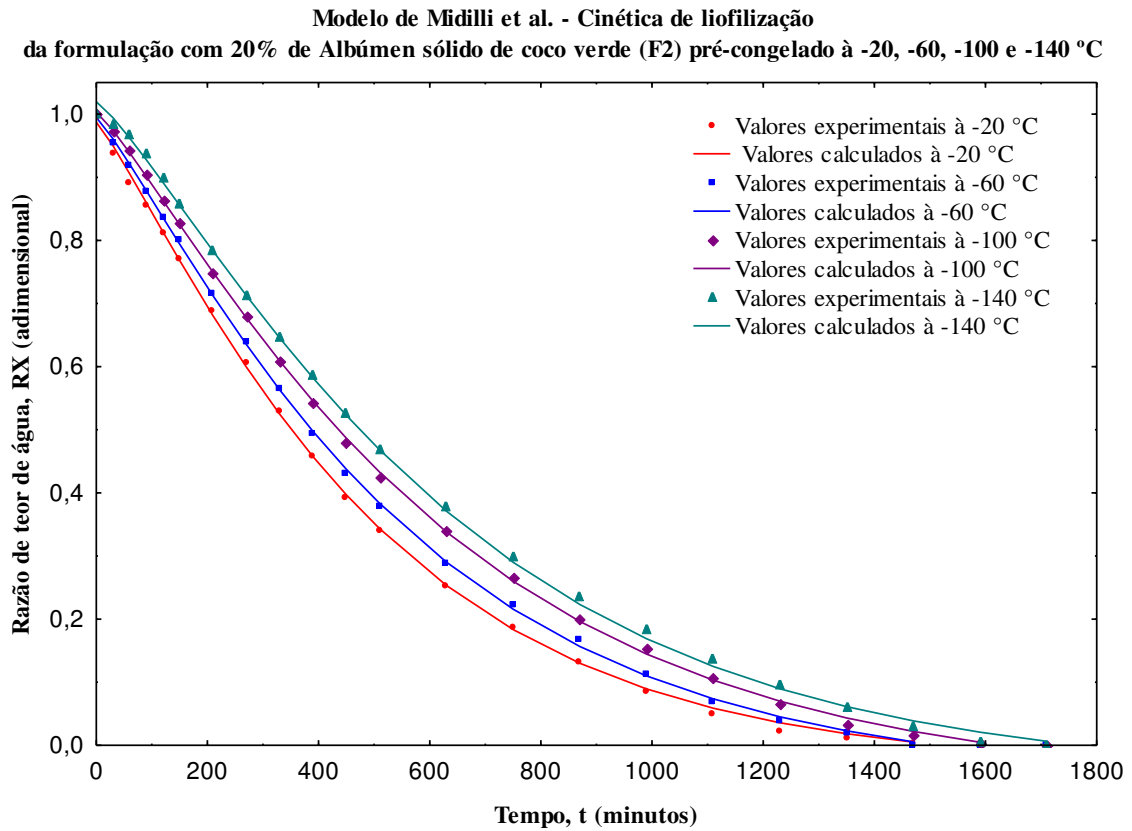


Figura 40: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al..

A Tabela 18 expressa os parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Cavalcanti-Mata, Lewis, Page e Midilli et al. aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) utilizando diferentes temperaturas no pré-congelamento (-20, -60, -100 e -140 °C).

Tabela 18: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al..

Cavalcanti-Mata modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,0889	2,393	1,1771	-0,0255	0,0001	99,96	99,94	0,045	0,014	0,0003
-60 °C	1,0421	1,502	1,1529	-0,0463	0,0001	99,97	99,95	0,019	0,006	0,0002
-100 °C	1,0354	1,120	1,0825	-0,3069	0,6811	99,98	99,97	0,006	0,027	0,0007
-140 °C	1,6389	1,090	1,0060	-0,6416	0,6417	99,98	99,97	0,003	0,045	0,0001
Lewis modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)				R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	5,667				99,15	99,06	0,301	0,067	0,0010	
-60 °C	5,167				98,86	98,74	0,312	0,046	0,0043	
-100 °C	4,667				98,51	98,35	0,315	0,089	0,0013	
-140 °C	4,167				97,94	97,72	0,334	0,088	0,0002	
Page modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n		R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	2,000		1,1733		99,86	99,84	0,060	0,069	0,0163	
-60 °C	1,166		1,2456		99,86	99,84	0,048	0,072	0,0213	
-100 °C	1,667		1,2203		99,86	99,84	0,001	0,093	0,0213	
-140 °C	1,000		1,2963		99,17	99,08	0,159	0,090	0,0270	
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	k _s	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	0,9874	0,0007	1,1665	-0,00001	99,95	99,94	0,056	0,030	0,0030	
-60 °C	0,9947	0,0006	1,6913	-0,00002	99,97	99,96	0,016	0,010	0,0002	
-100 °C	1,0033	0,0005	1,1819	-0,00003	99,98	99,97	0,004	0,027	0,0001	
-140 °C	1,0197	0,0003	1,2118	-0,00002	99,93	99,92	0,001	0,025	0,0017	

Todos os modelos matemáticos avaliados apresentaram ajuste satisfatório aos dados experimentais, contudo o modelo de Cavalcanti-Mata apresentou melhor ajuste quando comparado aos demais.

A difusividade obtida na liofilização da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) foi superior na amostra pré-congelada na temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ em todos os modelos aplicados. Com relação ao modelo de Midilli, pode-se observar uma tendência a diminuição no parâmetro K_s em função da temperatura de congelamento, que apresentou variação de 0,0007 a 0,0003.

Na Figura 41, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3), pré-congelado nas temperaturas de -20 , -60 , -100 e $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o ajuste do modelo de Modelo de Cavalcanti-Mata modificado aos dados experimentais.

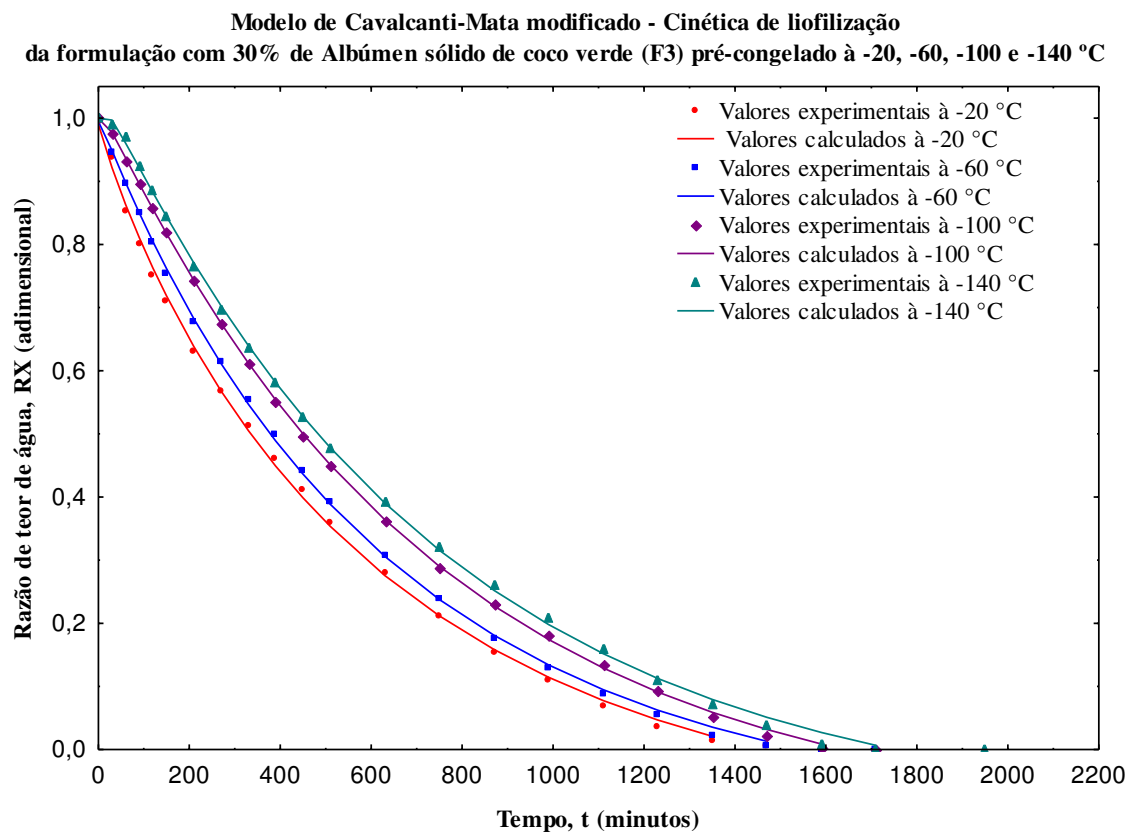


Figura 41: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20 , -60 , -100 e $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

Na Figura 42, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Modelo de Lewis modificado aos dados experimentais.

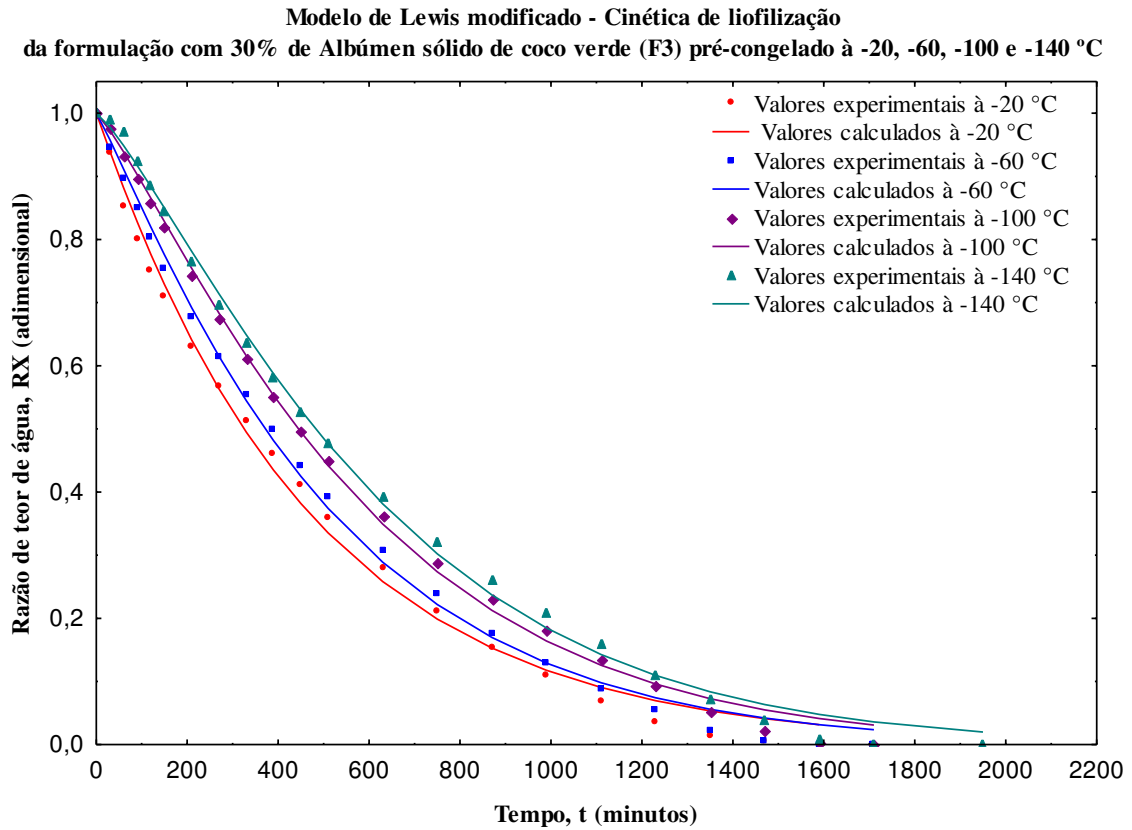


Figura 42: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.

Na Figura 43, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Modelo de Page modificado aos dados experimentais

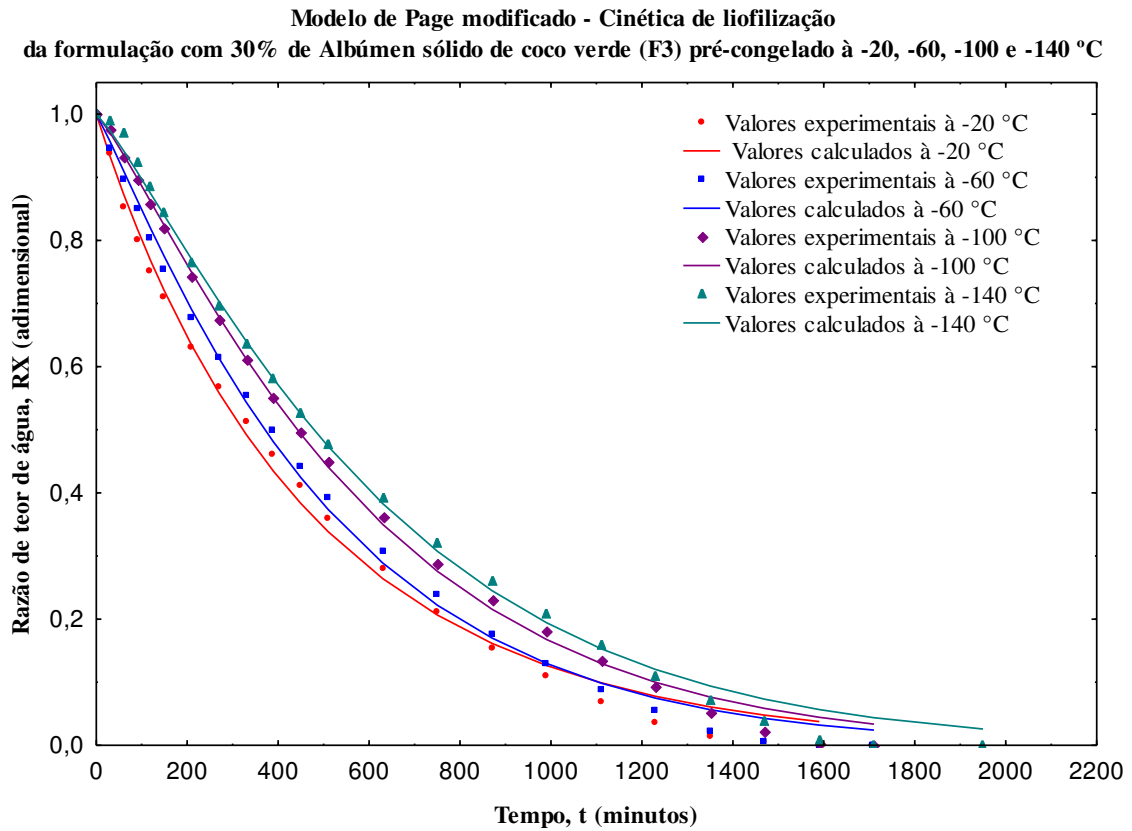


Figura 43: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Page modificado.

Na Figura 44, observa-se as curvas das cinéticas de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3), pré-congelado nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C e o ajuste do modelo de Modelo de Midilli et al. aos dados experimentais.

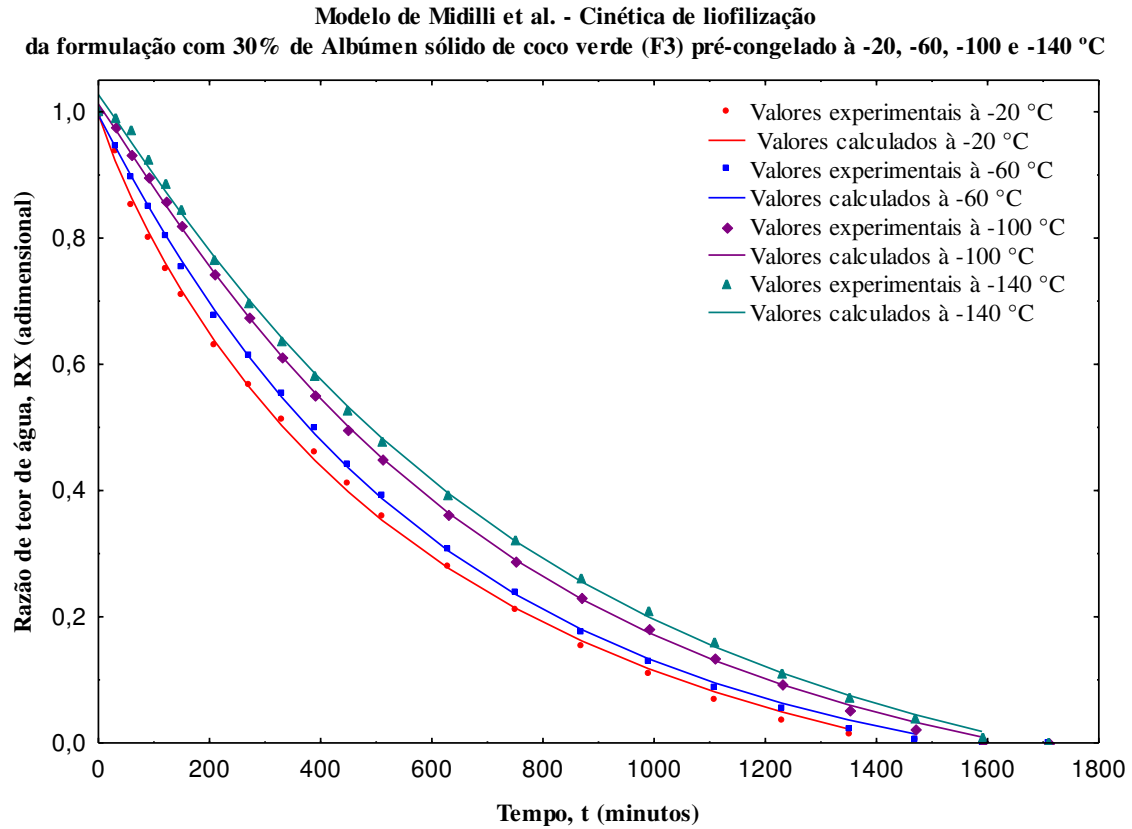


Figura 44: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se o Modelo de Midilli et al..

A Tabela 19 expressa os parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Cavalcanti-Mata, Lewis, Page e Midilli et al. aos dados experimentais obtidos nas cinéticas de liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) utilizando diferentes temperaturas no pré-congelamento (-20, -60, -100 e -140 °C).

Tabela 19: Dados experimentais e calculados da secagem por liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) pré-congelado à -20, -60, -100 e -140 °C, utilizando-se os Modelos de Cavalcanti-Mata, Page e Lewis modificados e Midilli et al..

Cavalcanti-Mata modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,1176	5,218	0,8996	-0,1276	0,0001	99,14	99,87	0,063	0,014	0,0006
-60 °C	1,2173	3,875	0,9383	-0,2226	0,4537	99,95	99,93	0,043	0,005	0,0001
-100 °C	1,4421	3,845	0,9473	-0,4427	0,5377	99,98	99,97	0,006	0,027	0,0001
-140 °C	1,6524	3,141	0,9138	-0,6525	0,5422	99,93	99,90	0,035	0,044	0,0002
Lewis modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)				R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	5,830				99,48	99,42	0,063	0,069	0,0189	
-60 °C	5,281				99,41	99,34	0,068	0,021	0,0203	
-100 °C	4,333				98,80	98,67	0,071	0,089	0,0411	
-140 °C	4,221				98,5	98,34	0,029	0,086	0,0067	
Page modificado por Cavalcanti-Mata										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n		R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	6,799		0,9742		99,42	99,35	0,027	0,069	0,0199	
-60 °C	2,821		1,0999		99,68	99,64	0,094	0,070	0,0298	
-100 °C	1,472		1,1748		99,78	99,75	0,030	0,091	0,0175	
-140 °C	1,271		1,1837		99,68	99,64	0,030	0,088	0,0016	
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	ks	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	0,9957	0,0034	0,9020	-0,00005	99,90	99,88	0,045	0,031	0,0003	
-60 °C	0,9949	0,0015	1,0180	-0,00004	99,94	99,93	0,058	0,010	0,0004	
-100 °C	1,0121	0,0010	1,0580	-0,00004	99,97	99,96	0,006	0,027	0,0016	
-140 °C	1,0272	0,0010	1,0580	-0,00005	99,92	99,91	0,024	0,025	0,0004	

Todos os modelos matemáticos avaliados apresentaram ajuste satisfatório aos dados experimentais, contudo o modelo de Cavalcanti-Mata apresentou melhor ajuste quando comparado aos demais.

A difusividade obtida na liofilização da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) foi superior na amostra pré-congelada na temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ em todos os modelos aplicados e inferior na amostra pré-congelada na temperatura de $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com relação ao modelo de Midilli, pode-se observar uma tendência a diminuição no parâmetro K_s em função da temperatura de congelamento, que apresentou variação de 0,0034 a 0,0010.

A conformidade do coeficiente de difusividade efetiva do extrato ou “leite” de gergelim com relação à temperatura do pré-congelamento foi retratada pela expressão de Arrhenius. Sendo assim, através da referida expressão foram plotados os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes da difusividade efetiva [$\ln(D_{ef})$] em função do inverso da temperatura absoluta, obtendo-se, conseqüentemente, o coeficiente angular de cada reta que corresponde à relação E/R , para cada faixa de temperatura conforme ilustrado na Figura 7. Desta forma, ao multiplicar-se o valor do coeficiente angular da reta por 8,314 obtém-se o valor da energia de ativação para cada faixa de temperatura.

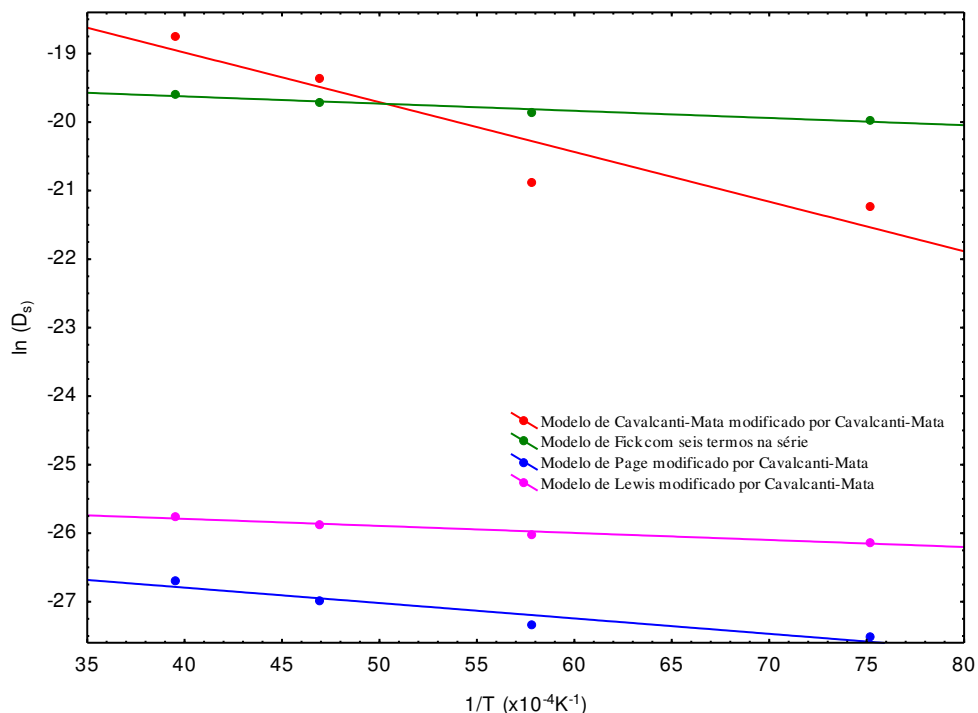


Figura 45: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva do extrato ou “leite” de gergelim (FC1) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificados.

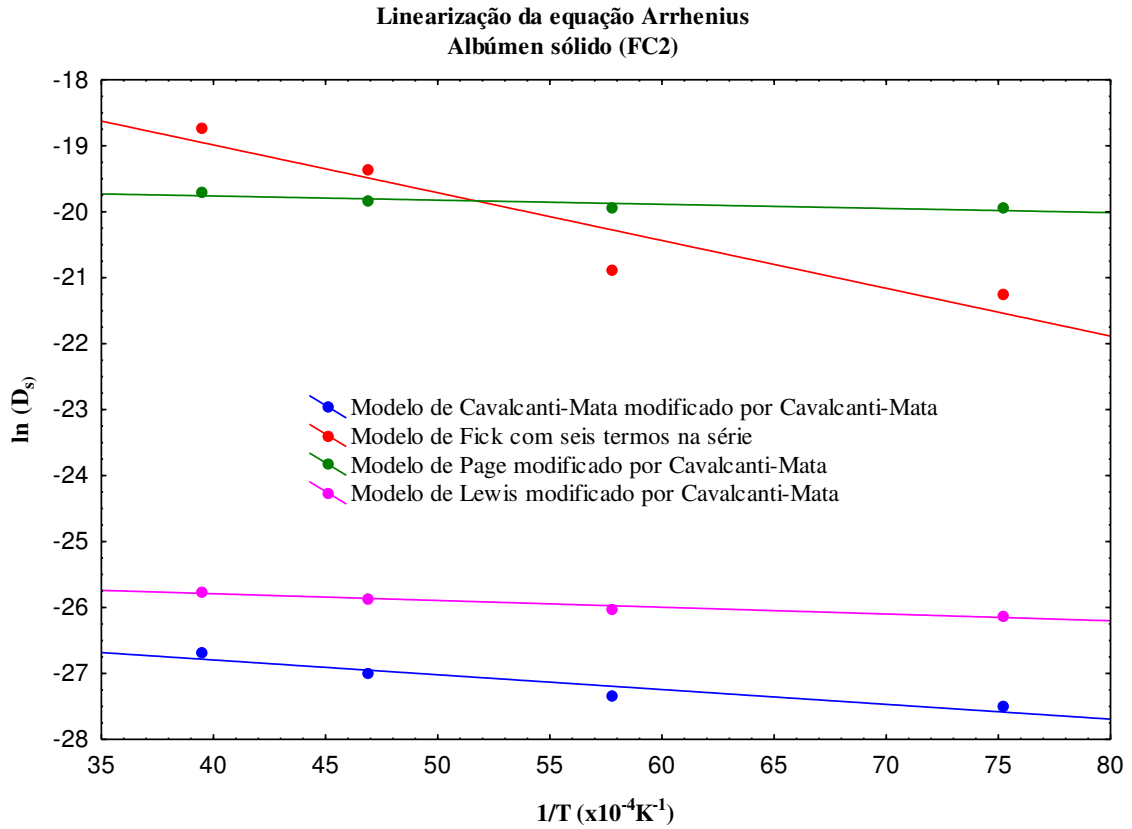


Figura 46: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva do albúmen sólido de coco verde (FC2) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificados.

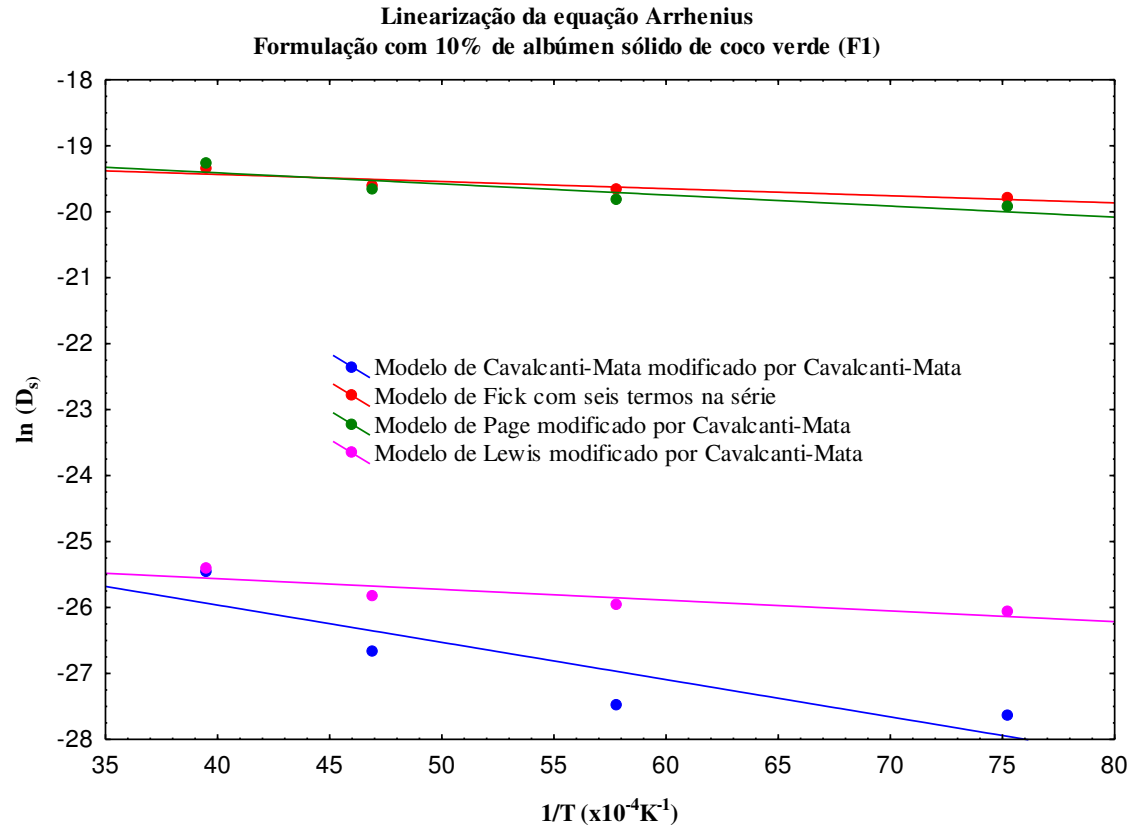


Figura 47: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificado

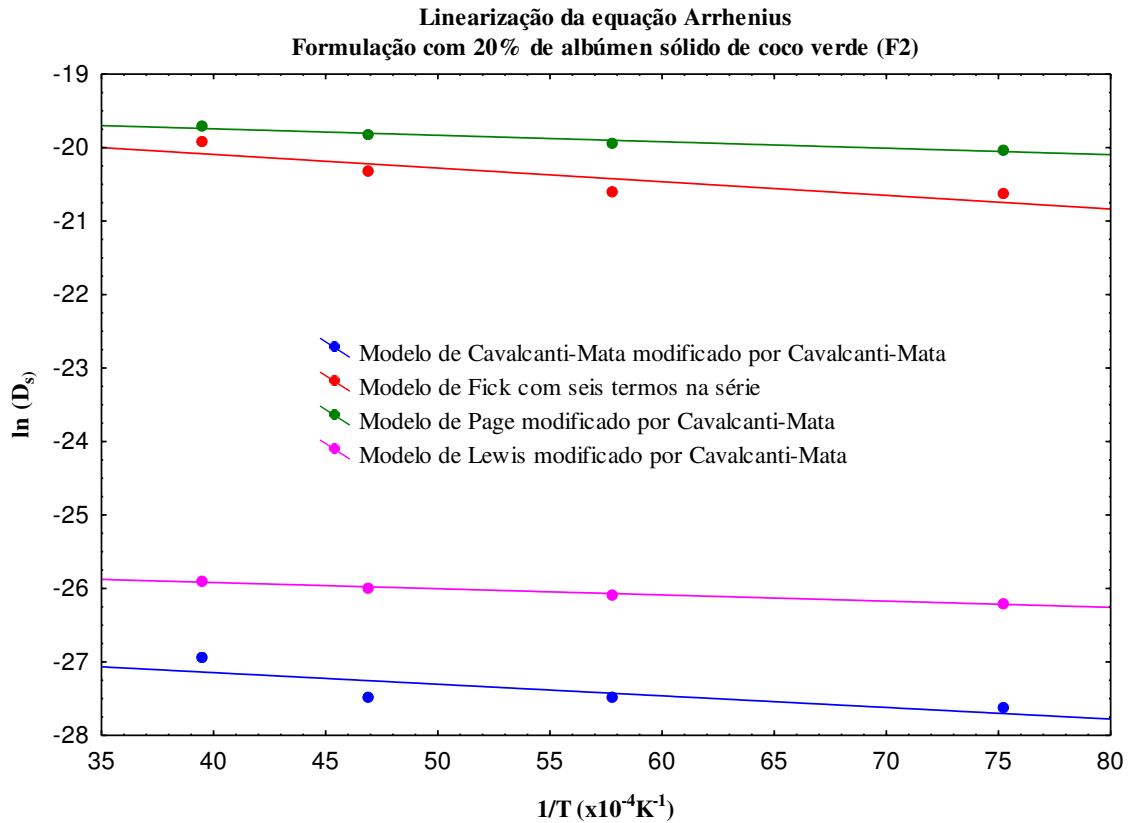


Figura 48: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificado.

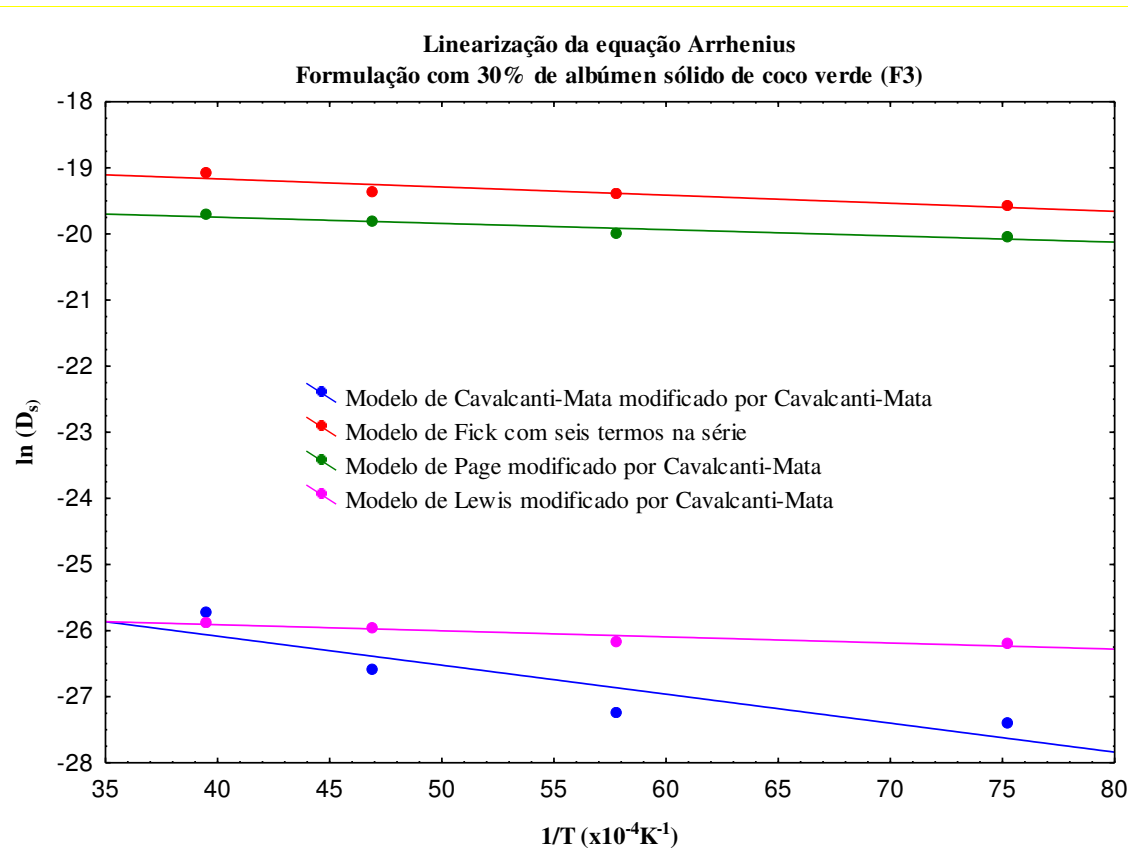


Figura 49: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) em função da temperatura de pré-congelamento estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata, Lewis e Page modificado.

Observando-se a Tabela 20, percebe-se que os valores obtidos para a energia de ativação das amostras variaram de 0,72 a 8,0 kJ mol⁻¹, calculados pelo modelo de Lewis modificado (amostra F2) e pelo modelo de Cavalcanti-Mata modificado (nas amostras FC1 e FC2), respectivamente.

Tabela 20: Valores da energia de ativação de todas as formulações para os diferentes modelos matemáticos nas temperaturas de -20, -60, -100, -140 °C.

FC1	
Modelos	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
Fick com 6 termos na série	0,91
Cavalcanti-Mata modificado	8,0
Page modificado	2,23
Lewis modificado	0,83
FC2	
Modelos	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
Fick com 6 termos na série	0,57
Cavalcanti-Mata modificado	8,0
Page modificado	2,23
Lewis modificado	0,89
F1	
Modelos	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
Fick com 6 termos na série	1,73
Cavalcanti-Mata modificado	0,99
Page modificado	2,23
Lewis modificado	1,69
F2	
Modelos	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
Fick com 6 termos na série	0,75
Cavalcanti-Mata modificado	2,28
Page modificado	1,23
Lewis modificado	0,72
F3	
Modelos	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
Fick com 6 termos na série	0,83

Cavalcanti-Mata modificado	1,12
Page modificado	7,46
Lewis modificado	0,82

A energia de ativação para a difusão de sublimação do extrato ou “leite” de gergelim pré-congelado (FC1) apresentou valores de 2,34 kJ mol⁻¹ para o modelo Fick com 6 termos na série, 8,0 kJ mol⁻¹ para o modelo Cavalcanti Mata modificado, 2,23 kJ mol⁻¹ para o modelo Page modificado e 0,83 kJ mol⁻¹ para o modelo Lewis modificado.

A energia de ativação para a difusão de sublimação da polpa de coco verde pré-congelada (FC2) foi semelhante ao observado na amostra FC1, e apresentou valores de 0,57 kJ mol⁻¹ para o modelo Fick com 6 termos na série, 8,0 kJ mol⁻¹ para o modelo Cavalcanti Mata modificado, 2,23 kJ mol⁻¹ para o modelo Page modificado e 0,89 kJ mol⁻¹ para o modelo Lewis modificado.

Não foi verificada correlação entre este parâmetro e os percentuais das matérias-primas utilizadas nas formulações. Segundo Santos et al. (2019), as variações existentes com relação aos valores da energia de ativação dos materiais podem ser associadas a inúmeros fatores, como a composição do alimento, estrutura dos tecidos, estágio de maturação do produto e aplicação de pré-tratamento. A energia de ativação representa a energia requerida para que se inicie o processo de difusão de água das regiões internas do alimento, também é utilizado como um parâmetro para a avaliação do consumo total de energia no processo de secagem.

De acordo com Pinheiro et al. (2020), quanto menor o valor da energia de ativação, maior será a dificuldade de remoção água do produto, pode-se inferir então que o movimento da água nas amostras (de dentro para fora) é relativamente fácil, uma vez que as energias de ativação encontradas foram pequenas.

Sousa (2017) ao realizar o processo de secagem de grãos de arroz vermelho em casca, obteve uma energia de ativação de 20,14 kJ mol⁻¹ para o modelo Fick, 19,73 kJ mol⁻¹ para o modelo Page e 20,72 kJ mol⁻¹ para o modelo Cavalcanti Mata, com teor de água inicial de 25% (b.u.), assim, a energia de ativação encontrada é maior para o modelo de Cavalcanti-Mata, seguido por Fick e Page, comportamento semelhante ao observado nesse estudo.

A Tabela 21 expressa as magnitudes obtidas para a entalpia (ΔH) do extrato de gergelim que variaram de -212,04 a -1209,72 J mol⁻¹ e -200,509 a -1198,19 J mol⁻¹ para os modelos de Lewis e de Fick, respectivamente. Contudo, os valores de entalpia obtidos para os modelos de Page e Cavalcanti-Mata foram positivos, os valores de entalpia obtidos através do modelo de Cavalcanti-Mata foram maiores quando comparados aos valores apresentados pelo modelo de Page.

Tabela 21: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para extrato ou “leite” de gergelim (FC1) sob diferentes condições de temperatura.

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1198,19	-230,747	57180,87
	-60	-865,629	-229,316	47978,78
	-100	-533,069	-227,587	38839,51
	-140	-200,509	-225,401	29777,83
Page	-20	131,252	-227,223	57618,66
	-60	463,812	-225,792	48557,54
	-100	796,372	-224,062	39559,24
	-140	1128,932	-221,876	30638,54
Cavalcanti-Mata	-20	5905,61	-195,31	66079,37
	-60	6238,17	-193,88	56593,27
	-100	6570,73	-192,15	47170,01
	-140	6903,29	-189,96	37824,33
Lewis	-20	-1209,721	-230,74	57169,34
	-60	-877,161	-229,31	47967,24
	-100	-544,601	-227,58	38827,97
	-140	-212,041	-225,401	29766,29

Observou-se também que a temperatura de pré-congelamento influenciou diretamente nos valores de entalpia obtidos em todos os modelos analisados. Valores superiores de entalpia foram obtidos quando as amostras foram submetidas a temperaturas inferiores de pré-congelamento, indicando que quando o material é submetido a um pré-

congelamento com temperaturas muito baixas, será necessária uma maior quantidade de energia para realizar a liofilização do extrato de gergelim. Pois, de acordo com Ferreira Junior et al. (2021), a entalpia (ΔH) é a propriedade termodinâmica que indica a energia necessária para remover a água ligada à matéria seca durante o processo de secagem.

A entropia do extrato de gergelim (ΔS) apresentou apenas valores negativos e ficou compreendida entre $-230,74$ e $-189,96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, segundo Santos et al. (2019), os valores de ΔS negativos foram atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente. Foi observado que a entropia é inversamente proporcional a temperatura aplicada no pré-congelamento em todos os modelos matemáticos analisados. Isso ocorre porque o pré-congelamento lento contribui para a formação de cristais de gelo maiores, apresentando maior porosidade e favorecendo o movimento das moléculas de água, por causa da maior disponibilidade de sítios disponíveis.

A entropia é a propriedade termodinâmica que é capaz de auxiliar no estudo da estrutura do material com relação a diluição, cristalização e disponibilidade de sítios ativos (CAVALCANTE et al., 2020).

Os valores obtidos para a energia livre de Gibbs (ΔG) foram semelhantes com relação aos modelos matemáticos aplicados e ficaram compreendidos entre $29766,29$ e $66079,37 \text{ J mol}^{-1}$, foi observado que a temperatura de pré-congelamento influenciou diretamente a energia livre de Gibbs, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados em temperaturas mais brandas de pré-congelamento.

A energia livre de Gibbs (ΔG) é a propriedade termodinâmica que está relacionada à energia total necessária para disponibilizar os locais de sorção da amostra. Valores positivos destes parâmetros indicam uma reação endergônica, indicando que o processo de secagem do extrato de gergelim não ocorreu espontaneamente, exigindo energia da atmosfera em torno da amostra para disponibilizar os sites de sorção (MORAIS et al., 2019).

Na Tabela 22 estão expressas as propriedades termodinâmicas do albúmen sólido do coco verde. Obteve-se valores negativos de entalpia (ΔH) para os modelos de Fick e Lewis, que variou de $-1527,03$ a $-529,35 \text{ J mol}^{-1}$ e $-1209,72$ a $-212,04 \text{ J mol}^{-1}$ respectivamente. Os valores de entalpia obtidos para os modelos de Page e Cavalcanti-Mata foram positivos, os valores de entalpia obtidos através do modelo de Cavalcanti-Mata foram maiores ($5905,6$ a $6903,28 \text{ J mol}^{-1}$) quando comparados aos valores apresentados pelo modelo de Page ($129,39$ a $1127,07 \text{ J mol}^{-1}$).

Tabela 22: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para o albúmen sólido de coco verde (FC2) sob diferentes condições de temperatura.

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1527,03	-233,15	57460,99
	-60	-1194,47	-231,72	48162,61
	-100	-861,91	-229,99	38927,06
	-140	-529,35	-227,80	29769,11
Page	-20	129,39	-227,23	57618,87
	-60	461,95	-225,80	48557,42
	-100	794,51	-224,07	39558,80
	-140	1127,07	-221,88	30637,76
Cavalcanti- Mata	-20	5905,60	-195,30	55318,19
	-60	6238,16	-193,87	47533,71
	-100	6570,72	-192,14	39812,07
	-140	6903,28	-189,96	32168,02
Lewis	-20	-1209,721	-233,1542568	57778,31
	-60	-877,1611	-231,7234396	48479,93
	-100	-544,6011	-229,9941229	39244,38
	-140	-212,0411	-227,8080192	30086,42

Observou-se também que a temperatura de pré-congelamento influenciou diretamente nos valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs obtidos em todos os modelos analisados. Os valores obtidos para entropia do albúmen sólido do coco verde (ΔS) foram negativos para todos os modelos e variaram de -233,15 a -189,96 J mol⁻¹ K⁻¹, sendo o valor superior obtido na menor temperatura de pré-congelamento (-140 °C).

A energia livre de Gibbs (ΔG) variou de 29769,11 e 57778,31 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados em temperaturas superiores de pré-congelamento.

Através da Tabela 23, pode-se observar os valores referentes as propriedades termodinâmicas para a formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1). Os

valores de entalpia (ΔH) obtidos através modelo de Cavalcanti-Mata foram negativos e variaram de -1109,42 a -111,74 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados por meio do modelo de Page, que apresentou valores positivos que variaram de 131,25 a 1128,93 J mol⁻¹.

Tabela 23: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para a formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) sob diferentes condições de temperatura.

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-366,76	-225,22	56615,04
	-60	-34,20	-223,79	47633,85
	-100	298,35	-222,06	38715,49
	-140	630,91	-219,87	29874,72
Page	-20	131,25	-227,22	57618,66
	-60	463,81	-225,79	48557,53
	-100	796,37	-224,06	39559,24
	-140	1128,93	-221,87	30638,53
Cavalcanti-Mata	-20	-1109,42	-228,70	56752,26
	-60	-776,86	-227,27	47631,96
	-100	-444,30	-225,54	38574,49
	-140	-111,74	-223,35	29594,61
Lewis	-20	-411,37	-225,22	56570,43
	-60	-78,81	-223,79	47589,24
	-100	253,74	-222,06	38670,88
	-140	586,30	-219,87	29830,11

Todos os valores de entropia (ΔS) obtidos para a formulação com 10% de albúmen sólido de coco verde (F1) foram negativos para todos os modelos e variaram de -228,70 a -219,87 J mol⁻¹ K⁻¹, sendo o valor superior obtido na menor temperatura de pré-congelamento (-140 °C).

Constatou-se que quanto menor a temperatura aplicada no pré-congelamento, menores são os valores de energia livre de Gibbs (ΔG). Foi observada uma variação de 29594,61 e 57618,66 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados em temperaturas superiores de pré-congelamento.

Na Tabela 24 encontram-se expressos os valores das propriedades termodinâmicas da formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2). Todos os valores de entalpia (ΔH) obtidos através modelo de Fick e Lewis foram negativos e variaram de -1381,42 a -346,89 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados por meio do modelo de Cavalcanti-Mata, que apresentou valores positivos que variaram de 181,56 a 1179,24 J mol⁻¹.

Tabela 24: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para a formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) sob diferentes condições de temperatura.

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1344,57	-232,32	57434,44
	-60	-1012,01	-230,89	48169,11
	-100	-679,45	-229,16	38966,60
	-140	-346,89	-226,98	29841,69
Page	-20	-867,67	-233,78	58280,12
	-60	-535,11	-232,35	48956,49
	-100	-202,55	-230,62	39695,68
	-140	130,01	-228,43	30512,46
Cavalcanti-Mata	-20	181,56	-228,08	57886,72
	-60	514,12	-226,65	48791,17
	-100	846,68	-224,92	39758,44
	-140	1179,24	-222,73	30803,31
Lewis	-20	-1381,42	-232,32	57397,59
	-60	-1048,86	-230,89	48132,26
	-100	-716,30	-229,16	38929,76
	-140	-383,74	-226,98	29804,85

Todos os valores de entropia (ΔS) obtidos para a formulação com 20% de albúmen sólido de coco verde (F2) foram negativos para todos os modelos e variaram de -233,78 a -222,73 J mol⁻¹ K⁻¹, sendo o valor superior obtido na menor temperatura de pré-congelamento (-140 °C).

Com relação a energia livre de Gibbs (ΔG), foi observada uma variação de 29804,85 e 58280,12 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados em temperaturas superiores de pré-congelamento.

Observa-se através da Tabela 25 os valores das propriedades termodinâmicas da formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3). Os valores de entalpia (ΔH) obtidos através modelo de Fick, Lewis e Cavalcanti-Mata (com exceção da amostra pré-congelada em -140 °C) foram negativos e variaram de -1276,69 a -276,38 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados por meio do modelo de Page, que apresentou valores positivos que variaram de 5359,338 a 6357,018 J mol⁻¹.

Tabela 25: Valores da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para a formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) sob diferentes condições de temperatura.

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1274,067	-232,0311654	57429,81816
	-60	-941,5067	-230,6003483	48176,36749
	-100	-608,9467	-228,8710315	38985,74176
	-140	-276,3867	-226,6849278	29872,70871
Page	-20	5359,338	-198,3695568	55546,83541
	-60	5691,898	-196,9387397	47639,84909
	-100	6024,458	-195,2094229	39795,6877
	-140	6357,018	-193,0233193	32029,119
Cavalcanti-Mata	-20	-986,7103	-225,983441	56187,10026
	-60	-654,1503	-224,5526238	47175,55857
	-100	-321,5903	-222,8233071	38226,84182
	-140	10,96969	-220,6372034	29355,71775
Lewis	-20	-1276,693	-232,0311654	57427,19203
	-60	-944,1328	-230,6003483	48173,74137
	-100	-611,5728	-228,8710315	38983,11564
	-140	-279,0128	-226,6849278	29870,08259

Todos os valores de entropia (ΔS) obtidos para a formulação com 30% de albúmen sólido de coco verde (F3) foram negativos para todos os modelos e variaram de -232,03 a -193,02 J mol⁻¹ K⁻¹, sendo o valor superior obtido na menor temperatura de pré-congelamento (-140 °C).

Com relação a energia livre de Gibbs (ΔG), foi observada uma variação de 29870,08 e 57429,81 J mol⁻¹, valores superiores com relação a este parâmetro foram observados em temperaturas superiores de pré-congelamento.

4.3. Análises físicas

Na Tabela 26 encontram-se os valores médios dos parâmetros físicos dos pós obtidos a partir da secagem por liofilização do extrato de gergelim (FC1), do albúmen sólido de coco (FC2) e das formulações F1, F2 e F3.

Tabela 26: Valores médios dos parâmetros físicos dos pós obtidos a partir da secagem por liofilização do extrato de gergelim (FC1), do albúmen sólido de coco (FC2) e das formulações F1, F2 e F3.

Parâmetros	Temp. (°C)	Amostras				
		FC1	FC2	F1	F2	F3
Teor de água (% b.u.)	-20	7,710 ^{ba}	3,689 ^{cC}	6,189 ^{ba}	5,231 ^{cB}	5,027 ^{cB}
	-60	8,649 ^{aA}	3,901 ^{cC}	6,580 ^{ba}	5,923 ^{cB}	5,196 ^{cB}
	-100	8,772 ^{aA}	4,942 ^{bc}	7,010 ^{aB}	6,987 ^{bB}	6,382 ^{bB}
	-140	8,821 ^{aA}	5,771 ^{aC}	7,981 ^{aB}	7,150 ^{aB}	7,098 ^{aB}
Solubilidade (kg/s)	-20	0,00069 ^{aA}	0,00059 ^{aB}	0,00058 ^{aB}	0,00057 ^{aB}	0,00048 ^{bc}
	-60	0,00069 ^{aA}	0,00059 ^{aB}	0,00058 ^{aB}	0,00058 ^{aB}	0,00049 ^{bc}
	-100	0,00069 ^{aA}	0,00059 ^{aB}	0,00059 ^{aB}	0,00058 ^{aB}	0,00049 ^{bc}
	-140	0,00057 ^{ba}	0,00046 ^{bb}	0,00050 ^{aA}	0,0005018 ^{aA}	0,00050 ^{aA}
Molhabilidade (g/s)	-20	4,93x10 ^{-5ca}	3,89x10 ^{-5cC}	4,91x10 ^{-5cB}	4,89x10 ^{-5cB}	4,78x10 ^{-5cB}
	-60	5,40x10 ^{-5ca}	3,99x10 ^{-5bc}	5,21x10 ^{-5cB}	5,18x10 ^{-5cB}	5,14x10 ^{-5cB}
	-100	8,69x10 ^{-5ba}	8,02x10 ^{-5aB}	8,67x10 ^{-5bb}	8,61x10 ^{-5bb}	8,58x10 ^{-5bb}
	-140	9,42x10 ^{-5aA}	8,54x10 ^{-5aB}	9,21x10 ^{-5aA}	9,19x10 ^{-5aA}	9,81x10 ^{-5aA}
Massa específica aparente (kg/m ³)	-20	5,898 ^{aB}	7,581 ^{aA}	6,981 ^{aB}	6,986 ^{bB}	6,998 ^{bB}
	-60	5,634 ^{bb}	6,491 ^{ba}	6,321 ^{aA}	6,435 ^{aA}	6,516 ^{aA}
	-100	6,22 ^{bb}	6,485 ^{ba}	5,987 ^{bB}	6,321 ^{aA}	6,411 ^{aA}
	-140	6,13 ^{bb}	6,392 ^{ba}	5,954 ^{bb}	5,976 ^{bB}	5,987 ^{bB}
Densidade compactada (kg/m ³)	-20	8,898 ^{aB}	8,997 ^{aAB}	8,899 ^{aB}	8,879 ^{aB}	8,854 ^{aB}
	-60	8,874 ^{aB}	8,992 ^{aA}	8,243 ^{cC}	8,224 ^{cC}	8,749 ^{aB}
	-100	8,675 ^{bb}	8,969 ^{aA}	8,471 ^{bc}	8,318 ^{bc}	8,698 ^{bb}
	-140	8,452 ^{bc}	8,976 ^{aA}	8,375 ^{cC}	8,392 ^{bc}	8,681 ^{bb}
Higroscopicidade (g.100g ⁻¹)	-20	1,8984 ^{aA}	1,9111 ^{aA}	1,8941 ^{aA}	1,8091 ^{aA}	1,9301 ^{aA}
	-60	1,8965 ^{aA}	1,9182 ^{aA}	1,8798 ^{aA}	1,8132 ^{aA}	1,9521 ^{aA}
	-100	1,8432 ^{aA}	1,9108 ^{aA}	1,9105 ^{aA}	1,9001 ^{aA}	1,9490 ^{aA}
	-140	1,8489 ^{aA}	1,9114 ^{aA}	1,8989 ^{aA}	1,8985 ^{aA}	1,9312 ^{aA}
Ângulo de repouso	-20	35,7291 ^{aA}	33,2182 ^{aB}	35,8333 ^{aA}	31,1667 ^{cC}	32,8781 ^{bb}
	-60	33,4582 ^{bb}	32,4571 ^{bc}	33,3231 ^{bb}	33,1891 ^{bb}	33,7652 ^{aB}
	-100	35,2911 ^{aA}	33,0914 ^{aC}	33,6612 ^{bb}	35,2108 ^{aA}	33,4591 ^{aB}
	-140	32,0131 ^{cb}	32,9802 ^{ba}	31,5001 ^{cC}	32,9810 ^{ba}	32,9818 ^{ba}

Onde letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey para as linhas e letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey para as colunas.

O teor de água foi maior para a amostra FC1 correspondente a 100% de extrato de gergelim apresentando diferença significativa entre as temperaturas de pré-congelamento que antecedeu a liofilização, com 8,82% para a amostra pré-congelada a -140 °C. As formulações

F1, F2 e F3 apresentaram o mesmo comportamento e a amostra FC2 apresentou diferença significativa quando comparada com as demais sob as mesmas temperaturas de pré-congelamento, ostentando o menor percentual de teor de água, o que pode ser justificado pelo fato de possuir uma maior concentração de sólidos.

Considerando a variação da porcentagem de albúmen sólido nas formulações, observou-se que houve uma diminuição no teor de água das formulações conforme foi aumentando o percentual de albúmen sólido, porém a formulação F1 não apresentou diferença significativa com a diminuição do gradiente de temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de -100 ° para $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Baeghballi et al. (2016) secaram suco de romã, formulado com 35% de goma arábica, por liofilização, relatando que o conteúdo de água obtido ao fim do processo foi de 8,55%, assemelhando-se aos valores encontrados no presente estudo. Os autores atribuem a teor de água do pó liofilizado ao tempo de congelamento das amostras e ao processo em si.

Segundo Ezhilarasi et al. (2013) produtos submetidos a temperaturas mais baixas do que $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultam em congelamento rápido do conteúdo de água e, portanto, os poros na camada externa são menores, o que pode dificultar a transferência de massa e agir como uma barreira contra a sublimação, resultando em uma retenção da teor de água e aumentando seu valor.

A solubilidade das amostras apresentou uma tendência a aumentar de acordo com a diminuição do gradiente de temperatura de pré-congelamento, apresentando valores máximos para a amostra de extrato de gergelim (FC1), variando entre 0,00057 e 0,00069 kg/s e valores mínimos para o albúmen sólido de coco verde (FC2), variando entre 0,00046 e 0,00059 kg/s. Já as amostras obtidas a partir do mix de albúmen sólido e o extrato de gergelim, apresentaram valores mais próximos aos obtidos pela amostra composta apenas pelo extrato de gergelim.

Todas as amostras apresentaram uma diminuição na solubilidade ao ocorrer a diminuição da temperatura de pré-congelamento, isso se deve, provavelmente, ao maior teor de teor de água. A solubilidade do pó pode estar relacionada ao processo de congelamento e à aplicação de vácuo, gerando produtos amorfos que podem ter estrutura celular quebrada, fazendo com que grandes quantidades de sólidos se dissolvam e se tornem parte do sobrenadante ao se reidratarem (CANUTO et al., 2014). Conforme Goula e Adamopoulos (2005) o acréscimo da solubilidade está associado com a diminuição do teor de água e às condições operacionais do secador.

A molhabilidade apresentou uma redução de acordo com o aumento da adição de albúmen sólido de coco verde, o que pode ser justificado pelo fato de que o albúmen apresentou os menores índices de molhabilidade, ou seja, conseqüentemente quanto maior sua proporção na amostra há a tendência da diminuição da molhabilidade do produto. Os maiores valores foram obtidos para a amostra de extrato de gergelim (FC1), variando entre 4×10^{-5} e 9×10^{-5} kg/s. Caliskan e Dirim (2016) descreveram a molhabilidade como a capacidade de penetração da água no pó por meio das forças capilares.

Os valores de massa específica aparente e compactada para as amostras não apresentaram comportamento definido quanto à temperatura ou porcentagem de albúmen sólido em sua composição, no entanto o maior valor de massa específica aparente foi para a amostra de albúmen sólido pré-congelada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o menor foi para a amostra de extrato de gergelim pré-congelado a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quanto a densidade compactada o maior valor foi obtido para a amostra de albúmen sólido pré-congelada a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o menor foi obtido na formulação com 20% de albúmen sólido (F2), $8,9\text{ kg/m}^3$ e $8,2\text{ kg/m}^3$, respectivamente. Oliveira (2018) ao estudar amostras de pó de maracujá do mato, obteve resultados semelhantes para a densidade compactada, onde seus resultados também não apresentaram comportamento definido em relação as temperaturas de pré-congelamento, porém o seu maior valor de densidade compactada obtido foi de $0,90\text{g/cm}^3$ para o pó com 25% de maltodextrina com congelamento a -25°C e o menor valor foi de $0,76\text{g/cm}^3$ para o pó com 30% de maltodextrina na temperatura de -60°C .

A higroscopicidade dos pós avaliados variou entre 1,84g e 1,95g de água adsorvida/100g do pó, não havendo diferença estatística significativa entre as amostras, valores bem próximos aos encontrados por Oliveira (2018), a qual obteve uma higroscopicidade variando entre 1,89g e 1,94g de água adsorvida/100g do pó, também sem haver diferença estatística significativa entre as amostras de pó de maracujá do mato.

Analisando os valores do ângulo de repouso estático dos pós de extrato de gergelim, albúmen sólido e dos mix entre extrato de gergelim e albúmen sólido, verifica-se que não houve diferença estatística significativa entre eles, onde os valores obtidos variaram entre $31,16^{\circ}$ e $35,83^{\circ}$ para a formulação F2 sob $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e F1 também sob $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, assim podemos classificar segundo USP (2006) em fluxo bom o pó de todas as amostras estudadas nesta pesquisa. Comportamento este, semelhante ao encontrado por Oliveira (2018) ao estudar o ângulo de repouso estático dos pós de maracujá do mato, a qual também obteve seus pós enquadrados na condição de fluxo bo

5. CONCLUSÃO

Nesta pesquisa estudou-se a cinética de congelamento e a cinética de liofilização do albúmen sólido de coco verde, do extrato de gergelim e das amostras obtidas a partir da adição de albúmen sólido de coco verde ao extrato de gergelim em proporções de 10%, 20% e 30%. E também foram estudadas as características físicas dos pós obtidos após a liofilização.

- O congelamento do extrato de gergelim, do albúmen sólido de coco verde e suas formulações com 10%, 20% e 30% de albúmen sólido de coco verde congeladas a -2°C , -60°C , -100°C e -140°C ocorreram em menor tempo à medida que a temperatura do congelamento diminuiu, no entanto verificou-se que a velocidade de congelamento das formulações foi influenciada pelo percentual de albúmen sólido de coco verde nas formulações, onde quanto maior a quantidade de albúmen mais lenta foi a velocidade de congelamento;
- Todas as curvas da cinética de congelamento das amostras apresentaram as três fases de congelamento bem definidas, resfriamento (FASE I), congelamento ou cristalização (FASE II) e pós-congelamento (FASE III);
- A difusividade térmica média para o congelamento do extrato de gergelim, do albúmen sólido de coco verde e suas formulações com 10%, 20% e 30% de albúmen sólido de coco verde congeladas a -20°C , -60°C , -100°C e -140°C , apresentou tendência a aumentar de acordo com a diminuição do gradiente de temperatura;
- O modelo de Fourier e o modelo I de Cavalcanti & Duarte para congelamento de placa plana representou bem os dados da cinética de congelamento das amostras para todas as temperaturas;
- Os modelos matemáticos utilizados para descrever a relação entre a razão do teor de água e o tempo da cinética de liofilização foram bem ajustados aos dados experimentais, com R^2 e R^2_a acima de 98% e P abaixo de 10, SE e DQMs abaixo de 1. No entanto, os modelos de Cavalcanti-Mata modificado e Midilli et al. foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais da cinética de secagem em todas as formulações;
- Os valores de difusividade efetiva de sublimação (D_s) e dos coeficientes de sublimação (k_s) decresceram gradativamente de acordo com a diminuição das temperaturas de congelamento;

- O teor de água das amostras aumentaram com a diminuição do gradiente de temperatura de pré-congelamento;
- O índice de solubilidade dos pós diminuiu com a redução da temperatura de pré-congelamento;
- A molhabilidade dos pós obtidos, apresentou redução conforme houve o aumento da porcentagem de albúmen sólido nas formulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, W. M., **Análise de convergência espacial de produtividade agrícola aplicada à região Nordeste do Brasil e municípios do Ceará.** 2020. 70f. Dissertação (Mestrado em Economia Rural). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

ALMEIDA, A. C. O.; LOIOLA, C. M.; ARAGÃO, W. M.; FREIRE, A. C. Caracterização carpológica de frutos de cultivares de coqueiro anão amarelo de diferentes locais de Sergipe. **Embrapa Comunicado Técnico 60**, Aracaju, dez. 2006.

ALVES, R. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. DE; SILVA, W. P.; GOMES, J. P. Solar drying of cowpea bean combined with drying in a heat accumulator dryer. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.23, n.9, p.709–715, 2019.

AMOO, S. O.; OKOROGBONA, A. O. M.; DU PLOOY, C. P.; VENTER, S. L. Sesamum indicum. **Medicinal Spices and Vegetables from Africa.** Cambridge: Academic Press, 2017. p. 549-579.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**, Williams, S. (Ed) 14 ed. Arlington, 1997. 1141p.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of AOAC international.** 17. ed., 2002.

ARAGÃO, W. M. **Coco: pós-colheita.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. 76 p.

AROUCHA, E. M. M.; SOUSA, M. S.; SOARES, K. M. P.; FILHO, J. C. A.; PAIVA, C. A. Análise físico-química e sensorial de água-de-coco em função de estágio de maturação das cultivares de coco anão verde e vermelho. **Revista Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 10, n. 1, p. 33 - 38, 2014.

ARRIEL, N. H. C.; FIRMINO, P. T.; BELTRÃO, N. E. M.; SOARES, J. J.; ARAÚJO, A. E.; SILVA, A. C.; FERREIRA, G. B. **A Cultura do Gergelim.** 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 72 p.

BAEGHBALI, V.; NIAKOUSARI, M.; FARAHNAKY, A. Refractance window drying of pomegranate juice: quality retention and energy efficiency. **Food Science and Technology**, v. 66, p. 34-40, 2016.

BARBOSA-CÁNOVAS, G., VEGA-MERCADO, H., & IBARZ, A. **Deshidratación de alimentos.** Zaragoza: Acribia. 2000.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A lipid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BORGOGNONI, C. F. **Otimização da liofilização do pericárdio bovino com auxílio de ferramentas matemáticas**. 2009. 99 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Química - Farmaceutica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Nº 18 de 30 de abril de 1999. Regulamento Técnico que estabelece as diretrizes básicas para análise e comprovação de propriedades funcionais e ou de saúde alegadas em rotulagem de alimentos, constante do anexo desta portaria. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 de abril de 1999.

BRASIL. Resolução RDC nº 360, de 23 dezembro 2003: regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial** [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 26 dez. 2003. Seção 1, p.33-34.

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus betacyanin* pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.

CALISKAN, G.; DIRIM, S. N. The effects of the different drying conditions and the amounts of maltodextrin addition during spray drying of sumac extract. **Food and bioproducts processing**, v. 91, n. 4, p. 539-548, 2013.

CANUTO, H. M. P.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Hygroscopic behavior of freeze-dried papaya pulp powder with maltodextrin. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 1, p. 179-185, 2014.

CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M. Teoria e modelos matemáticos para congelamento de sementes. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 13, p. 256-266, 2011.

CAVALCANTE, M. D.; PLACIDO, G. R.; CAGNIN, C.; FREITAS, B. S. M. de; OLIVEIRA, D. E. C. de; SANTOS, A. L. R. dos; RESENDE, O.; SOUSA, T. L. de. Thermodynamic Properties Of Cajá Pulp (*Spondias Mombin L.*). **Research, Society and Development**, v.9, n.6, p.1-19, 2020. doi: 10.33448/rsd-v9i6.3396

CHAGAS, T. P. N.; SOUZA, L. M. V.; SANTOS, T.; JESUS, B. O.; DANTAS, E. H. M.; PRADO, E. S. Impacto da reposição hídrica com água de coco sobre o estado de hidratação e cardiovascular drift durante o exercício. **Journal of Physical Education**, v. 28, mai. 2017.

CHAKRABORTY, R.; SAHA, A. K.; BHATTACHARYA, P. Modeling and simulation of parametric sensitivity in primaryfreeze-drying of foodstuffs. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 258-263, 2006.

CLARA, M. P. F. **Propriedades físico-químicas, funcionais e sensoriais de cremes vegetais obtidos de óleo de chia (*Salvia hispânica*), gergelim (*Sesamum indicum*) e**

quinoa (*Chenopodium quinoa*). Dissertação (Mestrado em engenharia e ciências de alimentos). Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, 2019.

CÓRTEZ, M.; HERRAR, E.; RODRIGUEZ, E. Optimización experimental del proceso de liofilización de uchuva adicionada con componentes activos por impregnación al vacío. VIATE, **Revista de la facultad de ciencias farmacéuticas y alimentarias Universidad de Antioquia**. 22(1): 47-56. 2015.

CRANK, J. **Mathematics of diffusion**. 2ed., Clarendon Press Oxford, 1975, 414 p.

CRUZ, N. F. F. S. NASCIMENTO, L. F. J.; SANTOS, R. F.; ZANÃO JÚNIOR, L. A.; CUNHA, E.; ROCHA, E. O. Características e tratos culturais do gergelim (*Sesamum indicum* L.). **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.8, n.4, p.665-675, 2019.

EL KHIER, M. K. S.; ISHAG, K. E. A. & YAGOUB, A. E. A. Chemical composition and oil characteristics of sesame seed cultivars grown in Sudan. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, 4:761-766. 2008.

EZHILARASI, P. N.; INDRANI, D.; JENA, B. S.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Freeze drying technique for microencapsulation of Garcinia fruit extract and its effect on bread quality. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 513–520, 2013.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: www.fao.org. Acesso em 31 abr. 2020.

FERREIRA, J. C. **Processo para o desenvolvimento da umbuzada em pó liofilizada, composta de umbu, extrato de soja e rapadura**. 2011. 295f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processo) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

FIGUEIREDO, R. **Princípios de secagem de produtos biológicos**. João Pessoa: Editora universitária - UFPB, 2004. 229 p.

Ferreira, J. C. **Processo para o desenvolvimento da umbuzada em pó liofilizada, composta de umbu, extrato de soja e rapadura**. 2011. 295f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processo) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

FERREIRA JUNIOR, W. N.; RESENDE, O.; PINHEIRO, G. K. L.; SILVA, L.C.M.; SOUZA, D. G.; SOUSA, K. A. Modeling and thermodynamic properties of the drying of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seeds. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.25, n.1, p.37-43, 2021

GHRBY, S.; HARHAR, H.; BOUZOUBAA, Z.; ASDADI, A.; EL YADINI, A.; CHARROUF, Z. Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, Riade, v. 16, n. 2, p. 105-111, 2017.

GOULA, A. M.; ADAMAPOULOS, K. G. Spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. The effect on powder properties. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 1, p. 35-42, 2005.

HORN, M. M.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. de G. Determinação da energia de ativação em hidrogéis poliméricos a partir de dados termogravimétricos. **Polímeros**, v.20, p.201-204, 2010.

IGUTTI, A. M. PEREIRA, A. C. I.; FABIANO, L.; SILVA, R. A. F.; RIBEIRO, E. P. Substitution of ingredients by green coconut (*Cocos nucifera*L.) pulp in ice cream formulation. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1610-1617, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4.ed. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. São Paulo. v.1, 2008. 1020p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. LSPA - Levantamento sistemático da produção agrícola. Safras 2015. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1618&z=t&o=26&i=P>. Acesso em: 22.abr. 2020.

JIDEAN, V. A. & MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, 92:182–188. 2009.

KENENI, Y. G.; HVOSLEF-EIDE, A. K; MARCHETTI, J. M. Mathematical modelling of the drying kinetics of *Jatropha curcas* L. seeds. **Industrial Crops and Products**, v.132, p.12–20, 2019.

KING, C. J. **Freeze-Drying of Foods**. Crc Press. 1971.

KUMAR, S. B.; RAVI, R.; SARASWATHI, G. Optimization of Fruit Punch Using Mixture Design. **Journal of Food Science**, v.75, n.1, 2010.

KUROZAWA, L. E. Efeito das condições de processo de secagem de cogumelo (*Agaricus blazei*). 2005. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas – SP. 2005.

LAVOYER, F. C. G.; GABAS, A. L.; OLIVEIRA, W. P. O.; TELIS-ROMERO, J. Estudo das isotermas de adsorção da polpa de coco verde. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 68-74, 2013.

MAJDALAWIEH, A. F.; MASSRI, M.; NASRALLAH, G. K. A comprehensive review on the anti-cancer properties and mechanisms of action of sesamin, a lignan in sesame seeds (*Sesamum indicum*). **European Journal of Pharmacology**, Utrecht, v. 815, p. 512-521, 2017.

MALIK, S.; GOUSETI, O.; BAKALIS, S. Effect of freezing on microstructure and reconstitution of freeze-dried high solid hydrocolloid-based systems. **Food Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 1–10, 2018.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. 255f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; VERAS, L. G. C. Beneficiamento da casca do coco verde. **Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical**, 2014. 38 p. Disponível em: http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf. Acesso em: 31 mar. 2020.

MAZZANI, B. **Investigación y tecnología de cultivo del ajonjolí en Venezuela**. Caracas: Conicit, 1999. 115p. Edición del Consejo Nacional de investigaciones Científicas y Tecnológicas.

MELO, M. O. P.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R.; DUARTE, M. E. M.; SOUSA, F. M.; LEITE FILHO, M. T.; LÚCIO, A. S.; ALMEIDA, M. D. A.; SANTOS, R. M. S.; ANDRÉ, A. M. M. C. N.; BARROS, S. L.; MARTINS, J. J. A. Modelagem matemática da cinética de liofilização do extrato ou “leite” de gergelim. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, eXX, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i1.XX>

METTA, F. I. K.; AYROSA, A. M. I. B.; PALETTA, F. C. O papel da liofilização na conservação de alimentos pelo controle da umidade. **XII Safety, Health and Environment World Congress**. July 22 - 25, 2012, São Paulo. p. 162 – 165.

MOHAMMED, F.; ABDULWALI, N.; GUILLAUME, D.; TENYANG, N.; PONKA, R.; AL-GADABI, K.; BCHITOU, R.; ABDULLAH, A. H.; NAJI, K. M. Chemical composition and mineralogical residence of sesame oil from plants grown in different Yemeni environments. **Microchemical Journal, Lake Charles**, v. 140, p. 269-277, 2018.

MORAIS, M. F.; SANTOS, J. R. O.; SANTOS, D. C.; COSTA, T. N.; LIMA, J. B. Modeling and thermodynamic properties of ‘bacaba’ pulp drying. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.23, n.9, p.702-708, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v23n9p702-708>

MÜLLER, J. **Percepção de consumidores em relação às terminologias caseiro, tradicional e original em rótulos de alimentos embalados com diferentes graus de processamento**. 2016. 158 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências da Saúde, Programa de Pós-Graduação em Nutrição. Florianópolis.

NETO, J. C. A.; FERNANDES, F. Y. B.; PIMENTEL, J. C. M.; VASCONCELOS, V. R.; AZEVEDO, M. M. R. Nutritional value of whole coconut, coconut powder, and coconut fiber treated with sodium hydroxide for sheep. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 4, p. 475–483, ago. 2016.

OCHOA-VELASCO, C. E.; DÍAZ-LIMA, M. C.; ÁVILA-ROSA, R.; RUIZ-LOPÉZ, I. I.; CORONA-JIMENÉZ, E.; HERNANDÉZ-CARRANZA, P.; LOPEZ-MALO, A.; GUERRERO-BELTRÁN, J. A. Effect of UV-C light on *Lactobacillus rhamnosus*, *Salmonella Typhimurium*, and *Saccharomyces cerevisiae* kinetics in inoculated coconut

water: Survival and residual effect. **Journal of Food Engineering**, v. 223, p. 255–261, abr. 2018.

OIKONOMOPOULOU, V. P.; KROKIDA, M. K.; KARATHANOS, V. T. The influence of freeze drying conditions on microstructural changes of food products. **Italian Oral Surgery**, v. 1, p. 647–654, 2011.

OLIVEIRA, S. N. de. Liofilização de polpa de maracujá do mato (*Passiflora cincinnata* Mast.) para obtenção de produtos alimentícios. 2016. 274 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2016.

OMS. Aumentar el consumo de frutas y verduras para reducir el riesgo de enfermedades no transmisibles. 2019. Disponível em: https://www.who.int/elena/titles/fruit_vegetables_ncds/en/ Acesso em: 30 abr. 2020.

ORREGO ALZATE, C. E. **Congelación y Liofilización de Alimentos**. Manizales, Caldas, Colômbia. p. 49 – 65, 2008.

OYINLOYE, B. E.; AJIBOYE, B. O.; OJO, O. A.; NWOZO, S. O.; KAPPO, A. P. Cardioprotective and antioxidant influence of aqueous extracts from *Sesamum indicum* seeds on oxidative stress induced by cadmium in Wistar rats. **Pharmacognosy Magazine**, Bilaspur, v. 12, p. S170-S174, 2016.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem da pêra bartlett (*Pyrus* sp.) em fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.21, n.3, p.288-292, 2001.

PEREIRA, C. G. **Propriedades termofísica e comportamento reológico de polpa de acerola em diferentes concentrações e temperaturas**. 2013. 135p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Lavras – MG.

PÉREZ CASTILLO, N. L. **Estudio teórico y experimental de la liofilización de locos (concholepas concholepas)**. Tese de mestrado. Universidad de Santiago de Chile. Facultad de ingeniería. Departamento de ingeniería química. Santiago, Chile. 2010.

PIETRO, W.H.; IGUTTI, A. M.; NITZ, M. Drying evaluation of green coconut pulp for obtaining a snack-like product. **Procedia Food Science**, v. 1, p 1618-1627, 2011.

PINHEIRO, G. K. L.; OLIVEIRA, D. E. C.; FERREIRA JUNIOR, W. N.; RESENDE, O. Drying kinetics of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) epicarp. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.24, n.2, p.121-127, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v24n2p121-127>

PUIG, E. I.; HAROS, C. M. La chia em Europa: el nuevo ingrediente en productos de panadería. **Alimentaria**, Madrid, v. 420, p. 73-77, 2011.

QUEIROGA, V. de P.; GONDIM, T. M. de S.; ALMEIDA, F. de A. C.; ALBUQUERQUE, E. M. B.; **Gergelim orgânico tecnologia de produção**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2017. 1ª ed. 166 p.

QUEIROGA, V. P.; ARRIEL, N. H. C.; BELTRÃO, N. E. M, SILVA, O. R. R.; GONDIM, T. M. S.; FIRMINO, P. T.; CARTAXO, W. V.; SILVA, A. C.; VALE, D. G.; NÓBREGA, D. A. **Cultivo Ecológico do Gergelim: Alternativa de Produção para Comunidades de Produtores Familiares da Região Semi-árida do Nordeste**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2007. 53p. (Embrapa Algodão. Documentos, 171).

RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. DE; COSTA, L. M.; FERREIRA JÚNIOR, W. N. Drying kinetics of baru fruits (*Dipteryx alata Vogel*). **Engenharia Agrícola**, v.38, p.103-109, 2018. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v38n1p103-109/2018>

RUCKMANI, A.; METI, V.; VIJAYASHREE, R.; ARUNKUMAR, R.; KONDA, V. R.; PRABHU, L.; MADHAVI, E.; DEVI, S. Anti-rheumatoid activity of ethanolic extract of *Sesamum indicum* seed extract in Freund's complete adjuvant induced arthritis in Wistar albino rats. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, Taipei, v. 8, p. 377-386, 2018.

RUSLAN, K.; HAPPYNIAR, S.; FIDRIANNY, I. Antioxidant potential of two varieties of *Sesamum indicum* L. collected from Indonesia. **Journal of Taibah University Medical Sciences**, Medina, v. 13, n. 3, p. 211-218, 2018.

SANTANA, I. A.; RIBEIRO, E. P.; IGUTTI, A. M. Evaluation of green coconut (*Cocos nucifera* L.) pulp for use as milk, fat and emulsifier replacer in ice cream. **Procedia Food Science**, v. 1, p.1447-1453, 2011.

SANTOS, D. C.; LEITE, D. D. F.; LISBÔA, J. F.; FERREIRA, J. P. L.; SANTOS, F. S.; LIMA, T. L. B.; FIGUEIREDO, R. M. F.; COSTA, T. N. (2019). Modelling and thermodynamic properties of the drying of acuri slices. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.22, p.1-12, 2019. doi: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.03118>

SOUSA, R. V. **Secagem em camada fina e espessa de grãos de arroz vermelho em casca: avaliação experimental, modelagem e simulação**. 2017. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

SOUSA, F. M.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M.; DUARTE, M.E.M.; MELO, M. O. P.; LEITE FILHO, M. T.; SANTOS, R. M. S.; ALMEIDA, M. D. A.; ANDRÉ, A. M. M. C. N.; LÚCIO, A. S.; SANTOS, K. L.; MARTINS, J. J. A.; RODRIGUES, L. M. S. Cinética de liofilização e modelagem matemática do leite asinino. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, eXX, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i1.XX>

SCHUBERT, H. Food particle technology. Part I: properties of particles and particles food systems. **Journal of food engineering**, v. 6, n. 1, p. 1-30, 1993.

SHYU, Y.; HWANG, L. Antioxidant activity of the crude extract of lignan glycosides from unroasted Burma black sesame meal. **Food Research International**, Barking, v. 35, p. 357-365, 2002.

SILVA, A. C. C.; SILVA, N. A.; PEREIRA, M. C. S.; VASSIMON, H. S. Foods containing functional ingredients in its formulation are healthy: A review of article published in brazilian journals. **Revista Conexão Ciência**, v.11, n.2, 2016.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal Agricultural Research**, v. 11, p. 3733-3740, 2016.

SILVA, V. M. de A. **Análise e modelagem do processo de criocongelamento e crioconservação de sementes de amendoim, cunhã e sorgo**. 2020. 110f. Tese (Doutorado em Recursos Naturais). Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2020.

SOARES, J.; DEMEKE, M. M.; VAN DE VELDE, M.; FOULQUIÉ- MORENO, M. R.; KERSTENS, D.; SELS, B. F.; VERPLAESTSE, A.; FERNANDES, A. A. R.; THEVEIN, J. M.; FERNANDES, P. M. B. Fed-batch production of green coconut hydrolysates for high-gravity second-generation bioethanol fermentation with cellulosic yeast. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 234–242, nov. 2017.

STRUMILLO, C.; KRUDA, T. Drying: principles, applications and design. **Gordon and Beach Science Publishers**: New York, 1986, 448p.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. 4 ed. revisada e ampliada. Campinas, SP: UNICAMP, 2011. Disponível em: Acesso em: 04 dez. 201

TERRONI, H. C. et al. LIOFILIZAÇÃO. **Revista Científica UNILAGO**, p. 271–284, 2011.

TEXEIRA, N. S. **Aproveitamento do Albúmen Sólido do Coco Verde para Obtenção de Smoothie de Frutas Tropicais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Rural do rio de Janeiro. Seropédica. 2018.

TONON, R. V. **Secagem por atomização do suco de açaí: influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto**. 2009. 242 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

United States Pharmacopeia: USP 29. **Rockville: United States Pharmacopeial Convention**, 2006.

VIEIRA, A. P.; NICOLETI, J. F.; TELIS, V. R. N. Liofilização de fatias de abacaxi: avaliação da cinética de secagem e da qualidade do produto. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 15, n.1, p. 50-58, 2012.

YOSHIDA, H.; TAKAGI, S. Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New York, v. 75, n. 1, p. 19-26, 2015.

ZHOU, G. H.; XU, X. L.; LIU, Y. Preservation technologies for fresh meat – **A review**. **Meat Science**, v. 86, n. 1, p. 119–128, 2010.