



**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

**PRODUTO EM PÓ OBTIDO PELO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO
UTILIZANDO O LEITE ASININO (*Equus asinus*) COM DIFERENTES
TEORES DE ÁGUA DE COCO**

FRANCISCA MOISÉS DE SOUSA

**CAMPINA GRANDE - PB
2021**

FRANCISCA MOISÉS DE SOUSA

**PRODUTO EM PÓ OBTIDO PELO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO
UTILIZANDO O LEITE ASININO (*Equus asinus*) COM DIFERENTES
TEORES DE ÁGUA DE COCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para a 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

S725p

Sousa, Francisca Moisés de.

Produto em pó obtido pelo processo de liofilização utilizando o leite asinino (*Equus asinus*) com diferentes teores de água de coco / Francisca Moisés de Sousa. - Campina Grande, 2022.

128 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. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata".

Referências.

1. Novos Produtos. 2. Leite de Jumenta. 3. Modelagem Matemática. 4. Propriedades Termodinâmicas. I. Mata, Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti. II. Título.

CDU 637.134(043)

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECARIA ITAPUANA SOARES DIAS GONÇALVES CRB-15/93



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



FRANCISCA MOISÉS DE SOUSA

**PRODUTO EM PÓ OBTIDO PELO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO
UTILIZANDO O LEITE ASININO (*Equus asinus*) COM DIFERENTES
TEORES DE ÁGUA DE COCO**

APROVADO EM: 26/02/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mário Eduardo R. M. Cavalcanti Mata - UFCG
(Orientador UFCG/CTRN/UAEAl)

Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte - UFCG
Examinadora Externa

Dr. Manoel Tolentino Leite Filho
Examinador Externo

Dra. Anastácia Maria Mikaella Campos Nóbrega André
Examinadora Externa

CAMPINA GRANDE - PB
FEVEREIRO/2021



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata da primeira 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 **8:00 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) **María 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 5/2021** da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais, juntamente com **Sr.(a). Francisca Moisés de Sousa**, 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: “**Produto em pó obtido pelo processo de liofilização utilizando o leite asinino (*Equus asinus*) com diferentes teores de água de coco.**” 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. 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 Assembléia 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) Francisca Moisés de Sousa
Presidente Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata
Examinador María Elita Martins Duarte
Examinador Anastácia Maria Mikaella Campos Nóbrega André
Examinador Manoel Tolentino Leite Filho
Examinador _____

DEDICATÓRIA

A Deus. A minha família. A meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me proteger e guiar todos os dias dessa jornada, mantendo minha força, foco e fé.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES), pela concessão da bolsa durante o curso.

À toda minha família que mesmo de longe sempre estiveram presentes me apoiando sem medir esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Maria Elita Duarte, Dr^a. Anastácia Maria e Dr. Manoel Filho pelas sugestões e carinho.

Agradeço de forma especial ao professor Mário Eduardo Cavalcanti-Mata, pela orientação e colaboração a favor da execução do presente trabalho.

Aos amigos que me deram apoio e estavam sempre dispostos a me ajudar (Rebeca, Larissa, Mylena, Kamila, Fernanda, Manoel, Anastácia, Michelly, Alexandre, Jorge, Paolla, Maria, Bárbara). Agradeço a todos pelos ensinamentos, dicas, aprendizagem compartilhada, incentivo e paciência.

A Universidade Federal de Campina Grande e ao corpo docente, que ao longo desses anos de aprendizado, contribuíram para a minha formação.

À todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a concretização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

A todos, meu sincero sentimento de gratidão.

“Entrega teu caminho ao Senhor, confia

Nele e Ele tudo fará.”

(Salmos 37:5)

*“A educação é arma mais poderosa que
você pode usar para mudar o mundo”.*

(Nelson Mandela)

RESUMO

O interesse no leite de asinino vem destacando-se devido a estudos relacionados às suas características benéficas, apresenta semelhanças na palatabilidade e composição quando comparado ao leite materno. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estudar o leite asinino, água de coco e formulações contendo o leite asinino adicionadas com 0%, 16%, 32% e 48% de água de coco, realizando-se a cinética de congelamento na temperaturas de -20, -60, -100 e -140°C, posteriormente a cinética de liofilização para obtenção dos produtos em pós e por fim a caracterização física dos pós. Os dados experimentais foram submetidos a análises dos modelos de secagem teórico, semiteórico, semiempíricos e empírico, para determinação da difusividade, propriedades termodinâmicas, bem como os parâmetros R^2 , R_a^2 , P (%), SE e DQM. Os resultados com relação a cinética de congelamento, mostraram que todas as amostras apresentaram as três fases distintas de resfriamento, cristalização e congelamento, também a difusividade média aumentou com a redução da temperatura. Nos modelos de Fick modificado, Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado e Page modificado, a difusividade de sublimação decresceu com a diminuição da temperatura de congelamento e em consequência disto, constata-se que a entalpia e a entropia aumentaram a medida que a temperatura de congelamento foi decrescendo e a energia livre de Gibbs demonstrou que o processo não é espontâneo.

Palavras-chave: Novos Produtos; Leite de Jumenta; Modelagem Matemática; Propriedades Termodinâmica.

ABSTRACT

The interest in donkey milk has been highlighted due to studies related to its beneficial characteristics, it has similarities in palatability and composition when compared to breast milk. Therefore, the objective of this work was to study donkey milk, coconut water and formulations containing donkey milk added with 0%, 16%, 32% and 48% coconut water, freezing kinetics are performed at temperatures of -20, -60, -100 and -140°C, afterwards the lyophilization kinetics to obtain the products in powders and finally the physical characterization of the powders. The experimental data were subjected to analysis of the theoretical, semitic, semi-empirical and empirical drying models to determine the diffusivity, thermodynamic properties, as well as the parameters R^2 , Ra^2 , P (%), SE and DQM. The results with respect to freezing kinetics, showed that all samples had the three distinct phases of cooling, crystallization and freezing, also the average diffusivity increased with the reduction of temperature. In the modified Fick, modified Cavalcanti-Mata, modified Lewis and modified Page, the sublimation diffusivity decreased with the decrease of the freezing temperature and as a result, it appears that the enthalpy and entropy increased as the temperature of freezing was decreasing and Gibbs free energy demonstrated that the process is not spontaneous.

Keywords: New Products; Donkey milk; Mathematical Modeling; Thermodynamic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Jumento Brasileiro (A), Jumento Nordestino (B), Jumento Pega (C).....	23
Figura 2: Composição do leite asinino da raça nordestina.....	26
Figura 3: Fluxograma da elaboração dos pós com o leite asinino e seus diferentes teores de água de coco.....	40
Figura 4: Fluxograma do processo de liofilização do leite de jumenta, água de coco e de suas formulações com diferentes teores de água de coco.....	44
Figura 5: Amostras no liofilizador para obtenção da cinética.....	44
Figura 6: Decréscimo de temperatura no congelamento do leite asinino nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	53
Figura 7: Decréscimo de temperatura no congelamento da água de coco nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	54
Figura 8: Decréscimo de temperatura no congelamento da formulação 16% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	54
Figura 9: Decréscimo de temperatura no congelamento da formulação 32% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	55
Figura 10: Decréscimo de temperatura no congelamento da formulação 48% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	55
Figura 11: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando a Equação de Fourier.....	57
Figura 12: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas s temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.....	57
Figura 13: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando a Equação de Fourier.....	58
Figura 14: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas s temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.....	59
Figura 15: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando a Equação de Fourier.....	60

Figura 16: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.....	60
Figura 17: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando a Equação de Fourier.....	61
Figura 18: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.....	62
Figura 19: Dados experimentais da secagem de liofilização do leite asinino para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	73
Figura 20: Dados experimentais da secagem de liofilização da água de coco para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	74
Figura 21: Dados experimentais da secagem de liofilização da formulação 16% para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	74
Figura 22: Dados experimentais da secagem de liofilização da formulação 32% para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	75
Figura 23: Dados experimentais da secagem de liofilização da formulação 48% para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.....	75
Figura 24: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	76
Figura 25: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	77
Figura 26: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	77
Figura 27: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	78
Figura 28: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick com 6 termos da série.	78

Figura 29: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado	83
Figura 30: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Lewis modificado	83
Figura 31: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Page modificado	84
Figura 32: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Midilli et al.	84
Figura 33: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado	85
Figura 34: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Lewis modificado	86
Figura 35: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Page modificado	86
Figura 36: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Midilli et al.	87
Figura 37: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.....	88
Figura 38: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.....	88
Figura 39: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Page modificado.....	89

Figura 40: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Midilli et al.....	89
Figura 41: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.....	90
Figura 42: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.....	91
Figura 43: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Page modificado.....	91
Figura 44: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Midilli et al.....	92
Figura 45: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, utilizando-se o Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.....	93
Figura 46: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Lewis modificado.....	93
Figura 47: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Page modificado.....	94
Figura 48: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Midilli et al.....	94
Figura 49: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva do leite asinino em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick modificado, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.	106
Figura 50: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da água de coco em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick	

modificado, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.	106
Figura 51: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação 16% em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick modificado, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.	107
Figura 52: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação 32% em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick modificado, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.	107
Figura 53: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação 48% em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick modificado, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do leite de alguns mamíferos.....	25
Tabela 2: Composição bruta do leite asinino durante a lactação.....	26
Tabela 3: Concentração total de caseína e proteína do soro de leite de origem asinina	28
Tabela 4: Concentrações dos macros minerais essenciais (mg/L) no leite de origem asinina	28
Tabela 5: Matriz de Planejamento Fatorial 4x4, para elaboração dos pós com leite asinino e seus diferentes teores de água de coco	41
Tabela 6: Modelos matemáticos empregados na cinética de liofilização do leite asinino e seus diferentes teores de água de coco	47
Tabela 7: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte na cinética de congelamento do leite asinino nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.....	63
Tabela 8: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte na cinética de congelamento do água de coco nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.....	65
Tabela 9: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte na cinética de congelamento da formulação 16% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C	67
Tabela 10: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte na cinética de congelamento da formulação 32% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C	69
Tabela 11: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte na cinética de congelamento da formulação 48% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C	71
Tabela 12: Parâmetros da cinética de secagem do leite asinino, 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 cinco temperaturas (-20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C)	79
Tabela 13: Parâmetros da cinética de secagem da água de coco, 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 cinco temperaturas (-20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C).	80

Tabela 14: Parâmetros da cinética de secagem da formulação 16%, 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 cinco temperaturas (-20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C).....	80
Tabela 15: Parâmetros da cinética de secagem da formulação 32%, 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 cinco temperaturas (-20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C).....	81
Tabela 16: Parâmetros da cinética de secagem da formulação 48%, 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 cinco temperaturas (-20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C).....	81
Tabela 17: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.....	96
Tabela 18: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.	98
Tabela 19: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.....	100
Tabela 20: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.....	102
Tabela 21: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.....	104
Tabela 22: Valores da energia de ativação para o leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48% em diferentes modelos matemáticos nas temperaturas de congelamento de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C	109
Tabela 23: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização do leite de asinino congelado as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C	110

Tabela 24: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da água de coco congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C.....	111
Tabela 25: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da formulação 16% congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C.....	111
Tabela 26: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da formulação 32% congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C.....	112
Tabela 27: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da formulação 48% congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C.....	112
Tabela 28: Valores médios dos parâmetros físicos dos pós	114

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XV
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Objetivo geral	22
1.2 Objetivo específicos.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Asinino Nordestino (<i>Equus asinus</i>)	23
2.2 Utilização de asininos	24
2.3 Leite de origem asinina.....	25
2.4 Vantagens da utilização do leite asinino.....	29
2.5 O coqueiro (<i>Cocos nucifera</i> L.)	31
2.5.1 O coco	31
2.5.2 Água de coco e seus benefícios.....	32
2.6 Conservação de alimentos	34
2.6.1 Congelamento de alimentos	35
2.6.2 Secagem de alimentos	36
2.6.3 Cinética e modelagem matemática.....	38
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 Matéria-Prima e Etapas realizadas.....	40
3.2 Cinética do congelamento.....	42
3.2.1 Modelo de Fourier	42
3.2.2 Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte.....	43
3.3 Cinética de liofilização	44
3.4 Caracterização física dos pós do leite asinino com água de coco.....	50
3.5 Análises estatísticas	52

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações contendo o leite asinino adicionadas com 16%, 32% e 48% de água de coco.....	53
4.2	Cinética de liofilização do leite asinino, água de coco e formulações contendo o leite asinino adicionadas com 16%, 32% e 48% de água de coco.....	72
4.3	Caracterização física dos pós do leite asinino com água de coco.....	113
5	CONCLUSÃO	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1 INTRODUÇÃO

A espécie asinina, *Equus asinus*, assim como os cavalos e as zebras pertencem a uma mesma família de animais denominada por *Equidae* (MACHADO, 2015). A população mundial de asininos é de aproximadamente 45 milhões e o número estimado de animais no Brasil é de 927.000 cabeças (FAO, 2016).

Segundo Altomonte et al. (2019) os jumentos desempenham um papel importante como animais de trabalho em muitas economias rurais, atividades recreativas, para a produção de carne, bem como para obter gelatina utilizada em medicamentos tradicionais asiáticos e produção de leite destinado à nutrição humana e cosméticos. Mas, com a industrialização e a mecanização na agricultura, tem-se observado uma progressiva tendência para a substituição destes animais associados ao transporte e ao trabalho, havendo um abandono da exploração e utilização destes animais (MACHADO, 2015).

Apesar do tamanho da população de asininos no Brasil e sua importância socioeconômica e cultural, ainda não existe definição clara de sistemas de produção voltados para a exploração racional da espécie, o que desfavorece a organização da cadeia produtiva do leite de jumenta e seus derivados (RANGEL et al, 2015). Ultimamente o interesse no leite de jumenta vem destacando-se devido a estudos relacionados às características benéficas, principalmente no campo científico da nutrição humana. Segundo Silva (2015a) a ingestão do leite de jumenta tem crescido devido a sua alta tolerabilidade, como alimento alternativo para crianças com alergia à proteína do leite de vaca, além de apresentar semelhanças na palatabilidade como na sua composição quando comparado ao leite materno. Também pode ser de grande relevância para os adultos, pois por apresentar baixo teor de gordura o consumo do leite de jumenta, bem como os seus derivados, pode ser valioso na dieta de pessoas idosas, podendo ser útil na prevenção de aterosclerose e também pela sua capacidade em aumentar a resposta imunológica em humanos (SALIMEI; FANTUZ, 2012).

De um modo geral, o leite dessa espécie demonstrou ser pobre em proteínas e gorduras e rico em lactose, demonstrando mais semelhança ao leite de égua e humano do que o de outros mamíferos, causando assim o aumento de interesse devido à sua composição (similar ao leite humano) e suas propriedades antimicrobianas, tornando-o um alimento ideal para suplemento humano (MASSOURAS, TRIANTAPHYLLOPOULOS, & THEODOSSIOU, 2017). Como alternativa para crianças alérgicas que não são amamentadas, existem fórmulas comercialmente

disponíveis que incluem hidrolisados de proteínas do leite de vaca, fórmulas de aminoácidos e bebidas de soja, porém alguns produtos mantêm o potencial alergênico, precisam de aprimoramento nutricional ou apresentam pouca palatabilidade (ALTOMONTE et al, 2019).

Outro produto natural que se destaca por apresentar vários benefícios a saúde, além de ter uma boa aceitação sensorial por parte dos consumidores é a água de coco que, segundo Ferreira (2017), apresenta composição básica da água de coco é de 93% de água e 5% de açúcares, sendo o restante da composição de proteínas, vitaminas e sais minerais, fazendo com que seja uma bebida leve, refrescante e de baixa caloria, em média 20 calorias/100 mL. Ela também é rica em aminoácidos, carboidratos, antioxidantes, enzimas e outros fitonutrientes que ajudam o corpo a funcionar com mais eficiência (SANTOS, 2016). Por ter uma boa quantidade de minerais, a água de coco é considerada um isotônico natural, devido a sua capacidade de repor eletrólitos, tornando-a uma bebida ideal para repor o líquido perdido após atividades físicas e se recuperar no caso de desidratação (FERREIRA, 2017). Além disso, é o único isotônico natural disponível comercialmente (SILVA; PEREIRA; SOUSA, 2016). Em alguns países, esse líquido é utilizado também como suplemento proteico onde o déficit nutricional é alto (SANTOS, 2016).

Um processo alternativo para a conservação de alimentos é a liofilização. Quando aplicada a tecnologia de liofilização, a composição do leite e o seu valor nutricional mantêm-se similares à do leite antes do tratamento, os produtos liofilizados quando reconstituídos retornam às suas propriedades originais como nenhum outro produto desidratado, provocando poucas alterações no que diz respeito às características sensoriais, como o sabor, odor, cor e textura do produto (MARTINS et al., 2011).

Mesmo diante de todas essas qualidades citadas acima, na literatura ainda são poucos os trabalhos que incluem uma descrição completa de aspectos nutricionais, físico-químicos, físicos e variabilidade composicional sobre o leite de origem asinina em comparação com outras espécies leiteiras. Portanto, o objetivo do presente trabalho é elaborar um produto em pó obtido pelo processo de liofilização, utilizando o leite asinino adicionado com diferentes concentrações de água de coco, contribuindo para a caracterização do leite asinino.

1.1 Objetivo geral

- ✓ Elaborar um produto em pó obtido pelo processo de liofilização utilizando o leite asinino com diferentes percentuais de água de coco e avaliar seus parâmetros físicos.

1.2 Objetivo específicos

- ✓ Obtenção e caracterização das matéria primas;
- ✓ Pasteurização e acondicionamento;
- ✓ Realizar a cinética de congelamento do leite asinino, da água de coco e formulações desse leite com diferentes percentuais (16,32 e 48%) de água de coco, a temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C;
- ✓ Realizar a cinética de liofilização para produção do leite asinino em pó, da água de coco em pó e das formulações (16,32 e 48%) em pó;
- ✓ Modelagem matemática;
- ✓ Realizar a caracterização física dos pós obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Asinino Nordestino (*Equus asinus*)

As três principais raças de asininos naturalizadas no Brasil são o Jumento Nordestino, Jumento Brasileiro e o Jumento Pêga (MARIANTE; CAVALCANTE, 2006). Há poucos registros sobre a origem do jumento Nordestino a qual é fundamentada em hipóteses, a mais aceita é que estes animais descendem de asininos oriundos do norte da África (ROSA, 2014).

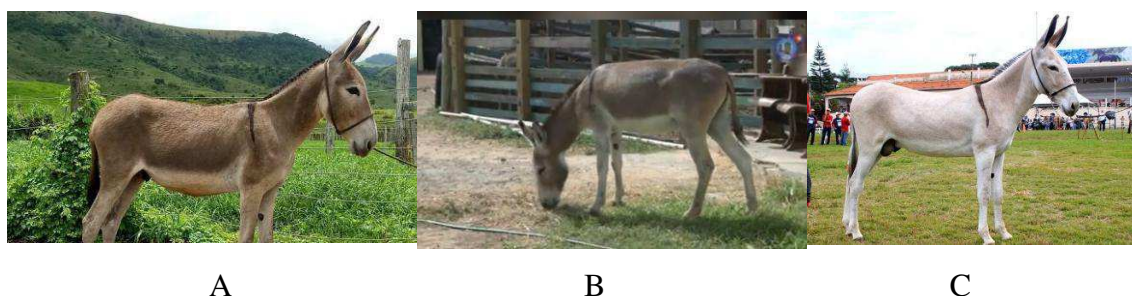


Figura 1: Jumento Brasileiro (A), Jumento Nordestino (B), Jumento Pega (C).

Os jumentos nordestinos são reconhecidos pela sua força, rusticidade e resistência principalmente ao clima hostil com altas temperaturas e escassez de alimentos muitas vezes pobre nutricionalmente (SILVA, 2015a). De acordo com Hemsdorff (1956, p. 19, apud ROSA, 2014, p. 23) morfologicamente o jumento nordestino é um animal de cabeça pesada, fronte convexa, narinas estreitas, lábios finos, olhos pequenos, orelhas longas e bem dirigidas, cernelha apagada, peito estreito, dorso curto e cortante, garupa pouco musculosa, angulosa e inclinada. Rosa (2014) o descreve fisicamente como um animal de porte médio, com altura entre 90 e 110 cm, pelagem geralmente cinzenta, em todas as suas tonalidades e com raias escuras características da espécie.

Nos últimos anos o número de jumentos Nordestinos vem diminuindo, sob o risco até da extinção destes animais. Programas mundiais de preservação têm sido desenvolvidos devido à preocupação com a perda da diversidade genética das principais raças de asininos (SILVA, 2015a). Em 1991, a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) incluiu diversas raças de asininos na lista de animais domésticos recomendados para conservação, e por este motivo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) criou o programa de conservação de recursos genéticos animais, buscando a conservação de raças de animais domésticos de interesse agropecuário em risco de extinção (EGITO et al., 2002).

Conhecido popularmente como “Jegue” ou “Jerico”, ainda serve como meio de transporte e de trabalho junto a populações rurais, e também é considerado de grande importância social e econômica no Nordeste do Brasil, onde por muito tempo contribuiu para o desenvolvimento da região (ROSA, 2014).

2.2 Utilização de asininos

Os *Equus asinus* são conhecidos por diferentes nomes regionais como jumento, jegue, asno e burro. As distintas raças e variedades desta espécie encontradas no continente europeu teriam surgido e se diversificado de acordo com as condições climáticas, orográficas e ecológicas características de cada região (MACHADO, 2015).

Sabe-se que as duas únicas espécies de equídeos domésticos que existem hoje são o cavalo (*Equus caballus*) e o burro (*Equus asinus*), aos quais devemos acrescentar os híbridos, como os muares (NADAL; ALBIZURI; MAROTO, 2010). Em várias civilizações, há milhares de anos, os jumentos foram essenciais para a economia rural devido à sua rusticidade e capacidade de carga (RANGEL et al., 2015). No passado, os asininos eram muito utilizados em atividades agrícolas e familiar, destacando-se para o transporte de pessoas, mercadorias e produtos agrícolas, mas com a industrialização e a mecanização na agricultura, tem havido um abandono da exploração e utilização destes animais (MACHADO, 2015). Por este motivo, países europeus vêm desenvolvendo políticas públicas com foco na proteção e incentivo à criação desta espécie (RANGEL et al., 2015).

A produção de asininos divide-se em duas principais categorias: a primeira está relacionada com atividades lúdicas, educativas e de reabilitação, é possível destacar também o uso destes animais em eventos culturais como as feiras ligadas ao gado asinino, exposições, gincanas, corridas e concursos (LEMOS, 2015). São também utilizados em atividades lúdico terapêuticas e também no ecoturismo, quanto ao desenvolvimento de atividades terapêuticas com a assistência destes animais tem sido uma novidade para o tratamento e estimulação de pessoas com necessidades físicas e mentais especiais (MACHADO, 2015); a segunda está relacionada com a utilização e exploração destes animais de forma a obter essencialmente produtos para o consumo humano, sendo que esta utilização é a considerada mais rentável (SCHIRÒ, 2011).

No que concerne à produção de asininos com o objetivo de obter um retorno econômico, os animais são utilizados para a produção de produtos para o consumo

humano, carne e leite (SCHIRÒ, 2011). Segundo Rangel et al. (2015), uma alternativa para a zona do semiárido do nordeste brasileiro, poderia ser a elaboração de leite de jumentas, com foco em suas características nutricionais e potencial produção de produtos lácteos com alto valor agregado.

2.3 Leite de origem asinina

O leite, do ponto de vista biológico pode ser considerado um dos alimentos mais completos, sendo uma secreção fisiológica e nutricionalmente equilibrada, adequada a todas as exigências dos recém-nascidos (CRISCIONE et al., 2008). De acordo com Clayes et al. (2014), o leite dos mamíferos possui os mesmos nutrientes, isto é, água, proteínas, gordura, carboidratos, vitaminas e minerais, mas seus conteúdos variam entre o leite de ruminantes e não ruminantes (Tabela 1).

Tabela 1: Composição do leite de alguns mamíferos

Espécie (g/L)	Matéria Seca (g/L)	Proteína (g/L)	Gordura (g/L)	Lactose (g/L)	Cinzas (g/L)	Energia (kJ/L)
Humana	107-129	9-19	21-40	63-70	2-3	2843
Asinina	88-117	14-20	3-18	58-74	3-5	1607-1803
Equina	93-116	14-32	3-42	56-72	3-5	1636-2050
Bovina	118-130	30-39	33-54	44-56	7-8	2709-2843
Ovina	181-200	45-70	50-90	41-59	8-10	4038-4439
Caprina	119-163	30-52	30-72	32-50	7-9	2802-2894
Bubalina	157-172	27-47	53-90	32-49	8-9	4244-4779

Fonte: Adaptado de Clayes et al. (2014).

O reconhecimento e o interesse relativo ao leite de origem asinina tem aumentado devido às suas propriedades, características e possibilidades de utilização (SALIMEI; FANTUZ, 2010). Este leite apresenta um alto potencial como matéria-prima para a produção de cosmética e beleza, além disso dispõe de características terapêuticas. Tem sido demonstrado que o leite desta espécie pode ser um bom substituto para o leite humano materno e para o leite de origem bovina, no tratamento de crianças que sofrem de alergia à proteína do leite de vaca (APLV) (SAMILEI; FANTUZ, 2010).

Estudos demonstram que os valores relativos dos seus constituintes apresentam variações que podem ser devido à diversidade entre raças, o modo de produção, a alimentação, o processo de ordenha e a própria higiene da glândula mamária do animal (POLIDORI; VINCENZETTI, 2012). Na Figura 2 apresenta-se a composição do leite de jumenta da raça nordestina.

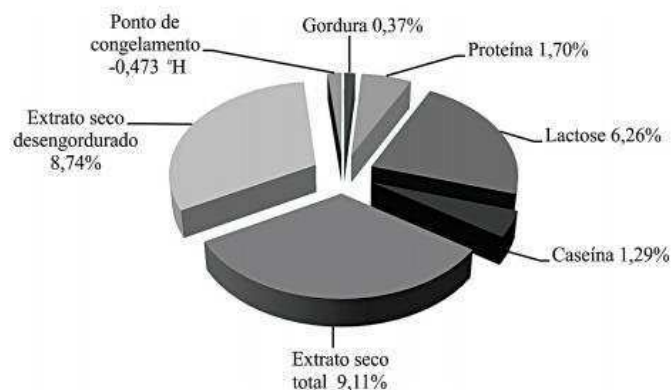


Figura 2: Composição do leite asinino da raça nordestina.

Fonte: Pereira (2014).

Sabe-se que o conteúdo dos diferentes constituintes do leite de origem asinina vai modificando-se conforme a fase de lactação, havendo uma evolução das percentagens de lipídios, proteína e de lactose (Tabela 2).

Tabela 2: Composição bruta do leite asinino durante a lactação

Mês de lactação	Lipídios (%)	Proteína (%)	Lactose (%)
1º	0,71 ± 0,10	1,86 ± 0,19	6,68 ± 0,26
2º	0,65 ± 0,15	1,72 ± 0,07	6,72 ± 0,11
3º	0,54 ± 0,15	1,75 ± 0,18	6,74 ± 0,34
4º	0,55 ± 0,17	1,78 ± 0,22	6,76 ± 0,08
5º	0,50 ± 0,22	1,72 ± 0,16	6,52 ± 0,27
6º	0,48 ± 0,06	1,62 ± 0,05	6,58 ± 0,10
7º	0,42 ± 0,33	1,58 ± 0,20	6,64 ± 0,15
8º	0,50 ± 0,32	1,40 ± 0,20	6,66 ± 0,07

Fonte: adaptado de D'Alessandro et al. (2011).

Pode-se observar na Tabela 2 que os valores lipídicos e proteicos são mais elevados no primeiro mês de lactação, havendo depois uma diminuição gradativa até ao oitavo mês, enquanto a lactose tende a manter-se constante durante toda a lactação (MACHADO, 2015). Quanto à lactose, o leite de jumenta apresenta quantidade semelhante ao leite humano, e 1,5 vezes mais do que o leite de vaca (CLAYES et al., 2014). O alto teor de lactose no leite de jumenta também é responsável por seu sabor agradável e contribui para uma boa palatabilidade e aprovação entre crianças com CMPA (Cow Milk Protein Allergy) (BARNI et al., 2018).

Os glóbulos de gordura do leite de jumenta são muito pequenos, com diâmetro médio de 2 microns, em contraste com o leite humano, no qual o diâmetro é de cerca de 4 microns (MARTINI, et al., 2014a; MICHALSKI, 2005). O tamanho dos glóbulos de gordura afeta a ingestão nutricional e influenciam a cinética digestiva (MARTINI; SALARI; ALTOMONTE, 2016). Em relação às proteínas, os dois leites compartilham um baixo teor de caseína, ou seja, em média, 56% e 30% da proteína total em jumenta e humano, respectivamente (LIAO et al., 2017; MARTINI et al., 2014b).

O conteúdo proteico do leite de origem asinina, é considerado baixo com valores próximos de 13-28 mg/ml, valor muito semelhante ao encontrado no leite humano (VINCENZETTI et al., 2008). Este leite aproxima-se muito das propriedades de um alimento não-alérgico, devido à sua estrutura, quantidade, distribuição e digestibilidade dos potenciais alérgicos presentes nesse leite (SALIMEI; FANTUZ, 2012). Segundo Lemos (2015) a fração proteica pode ser dividida em quatro categorias distintas: caseínas, proteína do soro de leite, proteínas da membrana do glóbulo de gordura e enzimas.

Sendo que, as caseínas e as proteínas do soro representam a maior parte da fração proteica do leite de jumenta (MACHADO, 2015). É possível também atribuir uma maior importância para a lisozima, β -lactoglobulina e α -lactalbumina (SALIMEI; FANTUZ, 2010).

Assim como ocorre com a α -lactalbumina e com a β -lactoglobulina, o conteúdo de lisozima presente no leite asinino também não é constante, variando durante o período de lactação (MACHADO, 2015). De acordo com Vincenzetti (2008) a lisozima é conhecida por ser um agente antimicrobiano natural, pois catalisa a hidrólise das ligações glicosídicas de polissacáridos das paredes celulares bacterianas e sua concentração é duas vezes maior em relação ao leite humano. Em geral, a baixa contagem microbiana no leite de jumenta, é associada ao alto teor de lisozima, que é praticamente ausente no leite de vaca, ovelha e cabra, sendo um dos componentes do leite com propriedades biológicas

úteis (SALIMEI et al., 2004; VINCENZETTI et al., 2007). Na Tabela 3 está exposta a concentração total de alguns destes constituintes proteicos no leite de origem asinina.

Tabela 3: Concentração total de caseína e proteína do soro de leite de origem asinina

Proteínas	Teores (mg/ml)
Caseínas	6,60
Proteínas do soro de leite	7,50
Lisozima	1,00
β-lactoglobulina	3,75
α-lactalbumina	1,80

Fonte: Adaptado de Vincenzetti et al. (2008).

No leite de jumenta é importante também destacar os principais minerais constituintes deste produto, com maior representação para o Ca, seguido pelo K, P, Na e Mg (Tabela 4). A concentração destes macros minerais varia com o avançar da lactação, havendo uma tendência para a sua redução, em especial no caso do Ca, P e Mg (FANTUZ et al., 2012).

Tabela 4: Concentrações dos macros minerais essenciais (mg/L) no leite de origem asinina

Parâmetro	Ca	P	K	Na	Mg
Valor Médio	807,09	638,34	746,61	140,94	81,68
Mínimo	552,13	525,34	552,07	113,59	55,86
Máximo	1176,73	845,74	962,34	172,31	112,94

Fonte: adaptado de Fantuz et al. (2012).

As concentrações desses elementos, exceto o potássio, são mais altos no leite de jumenta do que no leite humano, mas todos são consideravelmente mais baixos em comparação com espécies como vacas, búfalas, cabras ou ovelha (MASSOURAS, TRIANTAPHYLLOPOULOS, THEODOSSIOU, 2017). As concentrações de Ca e P são cerca de 2 a 3 vezes superiores às no leite humano (SALIMEI; FANTUZ, 2012).

2.4 Vantagens da utilização do leite asinino

Após ter sido descrita a composição do leite asinino parece pertinente referir algumas das vantagens da sua utilização, podendo-se então destacar algumas das aplicações vantajosas do leite de jumenta no consumo humano.

Este leite pode ser utilizado em crianças com alergia ao leite de vaca, por possuir baixo teor de caseína (MANSUETO et al., 2013). Tem sido evidenciado o potencial e utilidade deste alimento na prevenção de doenças cardíacas e imunodeficiência para idosos (SALIMEI; FANTUZ, 2012). Além disso, mais recentemente, tem sido evidenciado o aumento da procura de produtos cosméticos que contêm leite de jumenta na sua composição (MALTEZ, 2018).

Para compreender melhor a utilização do leite de origem asinina e vantagem no tratamento de crianças que sofrem de APLV é necessário saber mais sobre esta doença e quais as soluções mais utilizadas para a sua superação. De acordo com Polidori & Vicenzetti (2012), as alergias alimentares representam uma síndrome clínica resultante da sensibilidade de um indivíduo à proteínas ou outros alérgenos alimentares presentes no lúmen intestinal. A maior parte das crianças que sofre de alergia à proteína do leite de vaca desenvolve sintomas antes do primeiro mês de vida, quando não podem ser alimentadas à base do leite materno, manifestando-se normalmente uma semana após a introdução do leite bovino na sua dieta alimentar (HOST; HALKEN, 2014). Os principais sintomas encontrados nos indivíduos que sofrem deste tipo de alergia são: rinite, diarreia, vômitos, asma, eczemas, anafilaxia, catarro crónico e enxaquecas (POLIDORI & VICENZETTI, 2012).

O leite de vaca possui mais de vinte proteínas potencialmente alergênicas, que podem causar alergia nos seus consumidores e muitos estudos têm revelado que a caseína e a β -lactoglobulina são as proteínas mais alergênicas (POLIDORI; VICENZETTI, 2012). Diante disso, é necessário encontrar formas de terapia para quem sofre de alergia à proteína do leite desta espécie animal, pois o leite é um alimento essencial para o crescimento e desenvolvimento das crianças e recém-nascidos, portanto é preciso encontrar leites de substituição que inibam a reação alérgica e ao mesmo tempo assegurem que são alimentos de qualidade e capazes de suprir as suas necessidades (MACHADO, 2015).

A indústria farmacêutica tem apresentado alguns produtos substitutos para o leite de vaca, como é o caso das fórmulas hidrolisadas, mas estas nem sempre são toleradas

pelos seus consumidores, podendo ainda possuir alguns resíduos alérgenos causando assim uma reação negativa (MACHADO, 2015). É possível também destacar as fórmulas puras de aminoácidos como possíveis substitutos ao leite de origem bovina, mas normalmente o seu consumo é reduzido devido à sua fraca palatabilidade e sabor (MONTI et al., 2007). A fórmula à base de proteína de soja apresenta uma melhor palatabilidade e normalmente é considerada mais segura para o consumo (MACHADO, 2015). Mas ela não é aconselhável para os primeiros tratamentos de crianças que sofram de ALPV, isto porque muitas vezes estas mesmas crianças sofrem de alergia à proteína da soja, em aproximadamente 17-24% dos casos (MONTI et al., 2007).

Portanto, o leite de origem asinina pode ser então uma boa solução como alimento substituto do leite de vaca (MANSUETO et al., 2013). O leite de jumenta é semelhante ao leite de origem humana e, assim como o leite de égua, apresenta uma reatividade cruzada com o leite de vaca muito fraca (HOST; HALKEN, 2014), o que corresponde a uma vantagem para o seu consumo em comparação a outras fórmulas para o tratamento da alergia à proteína do leite de vaca. O fato do leite asinino ser considerado hipoalergênico está intimamente relacionado com a estrutura, quantidade, distribuição e digestibilidade dos potenciais alérgenos presentes neste leite (SALIMEI; FANTUZ, 2012). No que diz respeito à caseína este apresenta a β - e α_{s1} -caseína, não havendo sinais da presença de α_{s2} - e κ -caseína (SALIMEI; FANTUZ, 2010), isto pode explicar, de certa forma, as peculiaridades não alergênicas do leite de jumenta, pois este leite não dispõe de todas as categorias de caseína que o leite de vaca exibe.

O leite de jumenta é aconselhado para o consumo de recém-nascidos e crianças porque algumas das suas propriedades têm influência no seu desenvolvimento, como é o caso da β -lactoglobulina que apresenta uma afinidade com certos compostos, estando assim envolvidos na regulação de algumas enzimas e na aquisição de imunidade passiva neonatal (POLIDORI; VICENZETTI, 2011). Além disto, este leite possui uma elevada quantidade de lactose o que lhe confere uma melhor palatabilidade, sendo que esta também promove a absorção intestinal de cálcio proporcionando uma maior e melhor mineralização dos ossos das crianças e em termos qualitativos parece ser preferível às fórmulas criadas pela indústria farmacêutica (MANSUETO et al., 2013).

Os ácidos graxos polinsaturados e os ácidos monoinsaturados presentes no leite de jumentas desempenham um papel importante, como no desenvolvimento do cérebro dos recém-nascidos, da retina e de algumas funções cognitivas, bem como efeitos benéficos relativamente a doenças arteriais, diminuindo o colesterol (MARTEMUCCI;

D’ALESSANDRO, 2012). Para o consumo humano, por parte de adultos, o leite destes animais pode ser utilizado no tratamento de distúrbios imunológicos e para o tratamento de certas doenças, como a Aterosclerose (SAMILEI; FANTUZ, 2010).

2.5 O coqueiro (*Cocos nucifera* L.)

O coqueiro integra a família *Arecaceae*, cujo nome científico é *C. nucifera*, de acordo com a sua taxonomia. Segundo Lira (2010) o termo *C. nucifera* faz jus a planta que produz nozes com aparência de cabeça, uma vez que a expressão “cocos” é originada do português e significa cabeça, e “*nucifera*” vem do Latim e significa “que produz nozes”. A sua produção é controlada por pequenos e médios produtores e sua safra é consumida na sua maior parte pelos próprios países produtores (FARIAS, 2015).

O coqueiro é uma árvore com altura média entre 10 e 20 metros, é característico da região das restingas da orla atlântica e da região nordeste, cresce geralmente em ambientes salinos devido à alta necessidade de sódio para metabolizar seus frutos, que apresentam variedades nas características como cor, forma e espessura (FERREIRA, 2017). No Brasil o coqueiro possui grande variedade, como o coqueiro híbrido, gigante e o anão, podendo ser usado tanto para consumo *in natura* quanto para agroindústria (MARTINS; JESUS JÚNIOR, 2011).

Considerada uma planta muito versátil, no coqueiro pode-se aproveitar tudo, entretanto o seu fruto é o mais usado, composto de casca lisa, mesocarpo, endocarpo e endosperma (SEREJO et al., 2010). De acordo com Ferreira (2017) o principal valor do coqueiro está nos seus frutos que são consumidos em todo o mundo de diversas formas: na forma natural, pode ser consumida sua água quando o mesmo ainda está verde; quando o fruto se encontra maduro, sua amêndoa pode ser industrializada para fabricação de gordura, manteiga e coco ralado; sua fibra pode ser utilizada para fazer cordas, tapetes, redes, vassouras, escovas, e diversas outras aplicações.

2.5.1 O coco

O coco é um fruto seco simples, que tem origem do coqueiro e é classificado como uma drupa fibrosa, onde é formado por um mesocarpo fibroso que constitui a casca, e o endocarpo lenhoso que constitui o caroço interno, este fruto é bastante apreciado por seu valor alimentício e econômico (FERREIRA, 2017).

De acordo com Santos (2016) o ponto de colheita está relacionado a diversos fatores como, fruto e às características de produção. Os frutos utilizados para o consumo *in natura* de água de coco devem ser colhidos, principalmente, entre o 6º e 7º mês, após a abertura natural da inflorescência, por conta dos seus maiores pesos do fruto, produções de água de coco, de frutose, glicose e °Brix, e pelo sabor, além de ser rica em minerais, principalmente em potássio (CABRAL et al., 2005). Após a colheita, os cachos devem ser transportados com bastante precaução, como forma de evitar danos tanto mecânicos ocasionados pelo impacto quanto a ruptura do endocarpo, que conseqüentemente irá ocorrer a perda da água (SANTOS, 2016).

No Nordeste do Brasil, o coco é cultivado de forma extensiva e/ou semiextensiva, em especial para a produção do coco seco, sendo o fruto comercializado *in natura* ou vendido para indústrias de alimentos que produzem o leite de coco e/ou coco ralado como principais produtos (FERREIRA, 2017). Segundo Martins et al. (2016) todos os componentes deste alimento possuem ações que contribuem para a saúde do corpo.

Os cachos colhidos passam por uma filtragem para a retirada de frutos pequenos e fora do padrão, como manchas de ácaro acima de 25% da área total ou ataque de broca e quando o fruto é armazenado à temperatura ambiente, acima de 20°C os cocos devem ser consumidos no período máximo de 10 dias após a colheita (SANTOS, 2016). Esse período em câmara fria a 12°C pode ser prolongado por mais 15 a 20 dias, após o qual iniciam os processos de deterioração que comprometem, principalmente, a acidez da água (CABRAL et al., 2005).

No interior do fruto, o líquido que é consumido (água) é estéril, entretanto quando entra em contato com o ar atmosférico se torna um produto perecível, e desta forma deve ser consumida antes da ação enzimática, que modifica a cor, o valor nutritivo e o sabor e ainda a ação microbiana, visto que a mesma é um meio de cultura para bactérias e leveduras (SEREJO et al., 2010). Segundo Aragão (2007), a qualidade da água é extremamente afetada pelo tempo decorrente entre a colheita e o consumo final.

2.5.2 Água de coco e seus benefícios

A água de coco é definida no artigo 20 do decreto Nº 6871 de 4 de junho de 2009, como uma bebida extraída do fruto do coqueiro (*Cocos nucifera* L.), não diluída e não fermentada, e conservada utilizando tecnologias de processamento adequadas (BRASIL, 2009). O líquido do endosperma, conhecido como água de coco, corresponde a 25% do peso do fruto e pode variar de 300 a 600 mL (FERREIRA, 2017).

Pode-se classificar esse produto de acordo com seu modo de produção em água de coco *in natura*, resfriada, congelada, concentrada e desidratada. A água de coco é uma bebida leve, refrescante e pouco calórica, composta de água, açúcares, proteínas, vitaminas e sais minerais, cujas características são alteradas na pré e pós colheita (FERNANDES et al., 2011). Um dos principais pontos positivos da água de coco são os baixos teores de carboidratos e de gorduras, que lhe proporcionam um baixo valor calórico, uma alternativa saudável para refrigerantes (SANTOS, 2016).

De acordo com Lima (2013) essa riqueza natural renovável tem sido utilizada crescentemente pelo homem na alimentação e nutrição, tendo aplicações na medicina, na educação física e na biotecnologia. A água de coco verde, pela sua rica composição nutricional, atua como estimulante de vários processos do trato digestivo, auxilia as funções cardíacas e na reposição de sais minerais e água perdidos por atletas, além de ser recomendada para diabéticos (SANTOS, 2016). Por ser rica em potássio e cálcio, também pode ser utilizada em casos urgentes que precisam repor esses nutrientes no organismo (PETROIANU et al., 2004).

Segundo Santos (2016) a água de coco apresenta vários benefícios a saúde e uma associação de substâncias que a tornam especial, seu conteúdo eletrolítico (mineral iônico) semelhante ao plasma humano, garantiu-lhe o reconhecimento internacional como melhor reidratante oral, ou seja, pode ser uma melhor opção em comparação com as bebidas esportivas populares, porque ajuda a restaurar os eletrólitos no corpo sem o açúcar e produtos químicos adicionados que são encontradas nas bebidas esportivas.

Na área da biotecnologia, a água de coco vem mostrando seu potencial, podendo ser utilizada como diluente e conservante de sêmen, graças a uma substância ativa presente nela, que aumenta a vida útil e a mobilidade dos espermatozoides, como por exemplo, pode ser utilizado para preservar sêmen canino e suíno (FERREIRA, 2017). De acordo com Santos (2016) estudos demonstram que água de coco pode ser empregada para produzir soluções com a finalidade de preservar o baço, ovários e pele. Ela mantém a longevidade de células humanas, como as da córnea, e pode ser utilizada para transplante, culturas de tecido, cultura para vírus e bactérias, e obtenção de vacinas, como febre aftosa, raiva e leishmaniose (FERREIRA, 2017).

Embora estéril enquanto armazenada no interior do fruto, a água de coco possui uma composição rica em nutrientes e de fácil assimilação, o que propicia após a abertura do fruto um rápido desenvolvimento microbiano, acarretando problemas de conservação (SANTOS et al., 2013). Outro aspecto importante é a atividade enzimática natural que

existe na água de coco, apesar de apresentarem razões importantes para o fruto *in vivo*, quando em contato com a atmosfera estimula reações indesejáveis, como é o caso da coloração rosada (FERREIRA, 2017).

Na maioria dos casos é comercializada no próprio fruto, e isso envolve uma série de problemas relacionados a transporte, armazenamento e perecibilidade do produto (FERREIRA, 2017). Se tratando da água de coco embalada, estima-se que cerca de 60% do total é consumido *in natura*, principalmente nas praias, movimentando no mercado cerca de US\$ 1,0 bilhão por ano (SANTOS, 2016). Ela deve ser comercializada refrigerada à temperatura de, no máximo, 5°C e pode ser adicionada de aditivo alimentar aprovado para suco de fruta na RDC Nº 8 de 6 de março de 2013 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2013).

2.6 Conservação de alimentos

Desde os primórdios o homem adquiriu noção da importância dos mecanismos de conservação de alimentos e utilizava o fogo para defumar e preservar os alimentos. Com o passar do tempo, o sal foi inserido como condimento, melhorando a palatabilidade, como também realizando a fermentação dos produtos de origem vegetal e animal (VASCONCELOS; MELO FILHO, 2010).

Por mais que seus resultados fossem efetivos, os antigos métodos de conservação não tinham bases científicas, não havendo conhecimento de seus agentes alterantes e conseqüente desconhecimento da razão das modificações operadas nos produtos, apenas no século XX aconteceu a implantação da área de tecnologia de alimentos, cuja industrialização em massa só foi possível pela adoção de métodos de preservação e conservação por ela instituídos (LEONARDI; AZEVEDO, 2018). A conservação de alimentos tem por objetivo proporcionar uma maior vida útil aos alimentos, diminuindo a atividade microbiana, química, física e enzimática, e manter as qualidades sensoriais (aroma, sabor e textura) e nutritiva (ANDRADE, 2019).

A relevância da tecnologia de alimentos está no desenvolvimento de métodos e processos que possam reduzir as perdas, aumentando o aproveitamento de subprodutos, a disponibilidade de alimentos, aumentando sua “vida de prateleira” sem abrir mão da qualidade (LEONARDI; AZEVEDO, 2018). O principal causador da deterioração de um alimento é a atividade de água que permite o desenvolvimento de algumas reações microbianas, químicas ou enzimáticas, entretanto a diminuição dessa água favorece a

diminuição dos riscos, pois quanto menor a umidade, maior a conservação do produto (CELESTINO, 2010).

A secagem é um método de conservação que possibilita a mudança do estado da água ou a redução da atividade de água, por evaporação ou sublimação, reduzindo a disponibilidade dos alimentos às reações químicas, físicas e enzimáticas, favorecendo o processo de comercialização, distribuição e estocagem (ANDRADE, 2019).

2.6.1 Congelamento de alimentos

Na conservação de alimentos o frio é um dos maiores protagonistas, sendo o procedimento utilizado desde os tempos pré-históricos. O homem primitivo observava que em temperaturas baixas os alimentos perecíveis podiam ser mantidos quase indefinidamente e com a mesma qualidade durante o tempo em que permaneciam congelados (ANDRADE, 2019).

O congelamento é um dos métodos de armazenamento de produtos alimentícios com menor risco de transformações indesejáveis, preservando o valor nutricional, sensorial e outras características de qualidade do produto (OLIVEIRA, 2016). Durante o congelamento, a flora de microrganismos presente diminui consideravelmente, podendo aumentar se a operação de descongelamento não for realizada corretamente (ANDRADE, 2019). De acordo com Oliveira (2016) no congelamento de alimentos, três etapas merecem a atenção do profissional em alimentos: o congelamento propriamente dito, a estocagem e o descongelamento.

Segundo Oliveira (2016) no processo de congelamento, a remoção do calor sensível pode interferir ou não na composição e estrutura do produto através da formação de cristais, até o ponto de congelamento. O congelamento é classificado de acordo com sua velocidade em lento, rápido e ultra-rápido, esta velocidade de congelamento depende do quociente entre a temperatura do produto e o líquido refrigerante e fatores de resistência tais como: velocidade do ar, embalagem tamanho do produto, geometria do sistema e composição do produto (DAMODARAN et al., 2010).

No congelamento lento formam-se cristais maiores do que no congelamento rápido e ultra-rápido, esses possuem forma hexagonais e por seu tamanho ocasionam a ruptura das membranas celulares devido aos cristais formados no espaço intercelular, nesse método o período de cristalização é maior, ocasionando numerosos cristais de gelo extracelulares que se perdem facilmente como consequência disso há a perda de suco

celular (gotejamento) durante o descongelamento dos produtos, com perda de elementos nutritivos (OLIVEIRA, 2016).

No congelamento rápido as temperaturas diminuem com velocidade média e alta, sobre condições que produzem cristalização intracelular resultando em formação de cristais de gelo em grande quantidade e de menor tamanho, ocasionando um mínimo deslocamento da água, havendo a preservação da aparência do produto congelado mais próxima à do produto não congelado (OLIVEIRA, 2016). Esse método evita a ruptura de membranas celulares, mantendo o valor nutricional do alimento (CORREIA et al., 2008).

O congelamento ultrarrápido de produtos alimentícios é conhecido como “ultracongelamento” e se realiza em alguns minutos (máximo de 120) em função das temperaturas muito baixas, produzindo cristais de gelo esféricos (OLIVEIRA, 2016). Entre os melhores líquidos congelantes, o nitrogênio líquido é o que apresenta as melhores características para o processo, pois é atóxico, inerte e de baixo ponto de ebulição (EVANGELISTA, 2005).

2.6.2 Secagem de alimentos

Para os alimentos a redução da atividade de água (a_w) pelo processo de secagem tem como principal função inibir o crescimento microbiano, evitando a sua deterioração e aumentando o tempo de conservação do material, sem que este perca sensivelmente suas propriedades biológicas e nutritivas (MOURA, 2016). Segundo Azeredo (2004) a secagem convencional por ar aquecido é realizada em secadores cujo sistema baseia-se na circulação de ar quente, combinando, dessa forma, transferência de calor (aquecimento do produto) e de massa (remoção da umidade).

De acordo com Triboli (2014) as razões para a secagem de materiais normalmente são a obtenção de condição mais estável para o produto, a facilidade de manuseio e a racionalização de custos com o transporte, conseguida pela redução substancial do volume original do material por meio da remoção de grande quantidade de solvente, característica de cada produto. Quando comparado com outros métodos de preservação de alimentos, tais como: tratamentos químicos, centrifugação, irradiação e acondicionamento em embalagens, entre outros, a secagem apresenta-se como uma opção mais simples e menor custo (MOURA, 2016).

A crescente introdução de alimentos em pó tem motivado pesquisadores e indústrias a desenvolverem e aplicarem novas tecnologias de secagem, que preservem a parte nutricional dos alimentos, com baixos custos e tempos de operação (ZOTARELLI, 2014). Ultimamente, os principais métodos que têm sido utilizados são a liofilização, atomização (spray drying) e drum drying.

2.6.2.1 Liofilização

Dentre os diversos produtos desenvolvidos por secagem, merecem destaque aqueles na forma de pó, pois com a utilização desses produtos, elimina-se o inconveniente da vida curta de prateleira, com vantagem da possibilidade da manutenção do material em temperatura ambiente, sem despesas inerentes à conservação a frio (VIEIRA et al., 2007). Segundo Oliveira (2016) 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, assim a água passa do estado sólido ao estado gasoso em condições de pressão e temperatura adequadas na câmara do liofilizador.

Os liofilizadores constituem-se basicamente pelos elementos: câmara de vácuo, fonte de calor, condensador e bomba de vácuo (TERRONI, 2013). O processo de liofilização é constituído por três principais etapas: congelamento, desidratação primária e desidratação secundária.

A etapa do congelamento faz-se tão importante quanto a etapa de secagem, pois a estrutura dos poros do produto seco, irá influenciar na taxa de transferência de calor e massa no período de secagem, sendo esta influência determinada pelos cristais de gelo formados no material durante o congelamento, portanto se os cristais de gelo formados forem pequenos e descontínuos, a taxa de transferência de massa do vapor de água pela camada seca pode ser limitada, uma vez que, o tamanho e homogeneidade dos cristais de gelo formados, definem a forma, a distribuição, o tamanho e a conectividade dos poros da camada seca formada pela sublimação (OLIVEIRA, 2016).

A desidratação primária ocorre por sublimação, onde a água (no estado sólido) contida na amostra congelada é convertida diretamente para vapor (cerca de 90% da água é evaporada do produto) (SILVA, 2015). Os fatores críticos durante essa etapa 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).

A desidratação secundária consiste na retirada de água que está ligada à estrutura do material por dessorção, quando não existe mais água na forma de gelo, ao final da secagem secundária este teor de água chega a níveis abaixo de 3%, entretanto 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) (OLIVEIRA, 2016). Isso ocorre devido à temperatura elevada no secador (aproximadamente à temperatura ambiente) e a baixa pressão (FELLOWS, 2006).

A liofilização consiste em diminuir ao máximo a disponibilidade da atividade de água do alimento, dessa forma dificultado o crescimento de microrganismo (ANDRADE, 2019). Além disso, permite o realce do sabor, reconstituição rápida e aparência fiel do produto, também facilidade no armazenamento e transporte (KRUMREICH et al., 2016).

De acordo com Nunes (2020) esse processo gera produtos de excelente qualidade, pois é pouco degradante e desnaturante, o que reduz as perdas vitamínicas e constituintes voláteis, que são mudanças associadas à altas temperaturas. A textura do produto liofilizado é porosa podendo ser reconstituída à sua forma original e tamanho quando colocado no seu solvente de origem (ANDRADE, 2019).

2.6.3 Cinética e modelagem matemática

No processo de liofilização, os cristais de gelo contidos no produto, ao sublimarem, formam uma interface de transição entre a camada congelada e a camada seca, denominada interface de sublimação, nessa região não existem mais cristais de gelo, porém o conteúdo de água presente permanece mais elevado que o conteúdo de água na camada seca do produto (OLIVEIRA, 2016).

De acordo com Oliveira (2016) o vapor d'água é continuamente removido do alimento mantendo-se a pressão da câmara do liofilizador abaixo da pressão de vapor na superfície do gelo, através da remoção de vapor com uma bomba de vácuo e posterior condensação em uma serpentina de refrigeração, assim à medida que a secagem segue, a sublimação atinge o interior do alimento congelado, deixando-o parcialmente desidratado. Nos alimentos o vapor d'água sai através de canais formados pelo gelo sublimado, e sendo assim removido (GARCIA, 2009).

O condensador é uma peça indispensável para a retirada de água do produto durante a liofilização, pois com a formação de vapor de água ocorre um aumento da pressão na câmara de secagem, o que poderia interromper o processo de sublimação,

portanto outro parâmetro considerado importante no estudo do processo de liofilização é a pressão da câmara, pois influencia a transferência de calor e de massa (OLIVEIRA, 2016).

Devido à escassez de informações para alguns materiais com relação ao seu comportamento cinético de secagem, o conhecimento sobre liofilização amplifica a importância pois possibilita estudar as influências das variáveis do processo sobre a transferência de massa. Nesse sentido, alguns autores determinaram a taxa de sublimação durante a secagem primária retirando amostras durante o processo de liofilização e medindo a perda de peso das amostras (CHAKRABORTY et al., 2006). Assim, o estudo da cinética de secagem é de fundamental importância para a predição das equações de taxa de secagem utilizadas na modelagem dos fenômenos de transferência na liofilização (MARQUES, 2008).

Para descrever a cinética de secagem, a literatura dispõe de vários modelos matemáticos empíricos e teórico. No modo empírico são formados grupos físicos que podem ser facilmente estudados por experimentos laboratoriais, os quais controlam parâmetros como a temperatura, razão da temperatura e a velocidade do ar de secagem, já os modelos fenomenológicos (teóricos), consideram fatores como a transferência de massa no interior do sólido e a transferência de calor, dessa forma descrevem o perfil da distribuição de água no interior do alimento, desde que seja possível aproximar a sua morfologia à geometria de um sólido perfeito (SILVA, 2017).

Utiliza-se esses modelos matemáticos na cinética de secagem como forma de representar quem melhor se ajusta aos dados experimentais e assim, obter as equações de taxa de secagem. Segundo Geankoplis (1993) com base na velocidade de secagem, a operação é dividida em três etapas: período de indução, período de taxa constante e período de taxa decrescente.

No período de indução quando falamos de liofilização, o produto está a uma temperatura inferior à sublimação da água (GEANKOPLIS, 1993). No período de taxa de secagem constante, o estado estacionário é controlado pela manutenção de uma película de água na superfície do produto, que evapora como água livre, o término dessa etapa ocorre quando atingida determinada umidade crítica no sólido, não sendo mais possível a manutenção do filme de água superficial (SILVA, 2017). No período de taxa decrescente de secagem, o alimento perderá, portanto, a água proveniente de seu interior, até que seja alcançado o equilíbrio entre as pressões de vapor na superfície do produto e do ar de secagem (GEANKOPLIS, 1993).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria-Prima e Etapas realizadas

Nesta pesquisa foram utilizados o leite proveniente de uma pequena criação de 8 jumentas da raça Nordestino, situada no agreste, na cidade de Bezerros– PE, adquirido através de doação. Logo após a ordenha, o leite foi congelado a -5°C em garrafas e transportado em caixa térmica até o Laboratório de Tecnologia do Frio e mantidas em freezer à temperatura de -20°C . Água de coco foi obtida em um pequeno ponto de comercialização de Campina Grande-PB. Os experimentos foram realizados na Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos (UAEAli), localizado na Universidade Federal de Campina Grande, Campus Campina Grande, PB.

As etapas relacionadas ao processo de obtenção do pó estão expostas no fluxograma da Figura 3.

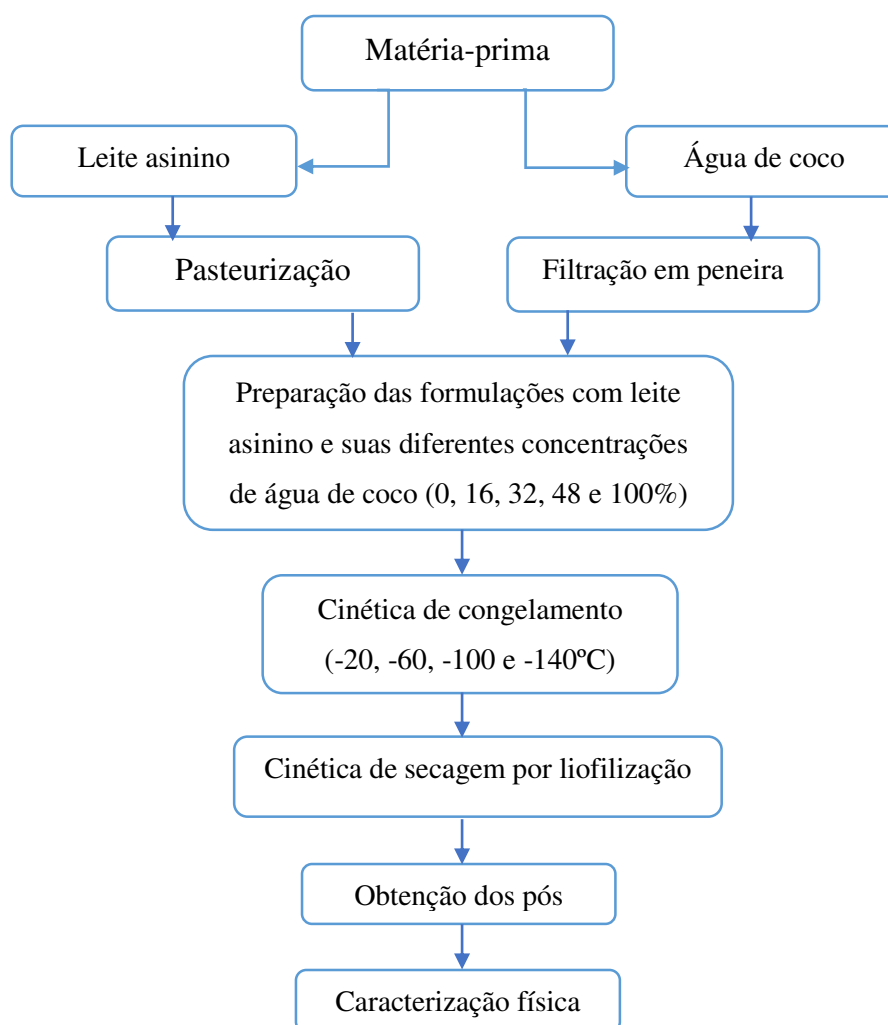


Figura 3: Fluxograma da elaboração dos pós com o leite asinino e seus diferentes teores de água de coco. Fonte: Autora (2021).

O leite asinino foi descongelado sob refrigeração (0 a 4°C) e em seguida pasteurizado por 30 minutos a 65°C em banho-maria. A água de coco passou apenas por uma filtração em peneira para garantir que não haja resíduos indesejáveis. As formulações foram elaboradas conforme a matriz de planejamento fatorial 5x4, totalizando 20 experimentos (Tabela 5), sendo adicionado 20% de maltodextrina na água de coco e nas formulações contendo a água de coco para facilitar o processo de congelamento e liofilização.

A cinética de congelamento foi realizada conforme o item (3.2) nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140 °C. A cinética de liofilização foi realizada de acordo com o item (3.3) e após liofilização, as amostras desidratadas foram desintegradas com uso de almofariz e acondicionadas em embaladas laminadas. A caracterização física dos pós obtidos do leite asinino, da água de coco e das formulações com diferentes teores de água de coco foi realizada conforme descrita no item (3.4).

Tabela 5: Matriz de Planejamento Fatorial 5x4, para elaboração dos pós de leite asinino e seus diferentes teores de água de coco

Ensaio	% Água de coco	Temperatura (°C)
1	0	-20
2	0	-60
3	0	-100
4	0	-140
5	16	-20
6	16	-60
7	16	-100
8	16	-140
9	32	-20
10	32	-60
11	32	-100
12	32	-140
13	48	-20
14	48	-60
15	48	-100
16	48	-140
17	100	-20
18	100	-60
19	100	-100
20	100	-140

Fonte: Autora (2021).

3.2 Cinética do congelamento

A cinética de congelamento foi realizada com o auxílio de termopares inseridos no centro das amostras para monitoramento e registro da queda da temperatura, até atingir a temperatura de equilíbrio em amostras de 20 gramas distribuídas em fôrmas de silicone, de maneira a se obter um formato de placa plana congeladas nas temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C utilizando freezer convencional e balcão criogênico horizontal (Cryo Freezer Conqueror -150). O monitoramento da queda da temperatura foi feito em intervalos de 1 minuto, registrando o decréscimo de temperatura até que essa tornasse constante ou bem próxima à temperatura do meio de congelamento.

3.2.1 Modelo de Fourier

Com os valores da temperatura em função do tempo (s), será aplicado aos dados experimentais a Lei de Fourier. De acordo com FIOREZE (2004), o número de Fourier (Fo) é o tempo adimensional, em função do comprimento L para superfície plana ou do raio externo para esferas ou cilindros, conforme Equação 1:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

De acordo com Oliveira (2016) para calcular a transferência de calor, em regime transiente, cuja forma se assemelha a uma placa plana de espessura 2 L, pequena em função do tamanho da mesma, ou seja, placa infinita, inicialmente a temperatura T_i é subitamente colocada em um meio fluido, com temperatura T_{inf} , ocorrerá transferência de energia por condução e convecção entre o corpo e o meio, sendo a distribuição de temperatura T_x numa posição “x” qualquer, desse corpo, uma função do tempo, fornecida pela Equação 2 que equivale ao modelo de Fourier:

$$RT = \frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(\sigma_n^2 \cdot F_o) \quad (2)$$

Em que:

$$A_n = \frac{2 \cdot \sin \sigma_1}{\sigma_1 + \sin \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1} \quad (3)$$

$$F_o = \left(\frac{\alpha}{L^2}\right) \cdot t \quad (4)$$

Para $n=1$ a equação se torna:

$$\frac{T-T_\infty}{T_0-T_\infty} = \frac{2 \cdot \sin \sigma_1}{\sigma_1 + \sin \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1} \exp\left(\frac{\sigma_1^2 \cdot \alpha}{L^2} t\right) \quad (5)$$

Onde:

$$A_1 = \frac{2 \cdot \sin \sigma_1}{\sigma_1 + \sin \sigma_1 \cdot \cos \sigma_1} \quad (6)$$

$$A_2 = \frac{\sigma_1^2 \cdot \alpha}{L^2} \quad (7)$$

em que:

RT - Razão de temperatura, adimensional;

T - Temperatura em cada momento, °C;

To - Temperatura inicial do produto, °C;

T_∞ - Temperatura do meio de congelamento, °C;

A_n - Constante que depende do produto;

σ_n - Raiz transcendental;

Fo - Número de Fourier, adimensional;

α - Difusividade térmica efetiva, mm² s⁻¹;

L - Espessura da amostra/2; e,

t - Tempo, s.

3.2.2 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 8.

$$RT(t) = A_1 \exp(A_2 t^N) \quad (8)$$

em que:

N = coeficiente de correção temporal.

3.3 Cinética de liofilização

A cinética de secagem do leite de jumenta, da água de coco e de suas formulações com diferentes teores de água de coco foram realizadas usando-se o método de liofilização, que seguiu o Fluxograma que se encontra na Figura 4. O congelamento das formulações nas temperaturas de - 20, -60, -100 e -140°C foi realizado conforme descrito no primeiro parágrafo do item 3.3.

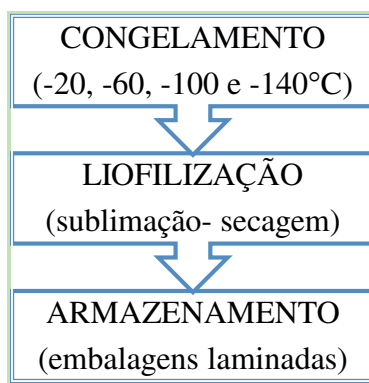


Figura 4: Fluxograma do processo de liofilização do leite de jumenta, água de coco e de suas formulações com diferentes teores de água de coco. Fonte: Autora (2021).

As amostras (em triplicatas) em cada formulação foram colocadas em recipientes de silicone e congeladas na forma de placa de 10 mm de espessura e após o congelamento colocadas dentro de um tubo de vidro com capacidade de 500 mL com boca de diâmetro de 75mm e acoplado à válvula (manifolds) do Liofilizador (Figura 5).



Figura 5: Amostras no liofilizador para obtenção da cinética. Fonte: Autora (2021).

Durante a secagem foram monitorados o tempo de liofilização e o teor de água do produto a cada 2 horas, portanto, para que não haja perda de vácuo dentro do tubo que contém a amostra, foi montado um sistema, com registros acoplados ao tubo, que permitem pesagens sem interrupção do vácuo e retirar o tubo, assim as amostras foram retiradas para pesagem, em balança semianalítica modelo As5500c da marca Marte. 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 14).

$$RX = \frac{x_i - x_e}{x_0 - x_e} \quad (14)$$

em que:

RX – razão do teor de água, adimensional;

X_i -teor de água em base seca no instante t , kg;

X_e - teor de água em base seca no equilíbrio, kg; e,

X_0 - teor de água em base seca no início da liofilização, kg

Considerando-se que a sublimação se deu de forma análoga ao processo de secagem em taxa decrescente, como no processo de secagem convectiva o modelo para o estudo da cinética de liofilização foi baseado na segunda Lei de Fick e nas soluções analíticas da equação de difusão, apresentada por Crank (1975) com algumas alterações. Assim, a lei de Fick, Equação (15) de balanço de massa de água do interior do produto foi modificada considerando-se a difusividade efetiva (D_{ef}) como a difusividade de sublimação (K_s), teremos a Equação (16):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{ef} \nabla X) \quad (15)$$

em que:

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

t = tempo de secagem, s; e,

D_{ef} = difusividade efetiva, $m^2 \cdot s^{-1}$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(K_s \nabla X) \quad (16)$$

em que:

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

t = tempo de secagem, s; e,

K_S = difusividade efetiva por sublimação ($m^2.s^{-1}$)

Aplicando a Lei de Fick modificada para prever a velocidade do movimento da água por sublimação no processo de liofilização, temos:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = K_S \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{q}{\psi} \frac{\partial X}{\partial x} \right) \quad (17)$$

Para validar esse modelo, é necessário considerar as seguintes hipóteses:

- Sublimação constante;
- Geometria como uma placa plana infinita de espessura L;
- O teor de água interna é unidirecional; e,
- Encolhimento do produto desprezado.

A Equação 18 tem várias soluções para geometrias diferenciadas: Sendo para placa plana ($q = 0$), cilíndrica ($q = 1$) e esférica ($q = 2$); considerando apenas o fluxo na direção X da espessura e com as seguintes condições inicial e de contorno:

Para placa plana: $\psi = L$

$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{K_S t}{4L^2} \right) \quad (18)$$

em que:

$\frac{\bar{X} - X_e}{X_i - X_e} = R_X$ = razão do teor de água;

X = teor de água no tempo;

X_0 = teor de água inicial;

X_{eq} = teor de água de equilíbrio;

K_S = difusividade efetiva por sublimação ($mm^2.s^{-1}$);

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

t = tempo (s)

O estudo do mecanismo que conduz o processo de secagem é realizado pela análise de dados experimentais usando modelos matemáticos. Em geral, os modelos empíricos são uma expressão da lei de resfriamento de Newton, aplicada à transferência

de massa durante a secagem e assumem que as condições sejam isotérmicas e que a transferência de água se restrinja à superfície do produto (OLIVEIRA, 2016).

No período de taxa de secagem decrescente durante o processo de secagem de materiais higroscópicos porosos, a taxa de secagem é condizente 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 como uma constante de sublimação:

$$\frac{dX}{dt} = -K_s(X_t - X_0) \quad (19)$$

em que:

K_s : constante de sublimação ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Não levando em consideração 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 forma integrada é expressa da seguinte forma:

$$RX = \exp(-K \cdot t) \quad (20)$$

Dentre os modelos empíricos se destacam os modelos exponenciais. Para prever a cinética de liofilização do presente estudo foram utilizados os modelos matemáticos em similaridade ao de secagem convectiva de Page modificada por Cavalcanti Mata (PAGE, 1949), Midilli et al. (MIDILLI et al., 2002) e a de Cavalcanti-Mata (CAVALCANTI-MATA, 2004) modificada, cujas equações correspondentes estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Modelos matemáticos empregados na cinética de liofilização do leite asinino e seus diferentes teores de água de coco

Modelo Teórico	Equação
Fick (1º termo da série)	$R_X = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^6 \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(- (2n+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t\right)$ (21)
Modelo semiteórico	Equação
Cavalcanti-Mata modificada	$R_X = a_1 \cdot \exp\left(- \frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t^{N_1}\right) + a_2 \cdot \exp\left(- \frac{9 \cdot \pi^2 \cdot D_s}{4L^2} \cdot t^{N_2}\right)$ (22)
Modelo semiempírico	Equação
Lewis modificada	$R_X = \exp(-k_s \cdot t^n)$ (23)

Page modificada	$RX = \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s}{4L^2} \cdot t^n\right)$	(24)
------------------------	-----------------------------------------------------------	------

Modelo empírico	Equação
------------------------	----------------

Midilli et al.	$RX = a \cdot \exp(-k_s \cdot t^n) + b \cdot t$	(25)
-----------------------	-------------------------------------------------	------

t = tempo em minutos; a₁, a₂, a₃, a, b e n = são constantes do modelo.

O coeficiente de sublimação (Ks) será obtido por meio da Equação 18, considerando que a remoção de água por sublimação durante o período de liofilização dar-se de forma análoga à remoção de água por difusividade líquida efetiva, com base no modelo matemático da difusão líquida para placa plana infinita.

Como critério de seleção para o modelo que melhor representará o processo de secagem, foram utilizados o coeficiente de determinação (R²), o coeficiente de determinação ajustado (R²_a) calculado pela Equação 26, o desvio quadrático médio (DQM), calculado pela Equação 27 e o erro médio relativo (P), calculado conforme Equação 28 e o desvio-padrão da estimativa (SE) conforme Equação 29.

$$R_a^2 = 1 - \left(\frac{n-1}{n-(p+1)}\right) \cdot (1 - R^2) \quad (26)$$

$$DQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (TCexp - TCpred)^2} \quad (27)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |TCexp - TCpred| / TCpred \quad (28)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (TCexp - TCpred)^2}{GLR}} \quad (29)$$

em que:

DQM = quadrado médio dos desvios (%);

TCexp = valores obtidos experimentalmente;

TCpred = valores preditos pelo modelo;

n = número de dados experimentais; e,

GLR = Grau de Liberdade do Resíduo.

Com base na determinação da difusividade efetiva de sublimação determinou-se e a energia de ativação (E_a) do processo, por meio da equação de Arrhenius, Equação 30 (Horn et al., 2010).

$$\alpha = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{8,314 T}\right) \quad (30)$$

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: (31), (32) e (33).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (31)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln\left(\frac{k_b}{k_p}\right) - \ln(T) \right] \quad (32)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (33)$$

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 final do processo o produto foi acondicionado em embalagens laminadas para alimentos e foram fechadas utilizando-se uma seladora a vácuo. Após o fechamento as

embalagens serão devidamente rotuladas e identificadas, constando a data de fabricação e a temperatura de congelamento em que o produto foi liofilizado. O produto foi armazenado à temperatura ambiente sob ventilação e condições higiênico-sanitárias adequadas, dentro de caixas de poliestireno expandido.

3.4 Caracterização física dos pós do leite asinino com água de coco

Determinou-se o teor de água das amostras pelo método gravimétrico, conforme descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), no qual aproximadamente 5g da amostra foram levados à estufa a 105°C, até peso constante. Os resultados foram expressos em percentagem.

A higroscopicidade dos pós 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, e 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 ($\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$).

A molhabilidade do pó foi determinada através da metodologia descrita por Schubert (1993), na qual cerca 1g da amostra em pó é vertida em um béquer de 250mL contendo 100mL de água destilada a temperatura ambiente, verificando-se através de cronômetro o tempo necessário para a completa imersão do pó. O cálculo da taxa de molhabilidade será feito conforme a (Equação 34).

$$M = \frac{m}{t} \quad (34)$$

em que:

M – molhabilidade;

m - peso da amostra (g); e,

t - tempo (segundos)

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

A densidade aparente (ρ_{ap}) foi determinada em triplicata, pesando-se a amostra em uma proveta graduada de 10mL; posteriormente calculada a relação entre a massa da amostra e o volume da proveta (Equação 35).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{v} \quad (35)$$

em que:

ρ_{ap} - densidade aparente (kg/cm^3);

m - massa (kg); e,

V – volume (m^3)

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 10mL e aplicar 50 batimentos na proveta com a amostra sobre a bancada de uma altura fixa de 2,5cm. Anota-se o volume no qual a amostra foi compactada e calcula-se a relação entre a massa e volume compactado (Equação 36).

$$\rho_c = \frac{m}{v_c}$$

em que:

ρ_c - densidade compactada (kg/cm^3);

m - massa (kg);

V_c - volume (m^3).

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 15mm de abertura inferior (saída) e diâmetro de abertura superior de 70mm. O funil com a abertura de saída vedada é fixado em um suporte universal com argola de sustentação, sob o qual é colocada uma placa plana para receber a amostra drenada de uma altura fixa de 25mm da base em relação à saída do funil. O ângulo de repouso ($\tan \alpha$) foi calculado a partir da relação entre a altura (h) e o raio (r) da base do cone resultante. 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 (USP, 2006).

3.5 Análises estatísticas

Para obtenção dos parâmetros dos modelos matemáticos na cinética de congelamento e liofilização, utilizou-se o método numérico Quasi-Newton para todos os modelos, através do Software Statistica 7.0.

Os dados obtidos da caracterização física foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a comparação entre médias foi realizada pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando-se o programa Assistat, versão 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações contendo o leite asinino adicionadas com 16%, 32% e 48% de água de coco.

Nas Figuras 6 a 10, estão apresentadas as curvas de decréscimo de temperatura do leite asinino, água de coco e das formulações contendo o leite asinino adicionadas com 16%, 32% e 48% de água de coco nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140°C.

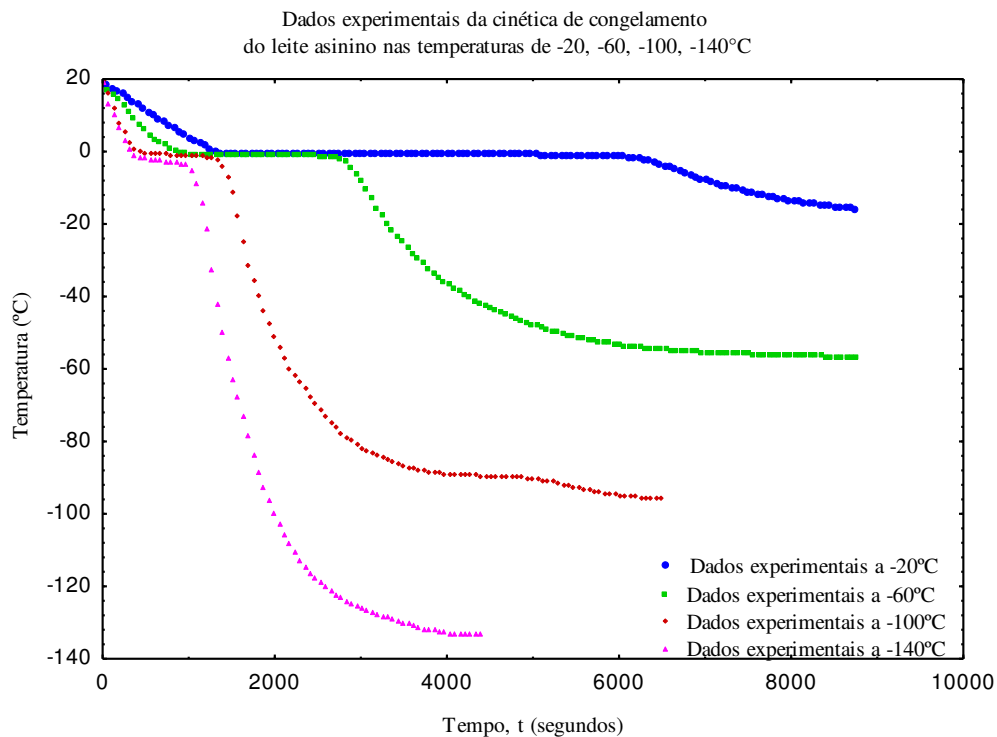


Figura 6: Decréscimo de temperatura no congelamento do leite asinino nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

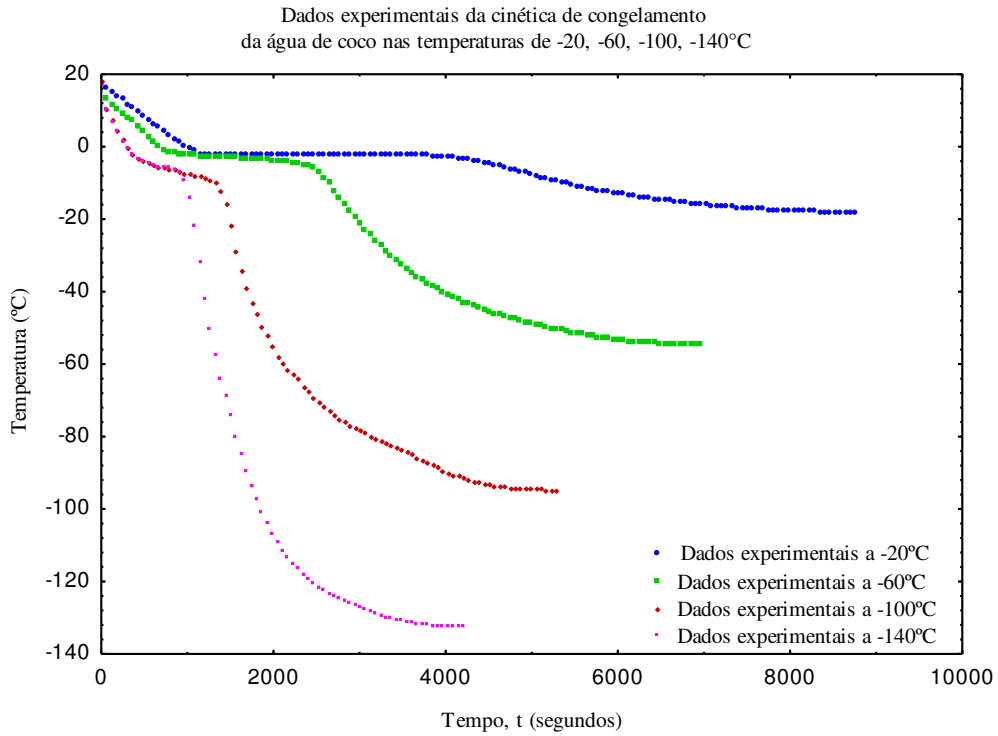


Figura 7: Decréscimo de temperatura no congelamento da água de coco nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

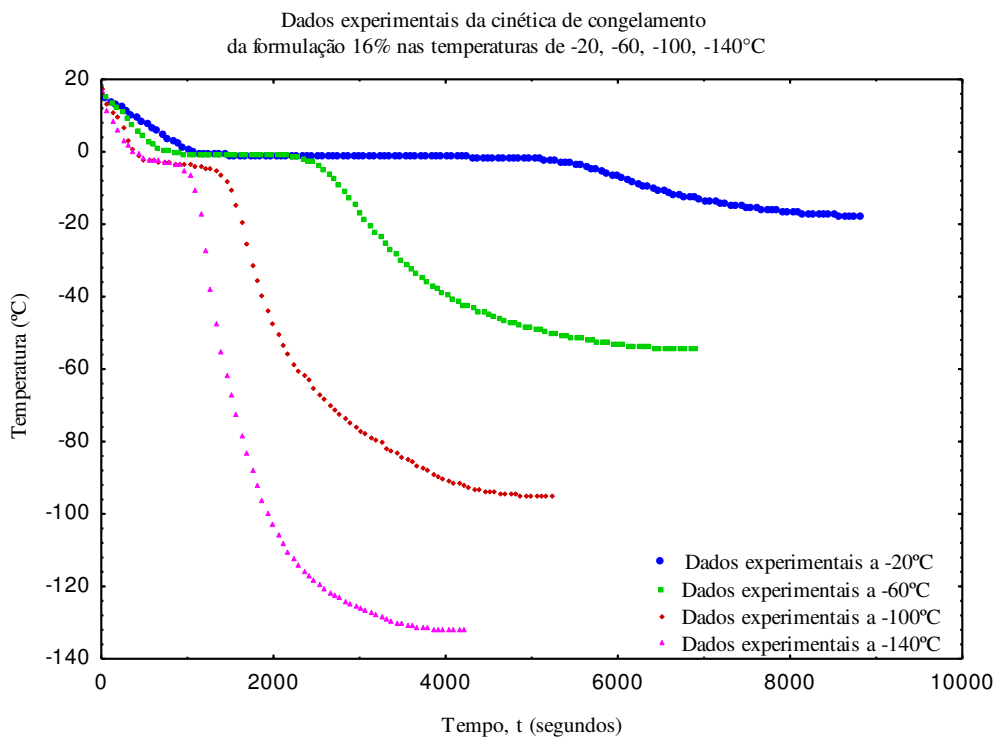


Figura 8: Decréscimo de temperatura no congelamento da formulação 16% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

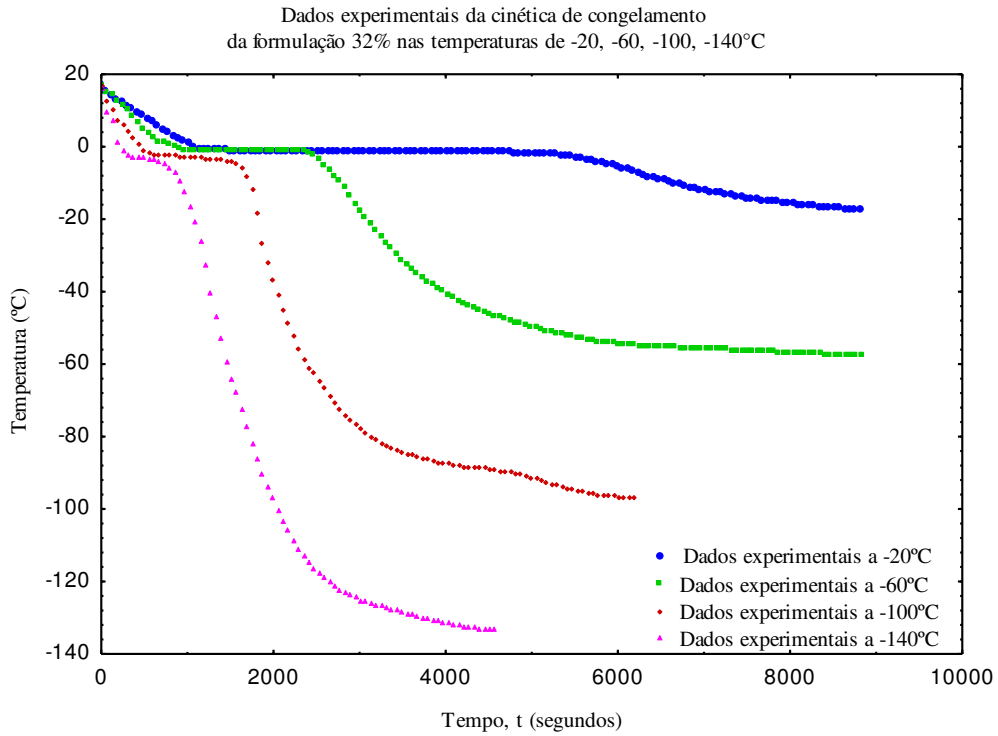


Figura 9: Decréscimo de temperatura no congelamento da formulação 32% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

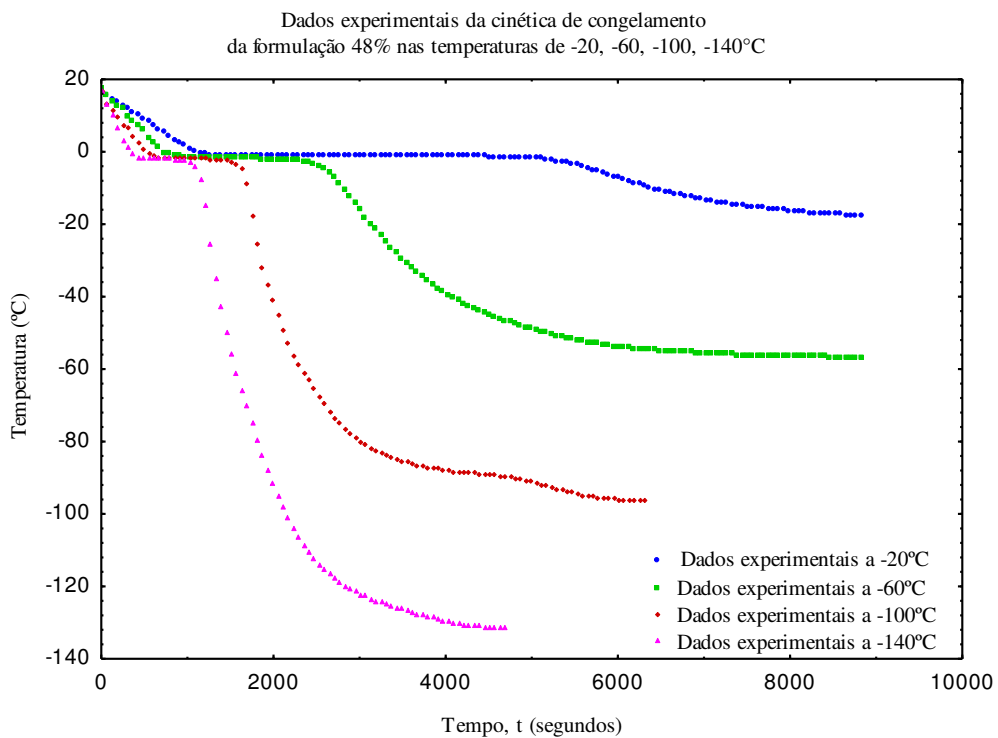


Figura 10: Decréscimo de temperatura no congelamento da formulação 48% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

Observando as Figuras 6 a 10, percebe-se que a temperatura de congelamento influencia diretamente no comportamento das curvas e no tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico, isto é, $RT=0$, portanto a cinética de congelamento obteve valores de 9840s, 9360s, 6420s e 4260s para o leite asinino, de 8640s, 6840s, 5160s e 4080s para água de coco, de 9480s, 9420s, 5940s e 4320s para formulação 16%, de 9960s, 9540s, 6060s e 4440s para formulação 32%, de 9900s, 9480s, 6180s e 4560s para formulação 48% nas temperaturas de -20, -60, -100 e -140°C, respectivamente. Pela análise destas Figuras, percebe-se a presença de três fases distintas no congelamento em todas as amostras, ou seja, observou-se a fase I (resfriamento), fase II (cristalização) e fase III de congelamento até o equilíbrio com o meio, isto só é possível devido ao fato das amostras conterem altos percentuais de teor de água semelhantes às curvas obtidas no congelamento da água pura. Segundo Goldfarb et al. (2010), os produtos, com teor de água elevado, em torno de 50 a 90% (b.u.) apresentam, de maneira evidente, as três fases do congelamento.

Nas Figuras 11 a 18 estão, respectivamente, os dados experimentais e calculados, utilizando a Equação de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte, nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C. Nestas Figuras é possível comparar o comportamento das mudanças de fases do leite asinino, água de coco e nas formulações (16%, 32% e 48%) de acordo com cada temperatura.

Nas curvas da cinética de congelamento a -20°C (Figuras 11 e 12), a fase I corresponde ao resfriamento das amostras até o início da temperatura de congelamento, nesta fase de resfriamento para o leite asinino, o processo demorou 1380 segundos; para a água de coco o tempo foi de 1080 segundos, enquanto para as formulações 16%, 32% e 48% o processo demorou 1260, 1140 e 1200 segundos, respectivamente.

Na fase de cristalização, fase II, a fração de água na forma líquida ou na forma vapor gasta toda a energia para formar os cristais de gelo e a temperatura sofre pequena variação. Percebe-se que o menor tempo para atingir o final da fase foi da água de coco com 2640 segundos e o maior foi o leite asinino com 4440 segundos, para as três formulações (16%, 32% e 48%), a duração da fase de cristalização foram muito próximas, em torno de 3060 segundos, pois esta fase tem forte dependência do teor de água e como se trata de amostras semelhantes, este fato é compreensível. A duração da fase III, corresponde ao congelamento até o equilíbrio térmico, foram de 4020, 4920, 4260, 4860 e 4920 segundos, para o leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48%, respectivamente.

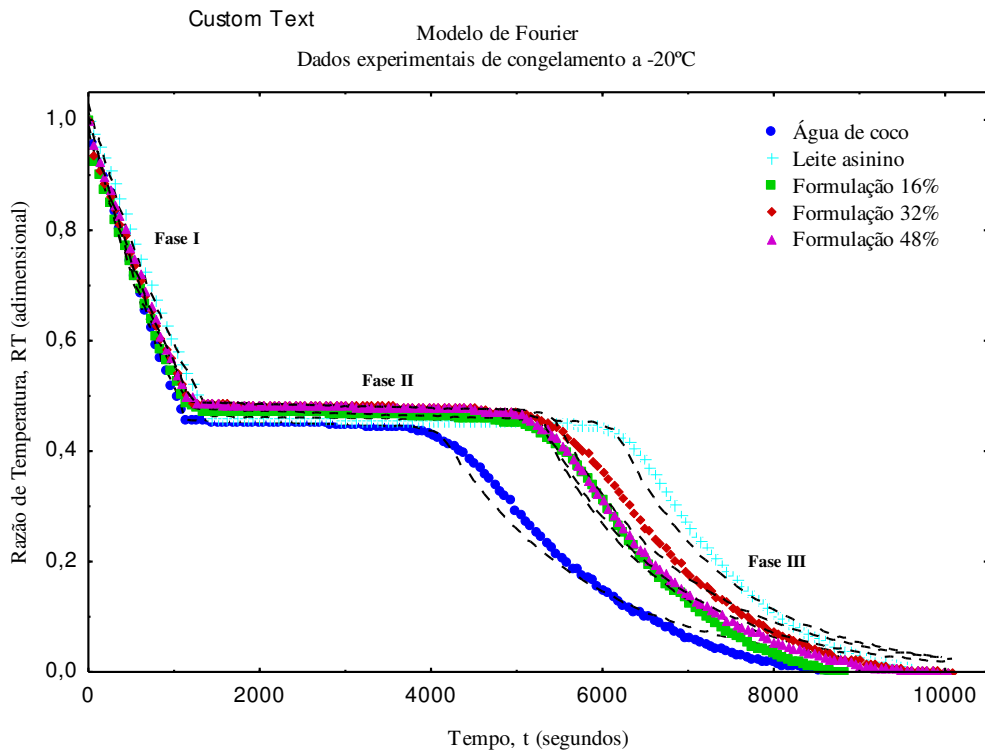


Figura 11: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando a Equação de Fourier.

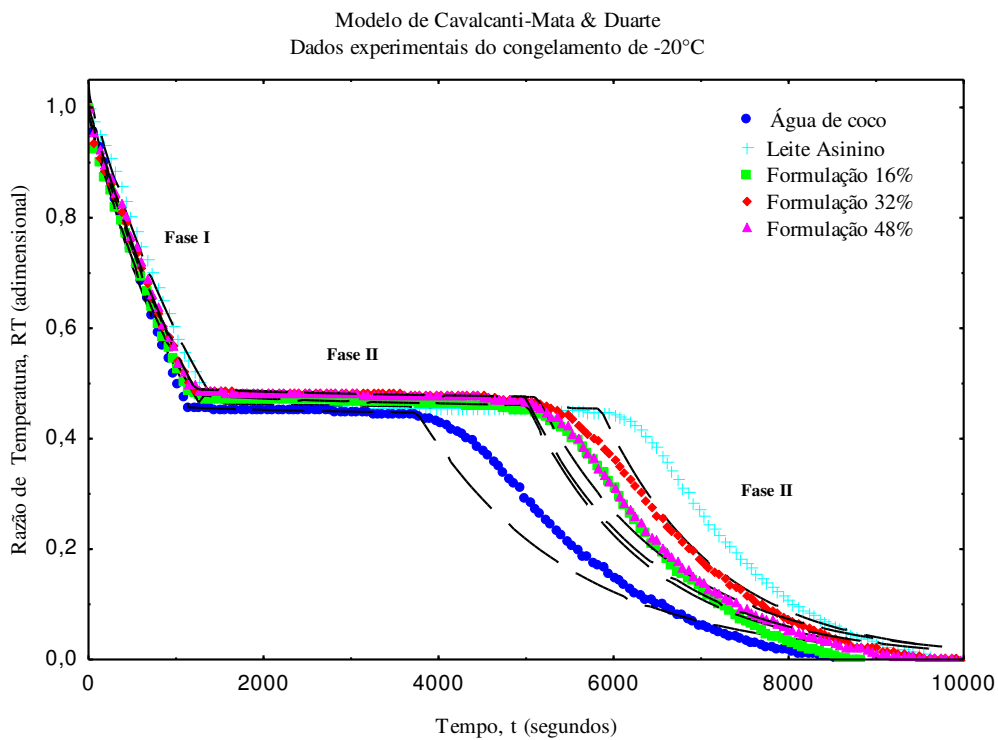


Figura 12: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas s temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.

Analisando as Figuras 13 e 14, correspondentes as temperaturas de congelamento a -60°C , nota-se que os tempos médios de duração na fase I foram bem semelhantes com 960 segundos para o leite asinino e formulações 16% e 32%, enquanto que para a água de coco e formulação 48% o processo demorou 900 segundos. No tempo da fase II, observou-se que o maior tempo para atingir o final da fase foi do leite asinino com 1620 segundos e para as outras amostras a duração da fase de cristalização foram muito próximas, em torno de 1380 segundos. Na fase III, a maior duração foi 6780 e a menor de 4560 para o leite asinino e água de coco, respectivamente, já as formulações obtiveram valores próximos a 7200 segundos.

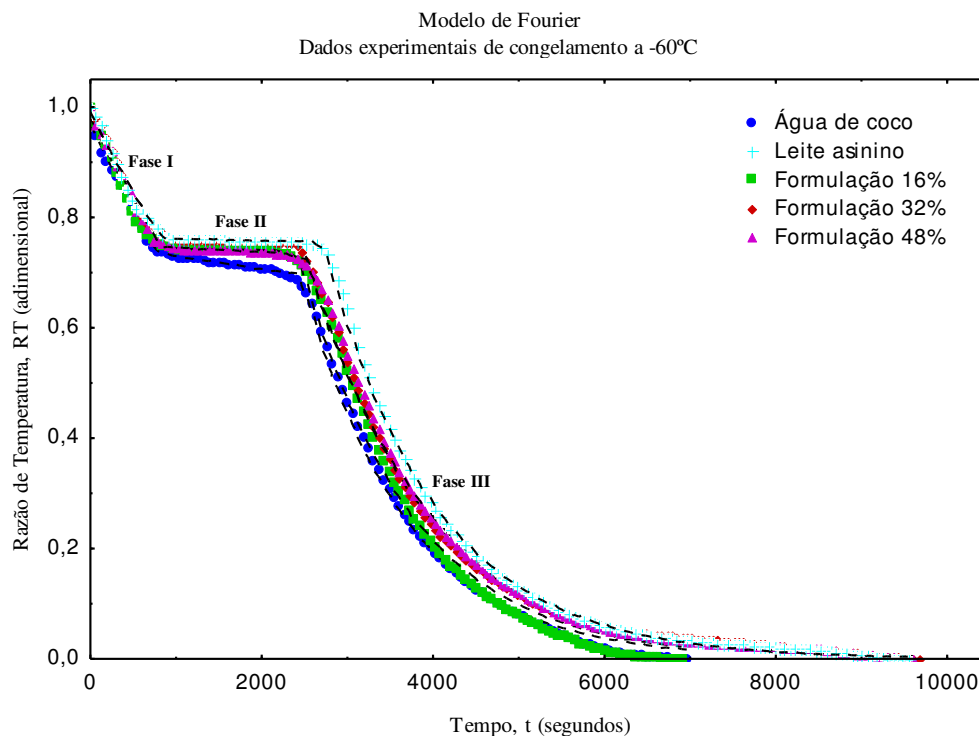


Figura 13: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C , -40°C , -100°C , -140°C , utilizando a Equação de Fourier.

Modelo de Cavalcanti Mata & Duarte
Dados experimentais do congelamento de -60°C

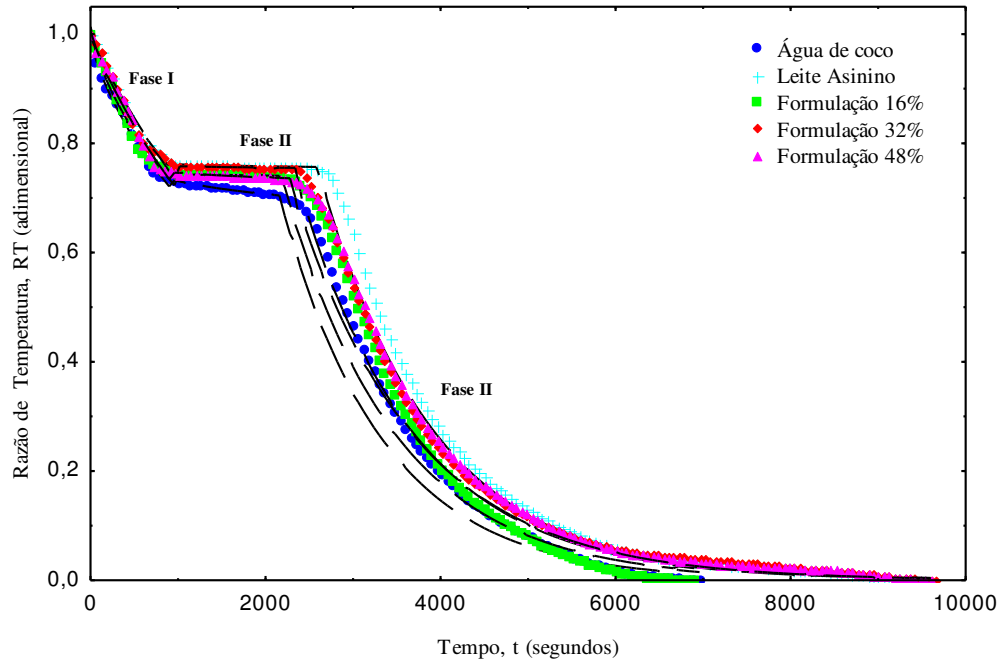


Figura 14: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas s temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.

Pode-se constatar nas curvas de congelamento a -100°C (Figuras 15 e 16), que na fase I corresponde ao resfriamento, na água de coco a duração foi de 600 segundos, para o leite asinino e formulação 16% o processo demorou 540 segundos, em contrapartida para as formulações 32% e 48% o processo demorou 480 segundos. Na fase de cristalização (fase II), verifica-se que as amostras tiveram comportamento semelhantes a fase I, obtendo valores iguais quando comparadas entre si, entretanto a água de coco teve menor duração com 660 segundos, as formulações 32% e 48% tiveram maior duração com 1080 segundos, enquanto que o leite asinino e formulação 16% demoraram 780 segundos. Na fase III de congelamento, a duração foi de 5100, 3900, 4620, 4500 e 4620 segundos, para o leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48%, respectivamente.

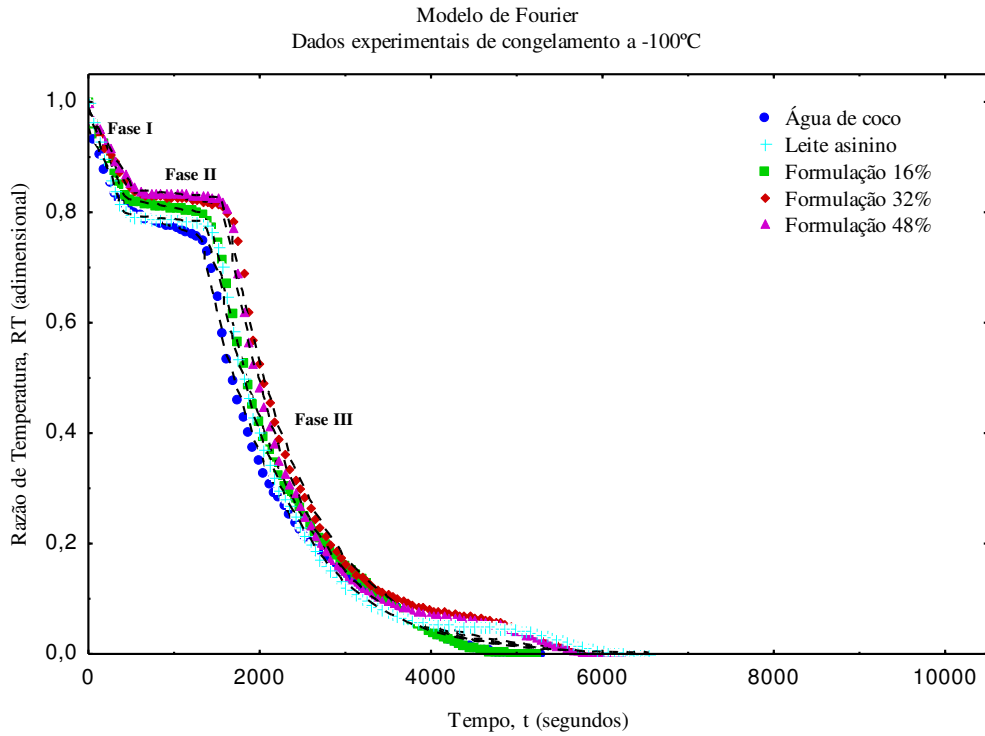


Figura 15: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando a Equação de Fourier.

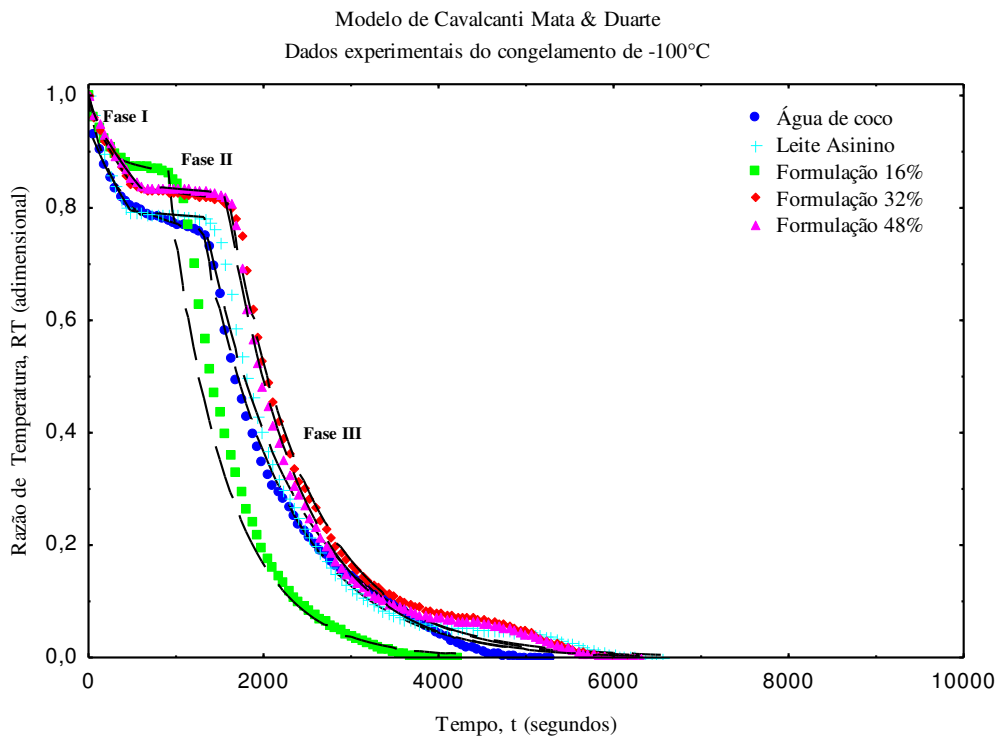


Figura 16: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte.

No congelamento a $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, ao analisar as Figuras 17 e 18, nota-se que o período das fases I, II e III ocorreram de forma bem semelhante entre as amostras estudadas, apresentando valores de tempo médio no resfriamento em torno de 360 segundos, na cristalização 660 segundos e no congelamento duração de 3360 segundos. Portanto, pode-se constatar que quanto menor a temperatura de congelamento, mais semelhante ocorre o tempo médio de duração das fases de resfriamento, cristalização e congelamento, sendo isto possível pois o teor de água das amostras estudadas são similares.

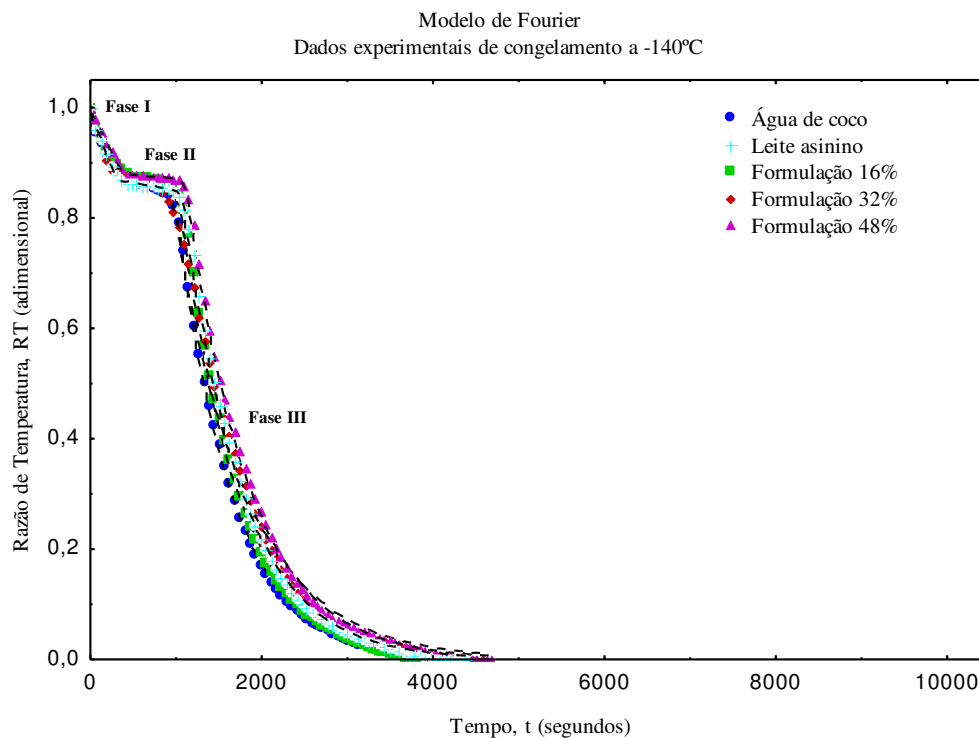


Figura 17: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C , -60°C , -100°C , -140°C , utilizando a Equação de Fourier.

Modelo de Cavalcanti Mata & Duarte
Dados experimentais do congelamento de -140°C

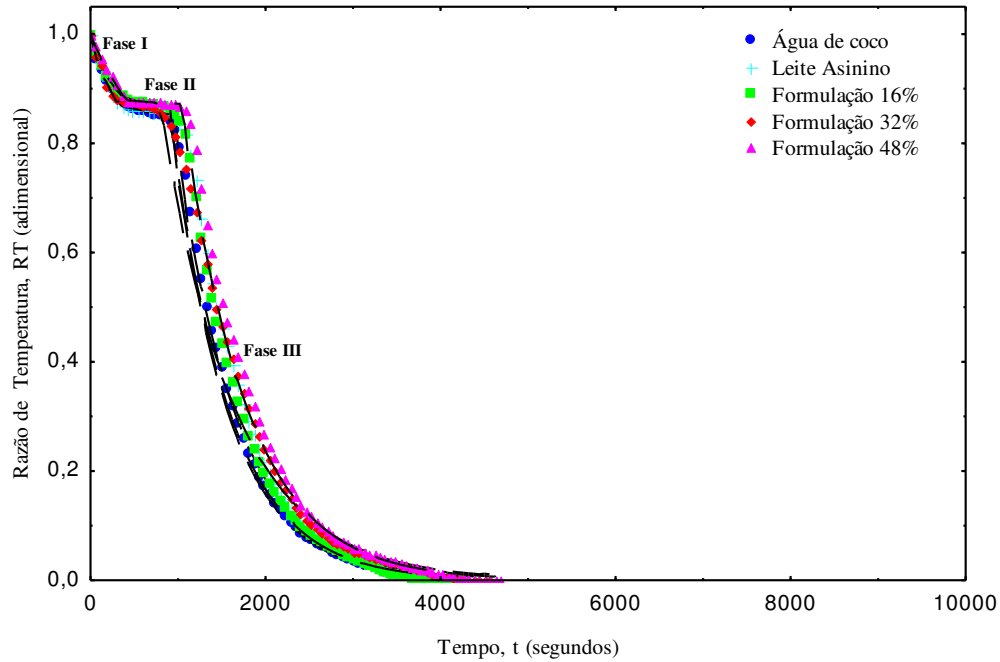


Figura 18: Cinética de congelamento do leite asinino, água de coco e formulações (16%, 32% e 48%) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C, -140°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte.

Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros ($L/2$), a difusividade térmica efetiva (α) e a difusividade térmica efetiva média (α média) segundo o Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte para as fases I e III do leite asinino, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.

Tabela 7: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento do leite asinino nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Modelo de Fourier											
Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM	
Leite asinino	-20	I	4,97	1,36		99,48	99,40	1,33	0,001	0,0004	
		III	4,97	1,82	0,94	96,70	96,58	3,19	0,168	0,022	
	-60	I	4,97	0,77		97,25	97,15	3,05	0,014	0,006	
		III	4,97	1,90	1,50	99,81	99,72	1,00	0,001	0,001	
	-100	I	4,97	1,22		97,81	97,75	3,58	0,134	0,005	
		III	4,97	2,72	2,26	99,17	99,09	1,38	0,001	0,003	
	-140	I	4,97	1,01		98,55	98,34	1,87	0,016	0,002	
		III	4,97	3,46	2,77	99,68	99,46	1,32	0,001	0,003	
	Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte										
	Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM
	Leite asinino	-20	I	4,97	1,42		99,91	99,42	1,48	0,005	0,014
			III	4,97	1,89	0,98	96,49	96,41	3,86	0,075	0,046
-60		I	4,97	3,99		98,77	98,43	3,13	0,010	0,004	
		III	4,97	1,90	1,82	99,97	99,80	1,36	0,002	0,001	
-100		I	4,97	3,825		99,97	99,67	1,54	0,001	0,001	
		III	4,97	3,439	2,947	99,95	99,63	1,02	0,045	0,015	
-140		I	4,97	1,87		96,46	96,08	3,97	0,009	0,042	
		III	4,97	2,34	3,24	98,40	98,05	3,57	0,012	0,028	

Observando a Tabela 7 verifica-se que para o leite asinino congelado a -20°C a difusividade térmica efetiva média foi de 0,94 e 0,98 mm^2/s , para a amostra congelada à -60°C foi de 1,50 e 1,82 mm^2/s , à -100°C foi de 2,26 e 2,94 mm^2/s e no congelamento a -140°C foi de 2,77 e 3,24 mm^2/s para os modelos de Fourier e Cavalcanti-Mata & Duarte, respectivamente. Tem-se que a difusividade térmica efetiva média é mais elevada quando o produto é submetido a um gradiente térmico maior, ou seja, a difusividade térmica aumenta com a diminuição de temperatura de congelamento.

Os modelos apresentaram, em média, coeficientes de determinação ajustado acima de 96,08%, o erro médio relativo (P) abaixo de 10%, o desvio-padrão da estimativa (SE) e DQM foram abaixo de 0,1 nas fases I e III em todas as temperaturas, indicando que o modelo de Fourier e Cavalcanti-Mata & Duarte representam bem a cinética de congelamento do leite asinino nas temperaturas de -20°C , -60°C , -100°C e -140°C , ajustando-se aos dados experimentais.

Na Tabela 8 encontram-se os parâmetros ($L/2$), a difusividade térmica efetiva (α) e a difusividade térmica efetiva média (α média) segundo o Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte para as fases I e III da água de coco, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) nas temperaturas de -20°C , -60°C , -100°C e -140°C .

Tabela 8: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento do água de coco nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Modelo de Fourier											
Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM	
Água de coco	-20	I	4,97	1,67		99,65	99,40	2,34	0,001	0,0004	
		III	4,97	1,42	1,02	96,64	96,46	4,18	0,006	0,022	
	-60	I	4,97	0,77		97,87	97,65	3,64	0,004	0,006	
		III	4,97	1,90	1,50	99,31	99,14	1,02	0,001	0,001	
	-100	I	4,97	1,22		90,37	90,15	5,38	0,054	0,032	
		III	4,97	2,72	2,26	99,39	99,18	2,03	0,001	0,003	
	-140	I	4,97	1,01		95,21	95,04	5,53	0,048	0,00	
		III	4,97	3,46	2,77	99,84	99,56	1,62	0,001	0,003	
	Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte										
	Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM
	Água de coco	-20	I	4,97	4,52		98,59	98,42	2,80	0,015	0,004
			III	4,97	1,42	1,37	96,64	96,41	3,10	0,065	0,006
-60		I	4,97	4,90		99,10	98,83	2,23	0,010	0,002	
		III	4,97	2,11	2,05	99,26	99,08	1,06	0,003	0,001	
-100		I	4,97	4,90		99,15	99,02	1,74	0,001	0,001	
		III	4,97	2,11	2,05	99,38	99,13	1,57	0,005	0,002	
-140		I	4,97	5,07		99,91	99,58	1,24	0,002	0,001	
		III	4,97	2,94	2,74	99,84	99,65	1,15	0,001	0,001	

Verifica-se nesta Tabela, que a difusividade média para as diferentes temperaturas variou de 1,02 a 2,77 mm²/s no modelo de Fourier e 1,37 a 2,74 mm²/s no modelo de Cavalcanti-Mata & Duarte, para as temperaturas de -20°C e -140°C, respectivamente. É possível notar um comportamento regular de aumento da difusividade média com a redução da temperatura de congelamento. Os modelos apresentaram coeficientes de determinação ajustado acima de 90,15%, valores de P abaixo de 10%, SE e DQM abaixo de 0,1, indicando que os modelos representam satisfatoriamente a cinética de congelamento da água de coco nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140° C, ajustando-se aos dados experimentais.

Na Tabela 9 encontram-se os parâmetros ($L/2$), a difusividade térmica efetiva (α) e a difusividade térmica efetiva média (α média) segundo o Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte para as fases I e III da formulação 16%, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.

Tabela 9: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento da formulação 16% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Modelo de Fourier											
Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM	
Formulação 16%	-20	I	4,98	1,48		99,59	99,37	1,34	0,007	0,0003	
		III	4,98	1,78	0,99	95,84	95,67	3,68	0,124	0,026	
	-60	I	4,98	0,83		95,99	95,85	3,44	0,094	0,016	
		III	4,98	1,94	1,45	98,01	97,94	2,62	0,021	0,008	
	-100	I	4,98	1,03		99,28	99,15	2,38	0,014	0,004	
		III	4,98	2,57	2,01	99,57	99,28	2,03	0,003	0,002	
	-140	I	4,98	0,83		96,70	96,54	3,33	0,048	0,007	
		III	4,98	3,56	2,85	99,34	99,25	1,62	0,004	0,003	
	Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte										
	Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM
	Formulação 16%	-20	I	4,98	1,84		99,56	99,42	1,80	0,009	0,004
			III	4,98	1,78	1,04	97,85	97,41	3,40	0,045	0,011
-60		I	4,98	5,55		97,91	97,73	3,27	0,015	0,007	
		III	4,98	1,94	2,10	98,09	97,88	2,96	0,010	0,005	
-100		I	4,98	5,95		99,95	99,62	1,34	0,001	0,001	
		III	4,98	3,61	3,18	99,43	99,27	1,77	0,004	0,002	
-140		I	4,98	5,88		99,95	99,58	1,24	0,002	0,003	
		III	4,98	3,57	3,22	99,43	99,25	1,85	0,003	0,002	

Na Tabela 9, que a difusividade média para formulação 16% nas diferentes temperaturas variou de 0,99 a 2,85 mm²/s no modelo de Fourier e 1,04 a 3,22 mm²/s no modelo de Cavalcanti-Mata & Duarte, para as temperaturas de -20°C e -140°C, respectivamente. Os valores de difusividade térmica efetiva mantiveram o comportamento observado no leite asinino e água de coco, ou seja, crescente com a redução da temperatura de congelamento. Os modelos apresentaram coeficientes de determinação ajustado acima de 95,67%, valores de P abaixo de 10%, SE e DQM abaixo de 0,1 em todas as fases da curva de congelamento da amostra, indicando que os modelos representam bem a cinética de congelamento da formulação 16% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140° C, ajustando-se aos dados experimentais.

Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros (L/2), a difusividade térmica efetiva (α) e a difusividade térmica efetiva média (α média) segundo o Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte para as fases I e III da formulação 32%, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.

Tabela 10: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento da formulação 32% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Modelo de Fourier											
Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM	
Formulação 32%	-20	I	4,98	1,43		99,60	99,47	1,04	0,001	0,0003	
		III	4,98	1,57	0,94	96,84	96,67	3,28	0,114	0,026	
	-60	I	4,98	0,78		97,08	96,85	3,36	0,084	0,016	
		III	4,98	1,81	1,45	99,70	99,44	1,42	0,021	0,002	
	-100	I	4,98	0,81		98,10	98,01	2,68	0,014	0,006	
		III	4,98	2,63	2,03	98,98	98,76	2,53	0,003	0,004	
	-140	I	4,98	1,04		96,08	96,00	4,33	0,147	0,018	
		III	4,98	2,84	2,43	98,93	98,66	2,62	0,007	0,009	
	Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte										
	Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a²)	P	SE	DQM
	Formulação 32%	-20	I	4,98	1,23		99,64	99,42	1,75	0,011	0,003
			III	4,98	1,60	0,93	96,73	96,51	3,80	0,065	0,010
-60		I	4,98	1,47		97,36	97,03	3,47	0,045	0,012	
		III	4,98	1,86	1,26	99,65	99,48	1,86	0,004	0,005	
-100		I	4,98	4,43		99,86	99,61	1,36	0,003	0,001	
		III	4,98	2,67	2,34	98,96	98,67	2,07	0,004	0,004	
-140		I	4,98	2,26		97,99	97,58	2,24	0,003	0,005	
		III	4,98	2,84	2,51	98,93	98,66	2,85	0,004	0,005	

Constata-se na Tabela 10, que a difusividade média para as diferentes temperaturas variou de 0,94 a 2,43 mm²/s no modelo de Fourier e 0,93 a 2,51 mm²/s no modelo de Cavalcanti-Mata & Duarte, para as temperaturas de -20°C e -140°C, respectivamente. Sendo assim, observa-se que a difusividade média cresce com a diminuição da temperatura de congelamento. Os modelos apresentaram coeficientes de determinação ajustado acima de 96,00%, valores de P abaixo de 10%, SE e DQM abaixo de 0,1, indicando que os modelos representam satisfatoriamente a cinética de congelamento da formulação nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140° C, ajustando-se aos dados experimentais.

Na Tabela 11 encontram-se os parâmetros (L/2), a difusividade térmica efetiva (α) e a difusividade térmica efetiva média (α média) segundo o Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte para as fases I e III da formulação 48%, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2), o erro médio relativo (P), o desvio-padrão da estimativa (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C.

Tabela 11: Parâmetros e coeficientes do Modelo de Fourier e Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte na cinética de congelamento da formulação 48% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Modelo de Fourier											
Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a)²	P	SE	DQM	
Formulação 48%	-20	I	4,98	1,44		99,59	99,37	1,34	0,007	0,0003	
		III	4,98	1,69	1,02	95,84	95,67	3,68	0,124	0,026	
	-60	I	4,98	0,86		95,99	95,85	3,44	0,094	0,016	
		III	4,98	1,73	1,40	98,01	97,94	2,62	0,021	0,008	
	-100	I	4,98	0,70		99,28	99,15	2,38	0,014	0,004	
		III	4,98	2,85	2,21	99,57	99,28	2,03	0,003	0,002	
	-140	I	4,98	0,77		96,70	96,54	3,33	0,048	0,007	
		III	4,98	3,25	2,60	99,34	99,25	1,62	0,004	0,003	
	Modelo I Cavalcanti-Mata & Duarte										
	Formulação	Temperatura (°C)	Fases	L/2 (mm)	α (mm²/s)	α média (mm²/s)	R²	(R_a)²	P	SE	DQM
	Formulação 48%	-20	I	4,98	1,137		99,66	99,52	2,70	0,006	0,004
			III	4,98	1,70	0,99	97,94	97,61	3,46	0,009	0,008
-60		I	4,98	2,15		98,82	98,63	3,06	0,008	0,007	
		III	4,98	1,78	1,56	99,37	99,08	2,96	0,005	0,005	
-100		I	4,98	3,40		92,98	92,72	5,34	0,077	0,011	
		III	4,98	2,85	2,47	99,56	99,37	2,77	0,004	0,002	
-140		I	4,98	1,66		99,69	99,58	1,81	0,004	0,001	
		III	4,98	3,25	2,67	99,85	99,59	1,02	0,048	0,001	

Na Tabela 11, que a difusividade média para formulação 48% nas diferentes temperaturas variou de 1,02 a 2,60 mm²/s no modelo de Fourier e 0,99 a 2,67 mm²/s no modelo de Cavalcanti-Mata & Duarte, para as temperaturas de -20°C e -140°C, respectivamente. Os valores de difusividade térmica efetiva mantiveram o comportamento observado nas outras amostras estudadas, ou seja, aumenta com a redução da temperatura de congelamento. Os modelos apresentaram coeficientes de determinação ajustado acima de 92,72%, valores de P abaixo de 10%, SE e DQM abaixo de 0,1 em todas as fases da curva de congelamento da amostra, indicando que os modelos representam bem a cinética de congelamento da formulação 48% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140° C, ajustando-se aos dados experimentais.

4.2 Cinética de liofilização do leite asinino, água de coco e formulações contendo o leite asinino adicionadas com 16%, 32% e 48% de água de coco.

Nas Figuras 19 a 23 estão os dados experimentais da cinética de secagem por liofilização do leite asinino, água de coco e das formulações do leite asinino adicionadas de 16%, 32% e 48% de água de coco nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C, nas quais as curvas são uma relação entre a razão do teor de água (adimensional) e tempo (minutos).

Verifica-se que as curvas de secagem por liofilização têm comportamento semelhante com relação às taxas de remoção de água, porém os tempos médios para completar o processo de secagem são diferentes e foram de 990, 1110, 1230 e 1470 minutos para o leite de jumenta, de 900, 1020, 1140 e 1260 minutos para a água de coco, de 900, 1020, 1140 e 1260 minutos para formulação 16%, de 990, 1110, 1230 e 1470 minutos para formulação 32% e 990, 1110, 1230 e 1470 minutos para formulação 48%, respectivamente às temperaturas de -20, -60, -100 e -140°C (Figura 19 a 23).

Com relação às temperaturas de congelamento no processo de liofilização, nota-se uma influência das temperaturas nas curvas de secagem e observando-se uma maior perda de água quando as amostras foram liofilizadas com a temperatura de -20 °C, demonstrando que quanto menor for a temperatura de congelamento, mais lento ocorrerá o processo de remoção de água e conseqüentemente um aumento do tempo de secagem. Oliveira (2016) estudando as curvas de cinética de liofilização da polpa de maracujá do mato *in natura* pré-congeladas nas temperaturas de -25°C, -60°C, -76°C e -170°C, relatou comportamento semelhante de perda de água e Nascimento (2014), estudando a

liofilização de polpa de mandacaru e facheiro pré-congeladas nas temperaturas de -25°C , -60°C e -150°C também verificou menores tempos de secagem na temperatura mais alta (-25°C).

De acordo com Orrego Alzate (2008 apud Oliveira, 2016), este comportamento justifica-se devido ao fato de as menores velocidades de congelação favorecerem a formação de cristais de gelo de maior tamanho e conseqüentemente maior porosidade, o que facilita a remoção da água dos materiais por liofilização.

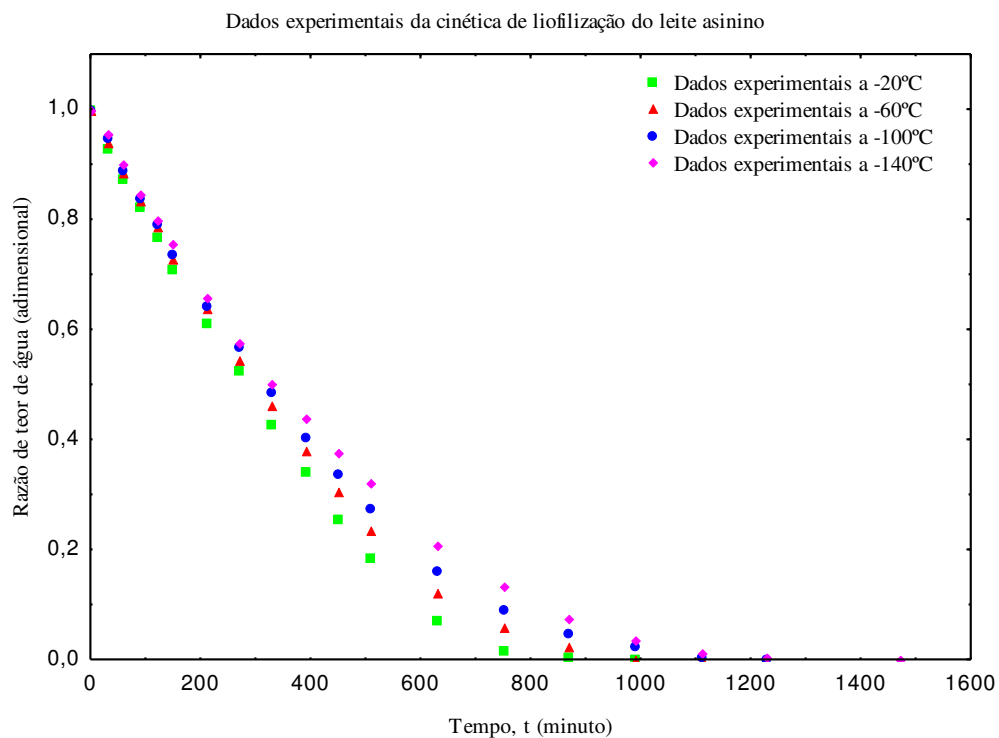


Figura 19: Dados experimentais da secagem de liofilização do leite asinino para as temperaturas de congelamento de -20 , -60 , -100 e -140°C .

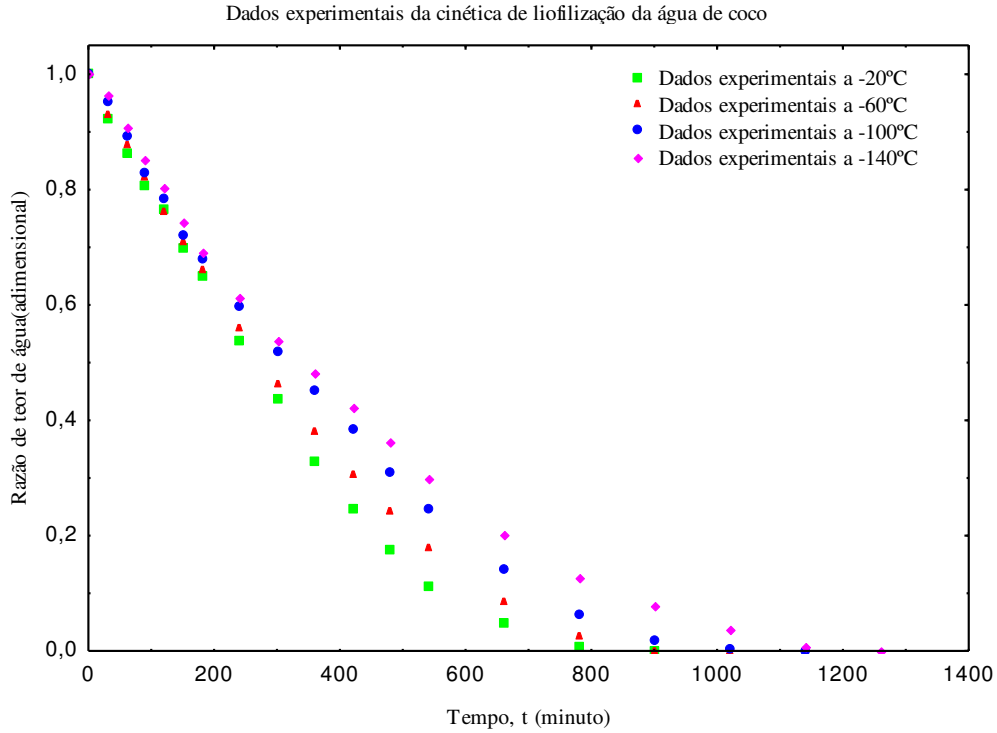


Figura 20: Dados experimentais da secagem de liofilização da água de coco para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

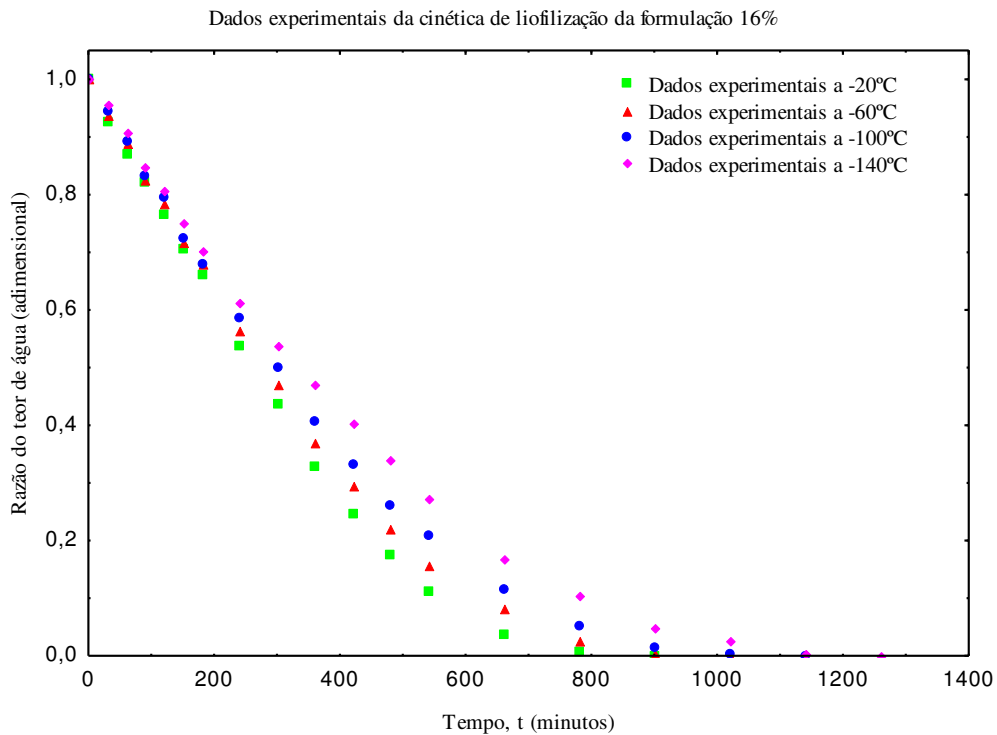


Figura 21: Dados experimentais da secagem de liofilização da formulação 16% para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

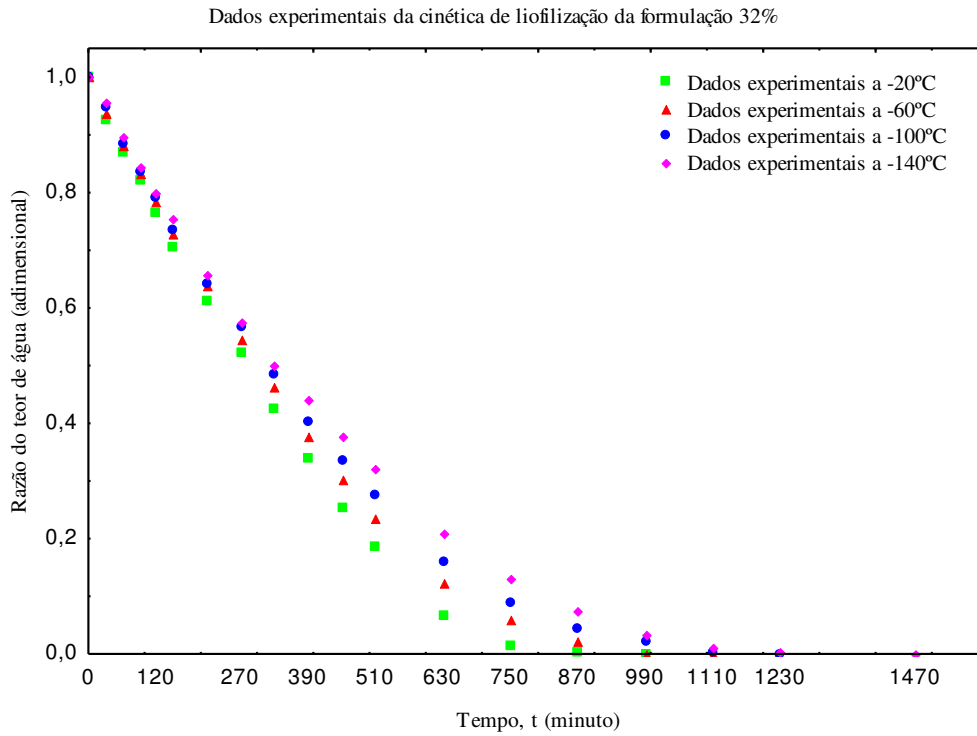


Figura 22: Dados experimentais da secagem de liofilização da formulação 32% para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

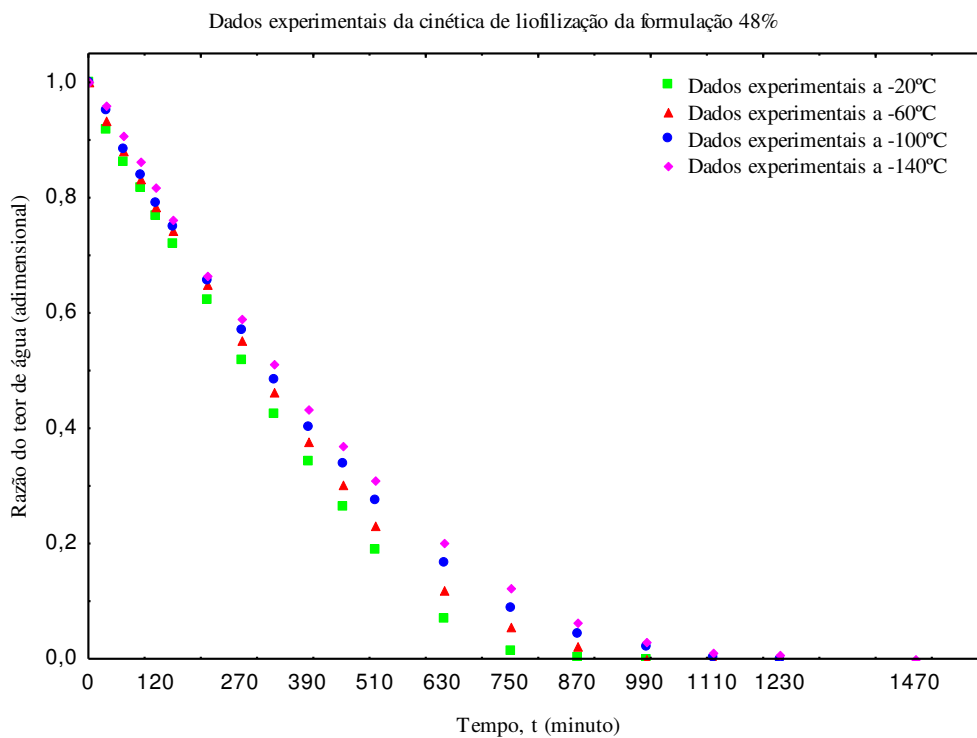


Figura 23: Dados experimentais da secagem de liofilização da formulação 48% para as temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C.

Nas Figuras 24 a 28 encontram-se os dados experimentais e os calculados no modelo de Fick com 6 termos da série na secagem por liofilização do leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48%, e nas Tabelas 12 a 16 estão os valores da difusividade de sublimação efetiva (D_s) determinada pela equação de Fick modificada indo do 1º termo da série até o 6º termos da série, no qual os valores determinados pela referida equação para seis termos, variaram entre $3,95 \cdot 10^{-10}$ a $2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o leite asinino, de $3,85 \cdot 10^{-10}$ a $3,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para a água de coco, de $3,93 \cdot 10^{-10}$ a $2,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para formulação 16%, de $3,72 \cdot 10^{-10}$ a $2,95 \cdot 10^{-10}$ para a formulação 32% e $3,67 \cdot 10^{-10}$ a $2,95 \cdot 10^{-10}$ formulação 48%. Estes resultados demonstraram que a difusividade de sublimação do leite asinino e água de coco apresentam valores bem próximos, conseqüentemente as formulações não exibiram variações significativas entre si.

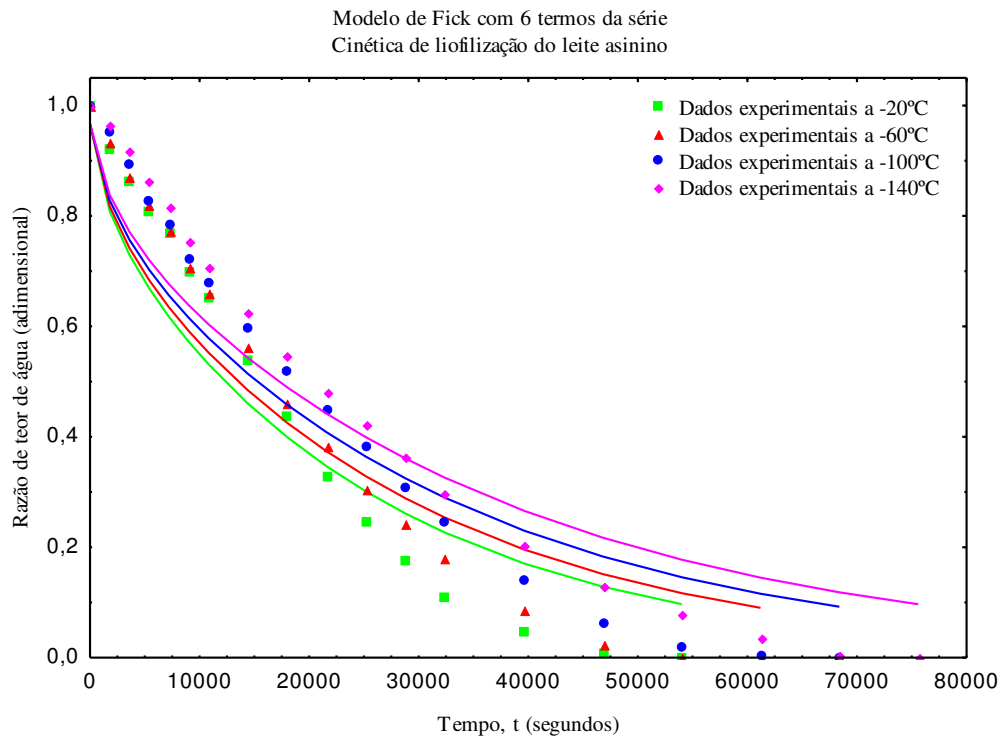


Figura 24: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick.

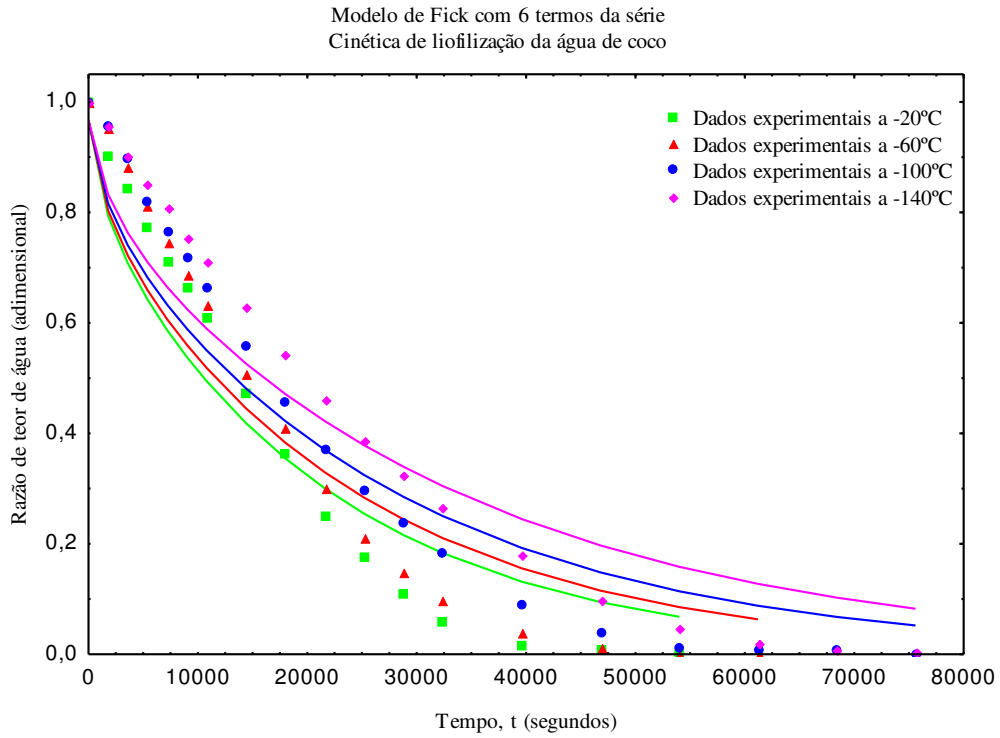


Figura 25: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick.

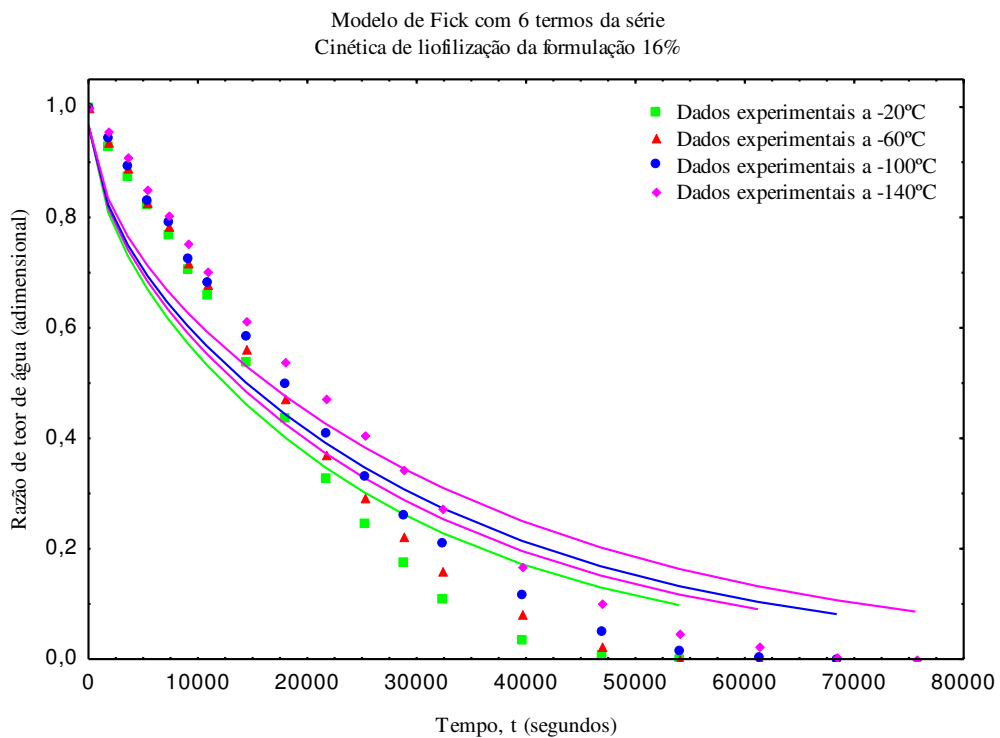


Figura 26: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da fórmulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick.

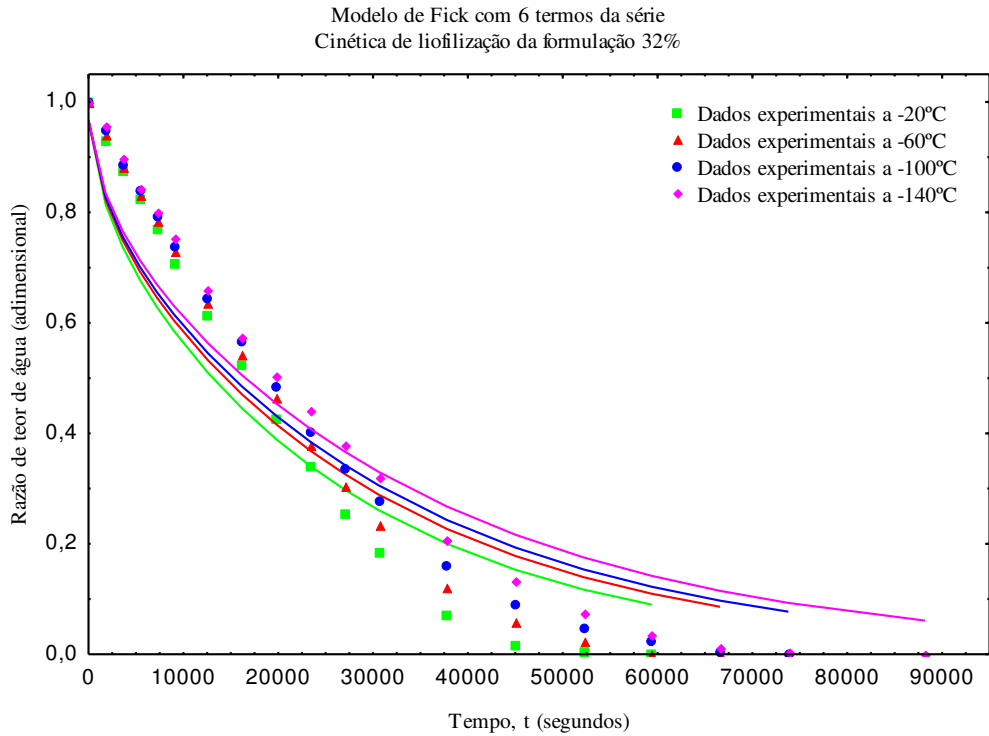


Figura 27: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick.

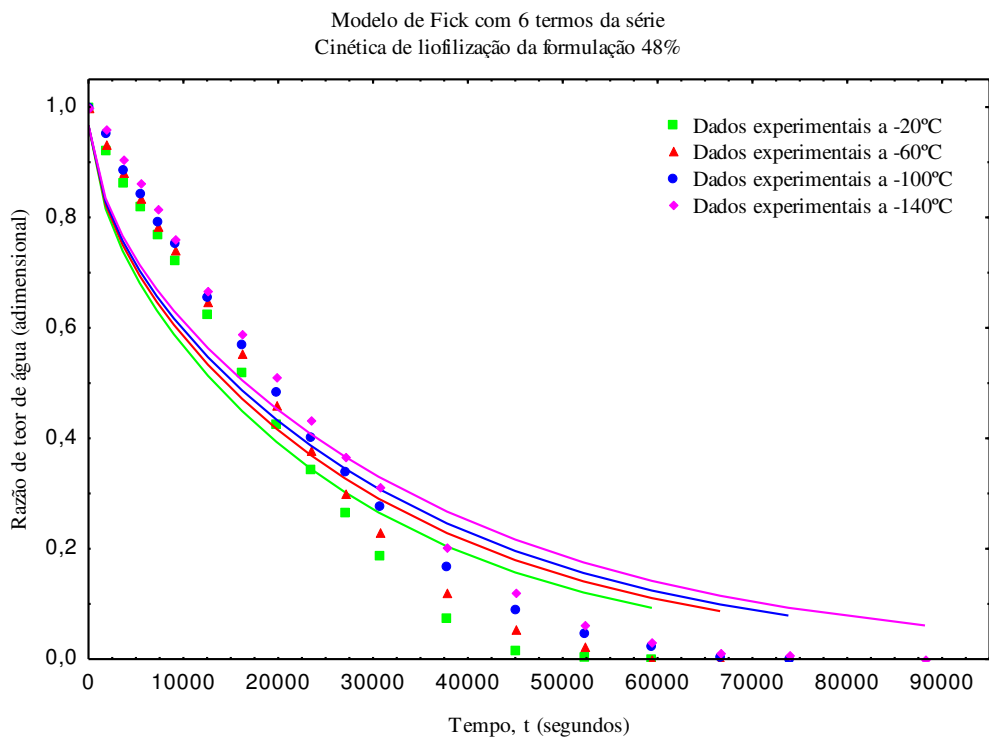


Figura 28: Dados experimentais e calculados da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C utilizando-se o Modelo de Fick.

Verifica-se, nas Tabelas 12 a 16, que o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2) passou de 86 para 91% no leite asinino, 87 para 92% para água de coco, 85 para 91% na formulação 16%, 86 para 92% na formulação 32% e 86 para 91% na formulação 48%, do 1º termo para o 6º termo, respectivamente. Com isto, nota-se que o modelo de Fick apresentou ajuste e comportamento semelhante para as diferentes amostras estudadas, mostrando que com o aumento de número de termos da série ocorre uma elevação da representatividade da equação, obtendo-se um resultado mais realista do processo.

Tabela 12: Parâmetros da cinética de secagem do leite asinino, por meio do modelo de Fick até o 6º termo da série, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) e coeficientes de determinação ajustado (R_a^2) para as temperaturas de -20 a -140 °C

Modelo de Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R_a^2	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R_a^2
-20	3,99	86,95	86,02	3,93	89,93	89,21
-60	3,57	88,23	87,44	3,60	91,24	90,66
-100	3,03	88,12	87,38	3,13	91,34	90,80
-140	3,02	88,06	87,36	2,72	91,55	91,05
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R_a^2	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R_a^2
-20	3,91	90,31	89,62	3,95	90,43	89,75
-60	3,60	91,62	91,06	3,61	91,73	91,18
-100	3,20	91,79	91,28	3,19	91,90	91,39
-140	2,83	92,00	91,53	2,83	92,11	91,64
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R_a^2	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R_a^2
-20	3,95	90,48	89,80	3,95	90,51	89,83
-60	3,61	91,78	91,23	3,61	91,80	91,25
-100	3,19	91,94	91,44	3,19	91,97	91,47
-140	2,83	92,16	91,70	2,83	92,18	91,72

Tabela 13: Parâmetros da cinética de secagem da água de coco, 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 temperaturas de -20 a -140 °C

Modelo de Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	4,67	88,54	87,72	4,62	91,10	90,46
-60	4,67	87,82	87,01	4,19	90,52	89,89
-100	3,69	89,61	88,96	3,65	92,24	91,75
-140	3,07	89,25	88,62	3,04	92,04	91,57
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	4,62	91,44	90,83	4,62	91,55	90,95
-60	4,19	90,86	90,25	4,19	90,96	90,36
-100	3,65	92,57	92,10	3,65	92,66	92,20
-140	3,04	92,38	91,93	3,04	92,47	92,03
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	4,62	91,60	91,00	4,62	91,62	91,02
-60	4,19	91,00	90,40	4,19	91,03	90,43
-100	3,65	92,70	92,24	3,65	92,72	92,26
-140	3,04	92,51	92,07	3,04	92,53	92,09

Tabela 14: Parâmetros da cinética de secagem da formulação 16%, 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 temperaturas de -20 a -140 °C

Modelo de Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,96	86,30	85,32	3,91	89,31	88,55
-60	3,64	87,17	86,31	3,63	90,17	89,51
-100	3,39	88,23	87,49	3,38	91,19	90,64
-140	3,01	88,49	87,81	2,97	91,60	91,10
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,91	89,70	88,96	3,93	89,80	89,07
-60	3,57	90,54	89,91	3,60	90,65	90,03
-100	3,38	91,56	91,03	3,38	91,66	91,14
-140	2,98	91,97	91,50	2,98	92,07	91,60
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,93	89,85	89,12	3,93	89,87	89,15
-60	3,60	90,70	90,08	3,60	90,72	90,10
-100	3,38	91,70	91,18	3,38	91,73	91,21
-140	2,98	92,12	91,66	2,98	92,14	91,68

Tabela 15: Parâmetros da cinética de secagem da formulação 32%, 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 temperaturas de -20 a -140 °C

Modelo de Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,71	87,50	86,61	3,64	90,48	89,80
-60	3,43	88,17	87,38	3,34	91,18	90,59
-100	3,21	89,07	88,39	3,20	92,03	91,53
-140	2,81	89,61	89,00	2,94	92,69	92,26
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,72	90,87	90,22	3,72	90,98	90,33
-60	3,39	91,57	91,01	3,39	91,67	91,11
-100	3,20	92,40	91,92	3,20	92,51	92,04
-140	2,95	93,06	92,65	2,95	93,16	92,76
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,72	91,03	90,39	3,72	91,06	90,42
-60	3,39	91,72	91,17	3,39	91,74	91,19
-100	3,20	92,55	92,08	3,20	92,57	92,10
-140	2,95	93,20	92,80	2,95	93,22	92,82

Tabela 16: Parâmetros da cinética de secagem da formulação 48%, 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 temperaturas de -20 a -140 °C

Modelo de Fick						
T(°C)	1 Termo			2 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,63	87,47	86,57	3,63	90,45	89,77
-60	3,38	87,90	87,09	3,28	90,85	90,24
-100	3,18	88,78	88,08	3,16	91,76	91,24
-140	2,96	88,87	88,21	2,97	91,82	91,34
T(°C)	3 Termos			4 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,63	90,83	0,90175	3,67	90,94	90,29
-60	3,37	91,25	0,906667	3,37	91,36	90,78
-100	3,17	92,13	0,916381	3,17	92,24	91,75
-140	2,95	92,19	0,917306	2,95	92,28	91,82
T(°C)	5 Termos			6 Termos		
	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a	Ds ($10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2	R^2_a
-20	3,67	90,99	90,35	3,67	91,02	90,38
-60	3,37	91,40	90,83	3,37	91,46	90,89
-100	3,17	92,23	91,74	3,17	92,30	91,82
-140	2,95	92,32	91,87	2,95	92,35	91,90

Pode-se observar em todas as Tabelas (12 a 16), que embora ocorra o aumento dos coeficientes de determinação com o acréscimo do número de termos da série, a difusividade sublimação efetiva (D_s) quase não se altera, apenas constatando-se uma oscilação que tem pouca efetividade na ordem de grandeza dos valores. Analisa-se também neste trabalho, que quanto maior a temperatura de congelamento ($-20\text{ }^\circ\text{C}$), maior o valor da difusividade e conseqüentemente, maior a velocidade de remoção das moléculas de água do produto. Crespi (2016) avaliando a difusividade efetiva para o modelo de Fick na cinética de liofilização de fatias de manga obteve valores variando entre $0,6094 \cdot 10^{-8}$ e $2,1244 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ com coeficientes de determinação (R^2) superior a 95%. Esses valores são superiores aos verificados no presente trabalho, porém deve-se considerar que os produtos são diferentes e, portanto, apresentam diferentes estruturas celulares e comportamentos durante o processamento, e, ainda, que as metodologias de secagem empregadas são distintas.

Nas Figuras 29 a 32 encontram-se as curvas que relacionam a razão do teor de água (adimensional) e o tempo (minutos) da cinética de liofilização do leite asinino congelado nas temperaturas de -20 , -60 , -100 e 140°C , com ajuste dos modelos matemáticos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Modelo de Midilli et al., respectivamente. De acordo com Park et al. (2014) estas curvas expressam a redução do teor de água do produto durante a evolução do tempo de secagem (t), isto é, a curva obtida pela perda de massa do material durante o processo para uma determinada condição da secagem.

Observando o comportamento do leite asinino nestas figuras com os diferentes modelos estudados, nota-se que com a diminuição da temperatura de congelamento há uma redução da quantidade de água removida e isto ocorre pois o congelamento em temperaturas mais baixas proporciona a formação de cristais de menor tamanho, interferindo na capilaridade das amostras e conseqüentemente na sublimação da água.

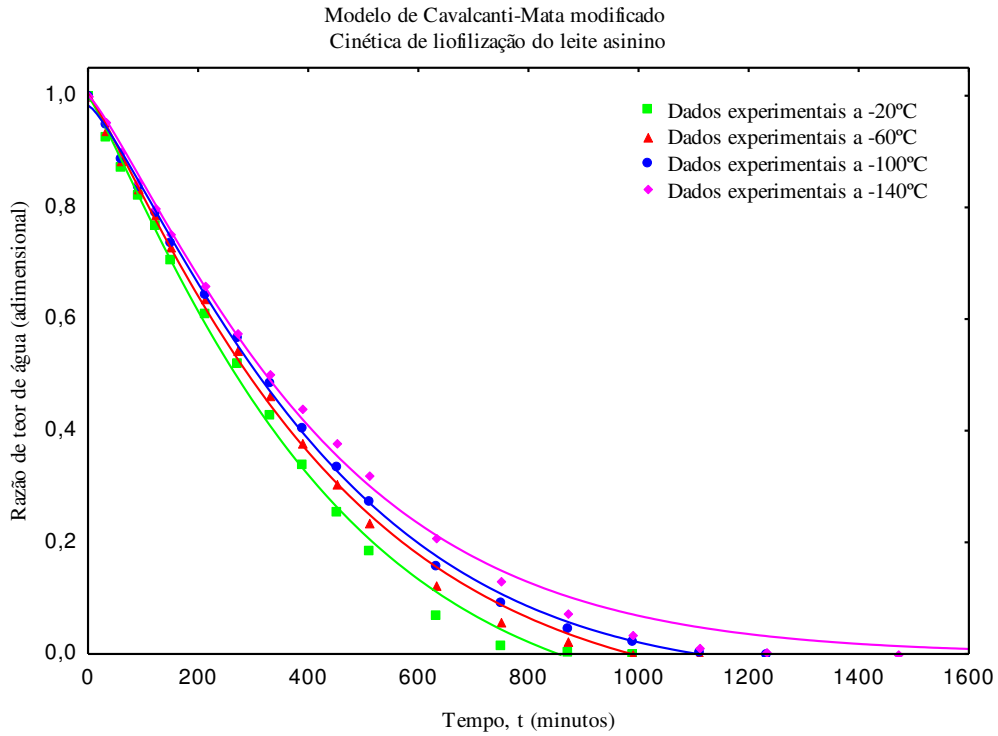


Figura 29: Dados experimentais e calculados da liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

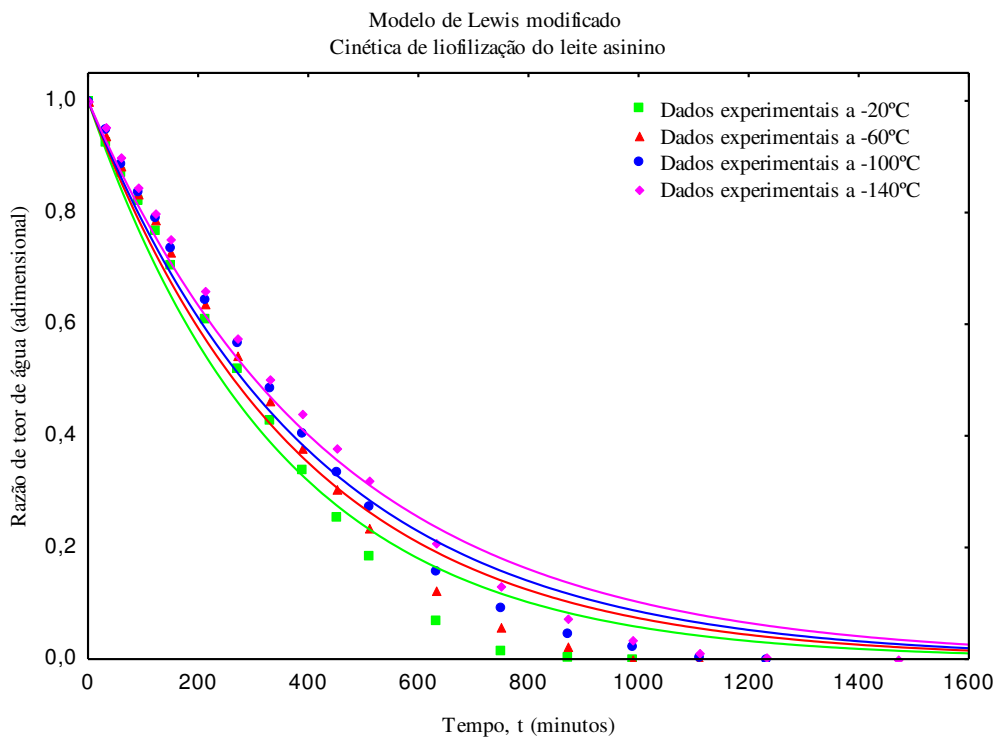


Figura 30: Dados experimentais e calculados da liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Lewis modificado.

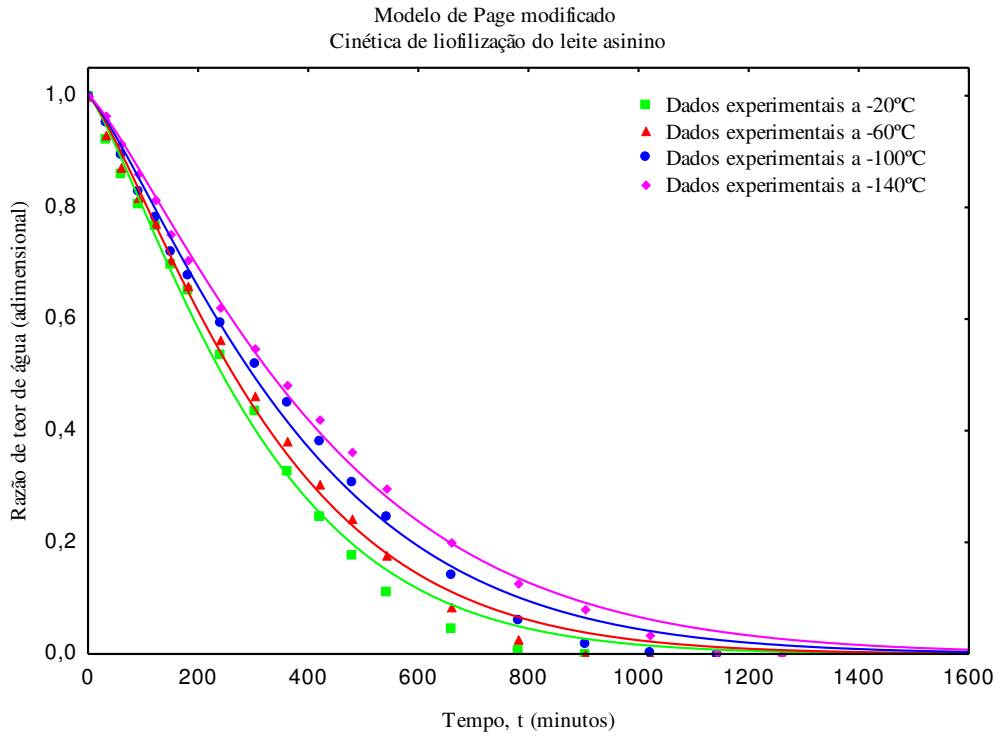


Figura 31: Dados experimentais e calculados da liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Page modificado.

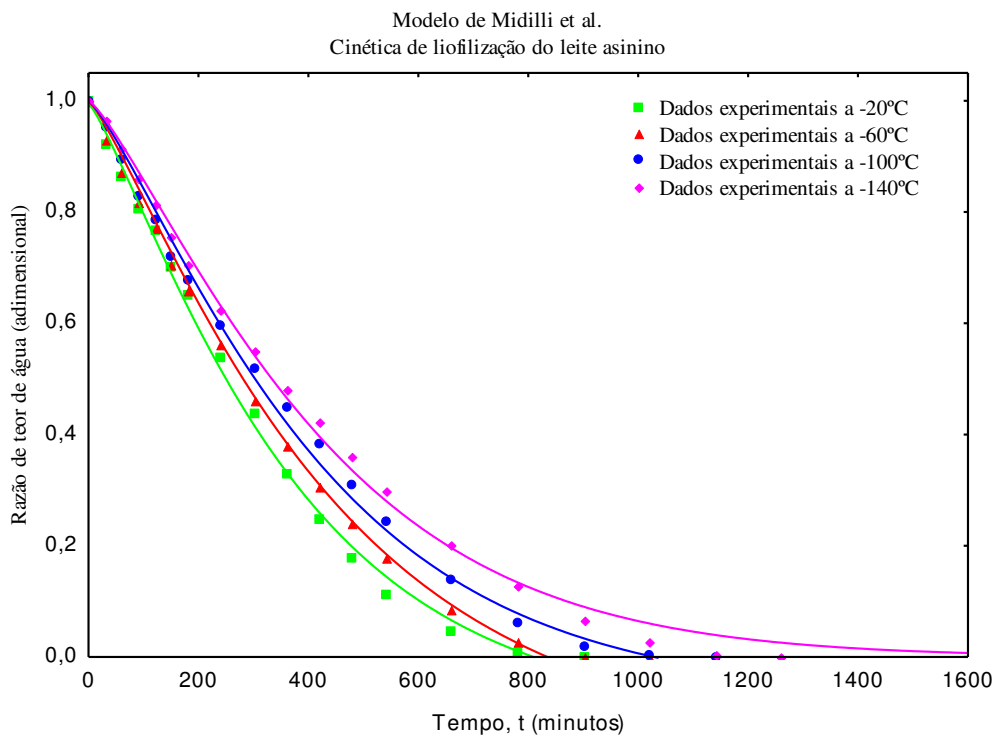


Figura 32: Dados experimentais e calculados da liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Midilli et al.

Nas Figuras 33 a 36 estão as curvas da cinética de liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C, com ajuste dos modelos matemáticos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Modelo de Midilli et al., respectivamente. Analisando-se estas figuras verifica-se que a secagem por sublimação se deu em maior remoção de água para a água de coco congelada a -20°C, seguida das temperaturas de -60°C e -100°C, conseqüentemente houve redução da taxa de sublimação do gelo contido na amostra na temperatura de congelamento de -140°C.

Segundo Oliveira (2016) a água sublimada que tende a sair do material na forma de vapor encontra maior resistência em migrar através dos poros de menor tamanho, resultando em diferentes pressões entre a camada de gelo e a superfície da amostra.

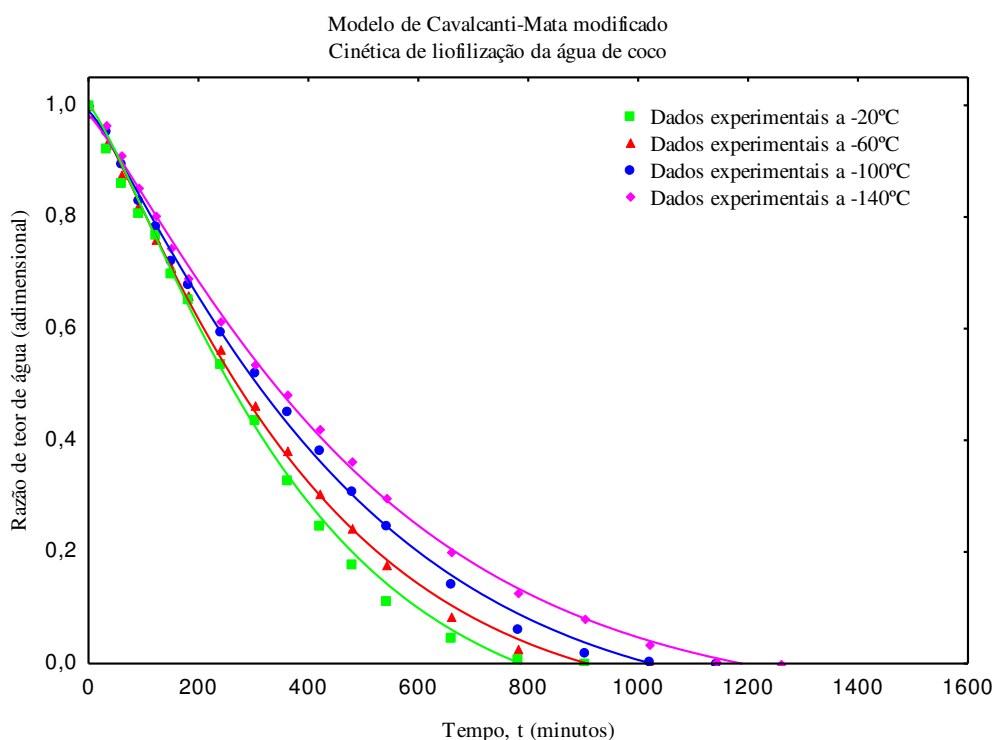


Figura 33: Dados experimentais e calculados da liofilização do leite asinino nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

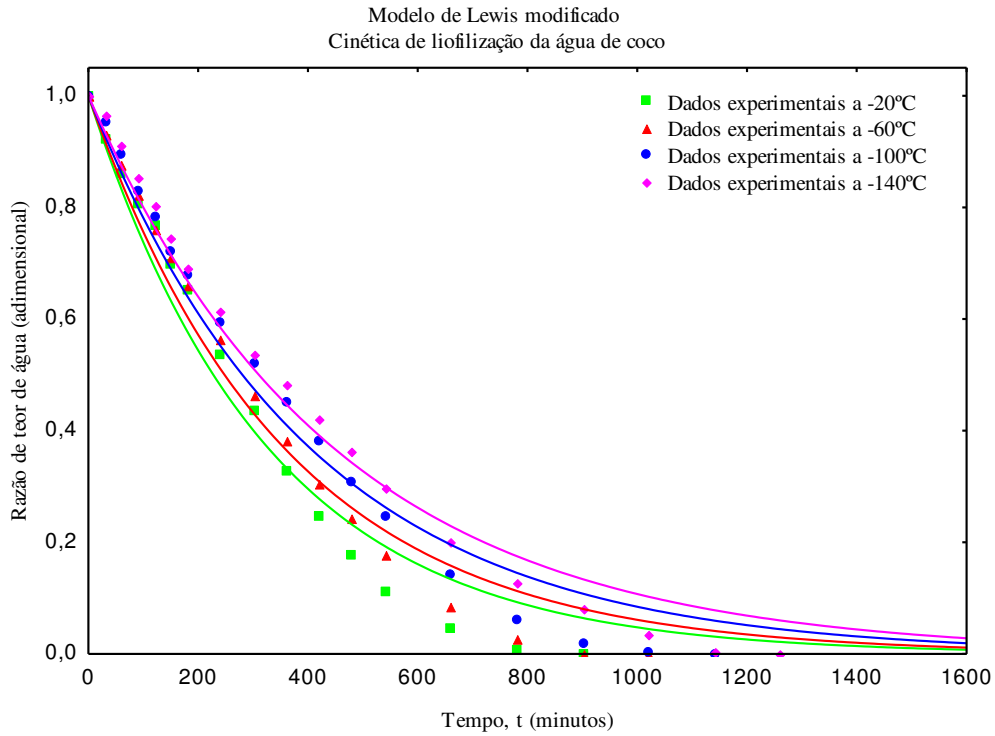


Figura 34: Dados experimentais e calculados da liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Lewis modificado.

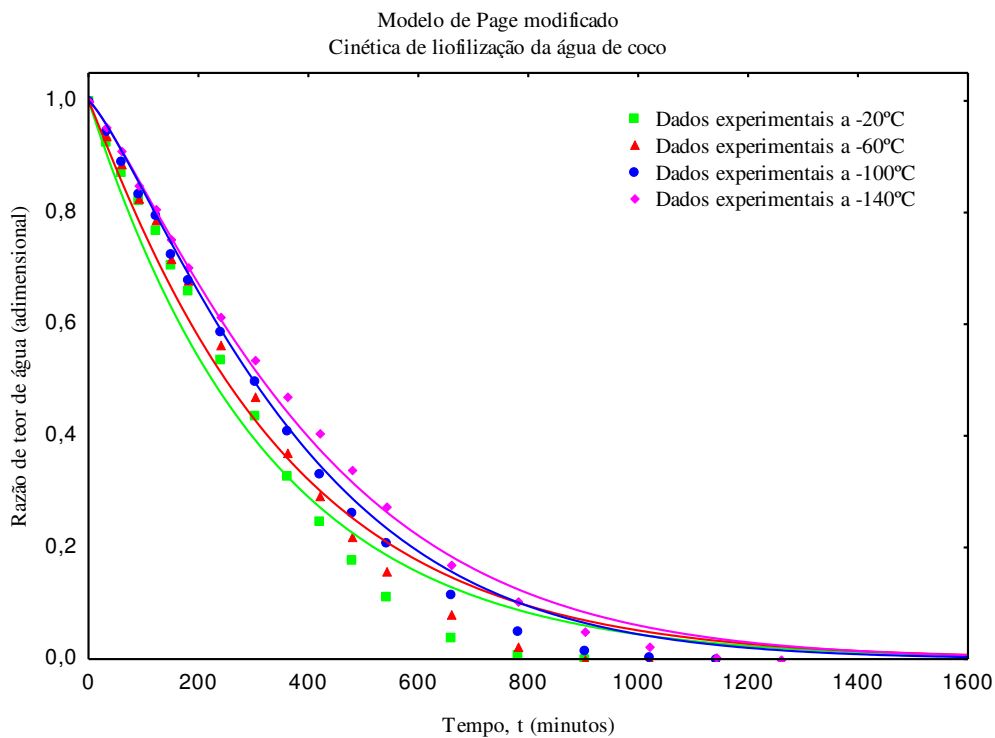


Figura 35: Dados experimentais e calculados da liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Page modificado.

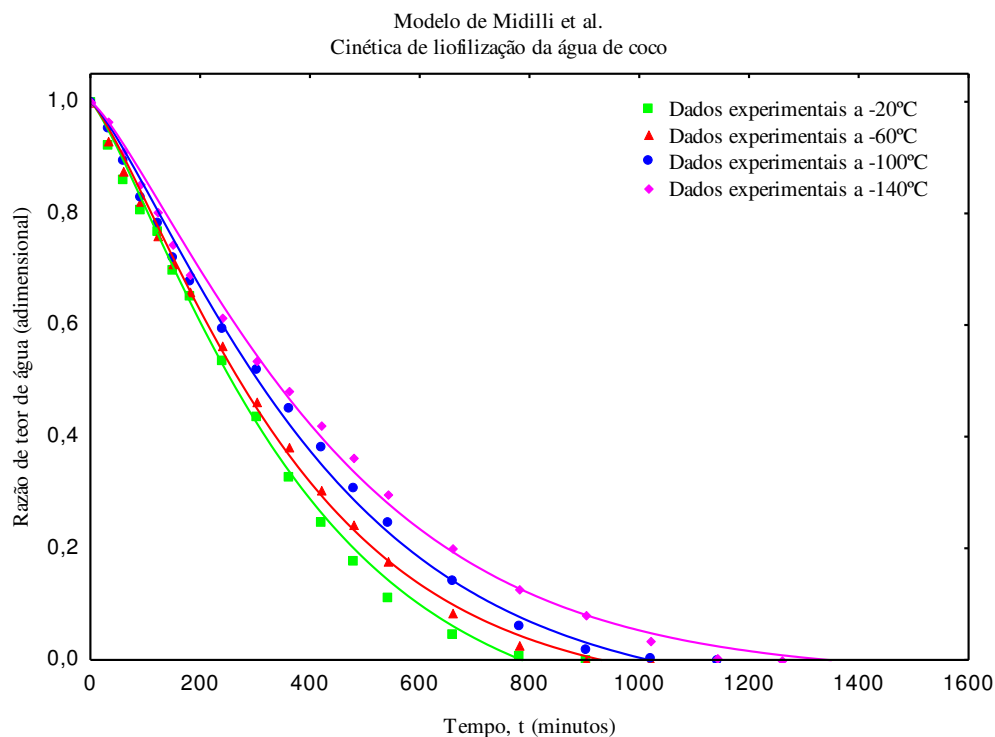


Figura 36: Dados experimentais e calculados da liofilização da água de coco nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Midilli et al.

Nas Figuras 37 a 40 encontram-se as curvas de secagem por liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e 140°C, representadas pelos modelos matemáticos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Modelo de Midilli et al., respectivamente.

As curvas de secagem da formulação 16% nos diferentes modelos matemáticos apresentaram comportamento parecidos com o leite asinino e água de coco, segundo Pardo & Niranjana (2006 apud Oliveira, 2016) o fluxo do vapor na sublimação decresce quando os tamanhos dos poros da amostra são menores, justificando este fato pelo balanço dinâmico que existe entre a transferência de calor e a massa durante a secagem, onde os poros de menor tamanho afetam a transferência de massa, mas não afetam as propriedades térmicas do material devido a quantidade de calor que entra na amostra ser a mesma. Portanto, constatou-se que a adição da água de coco no leite asinino não influenciou no tempo de secagem e isto ocorreu devido as amostras apresentarem o valor do teor de água inicial semelhantes pois, de acordo com Fioreze (2004), a quantidade do teor de água inicial do produto é o irá influenciar no tempo de secagem.

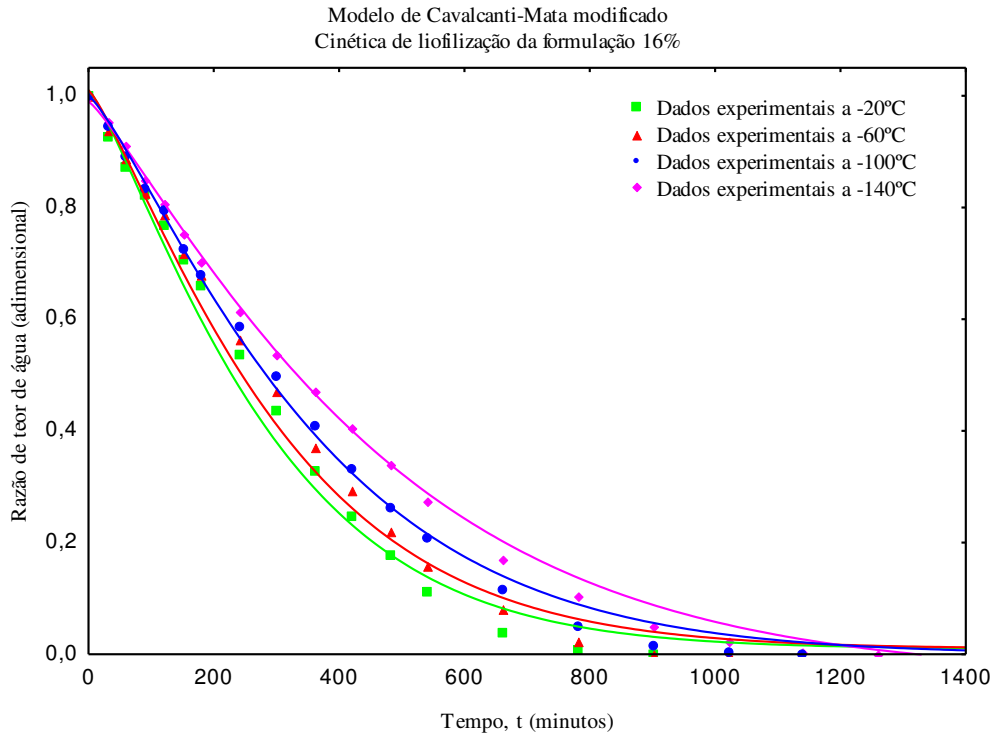


Figura 37: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

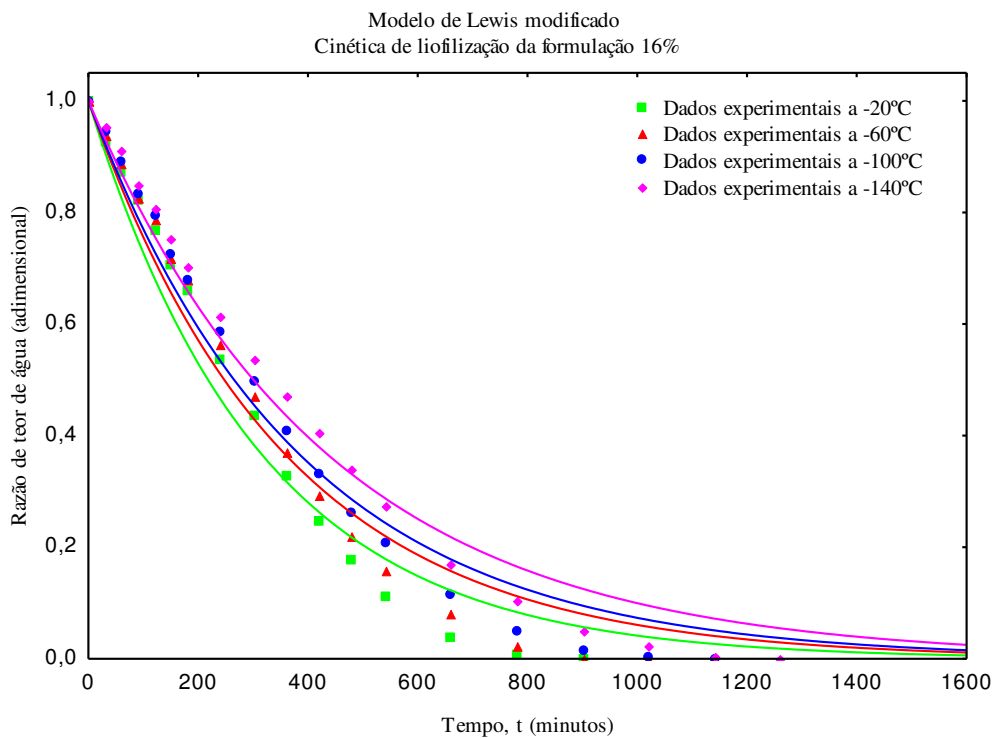


Figura 38: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Lewis modificado.

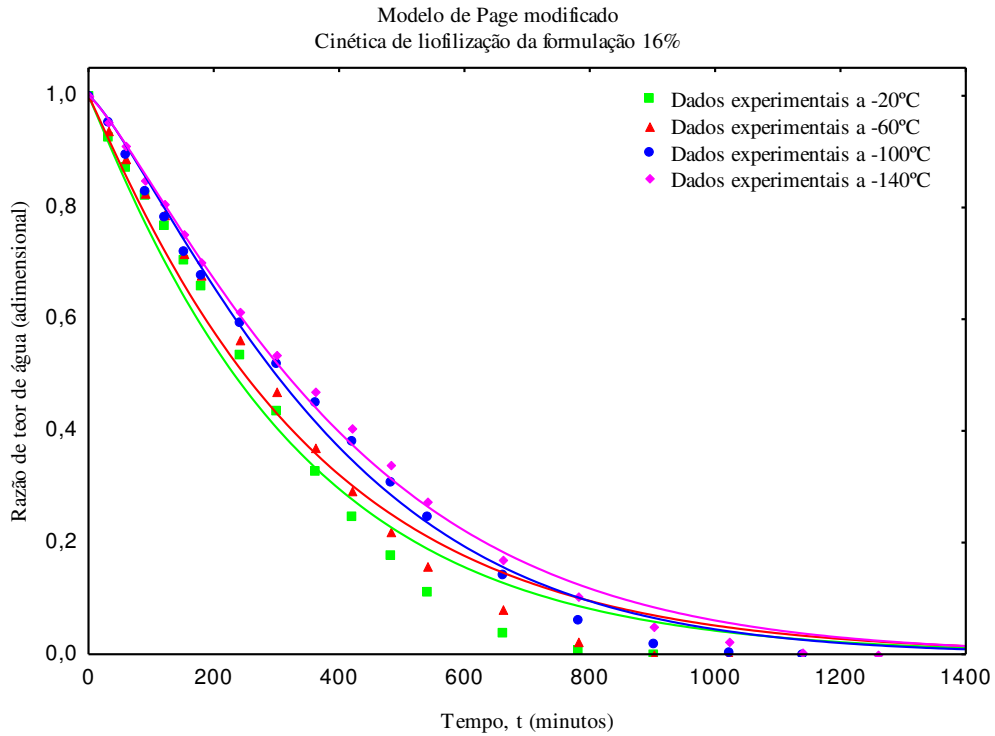


Figura 39: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Page modificado.

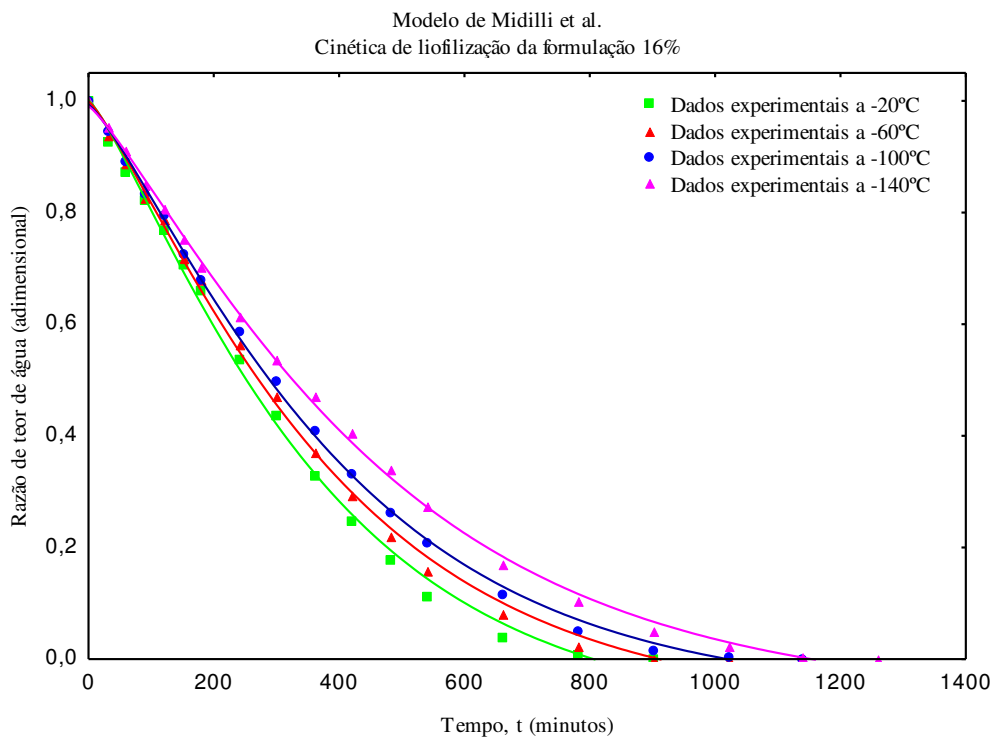


Figura 40: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 16% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Midilli et al.

Nas Figuras 41 e 44 estão as curvas da cinética por liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e -140°C, com ajuste dos modelos matemáticos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Modelo de Midilli et al., respectivamente. Nestas figuras observa-se também que durante o processo de liofilização ocorreu uma menor remoção do teor de água com a diminuição da temperatura de congelamento das amostras e que a quantidade de água de coco adicionada no leite asinino não apresentou influência significativa no tempo de secagem.

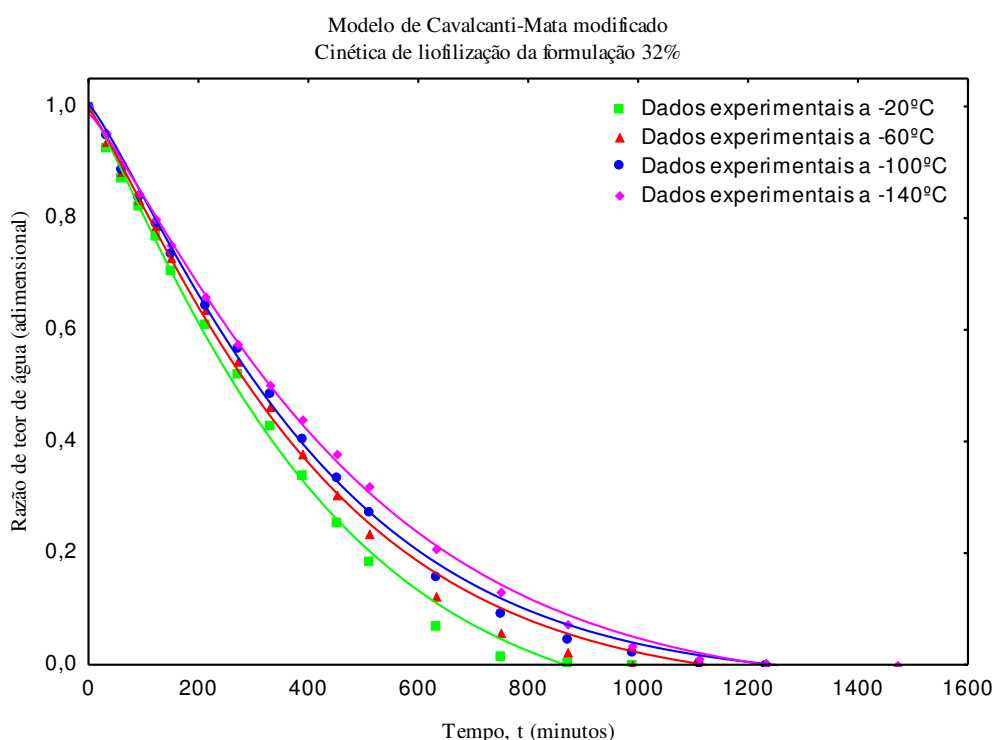


Figura 41: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

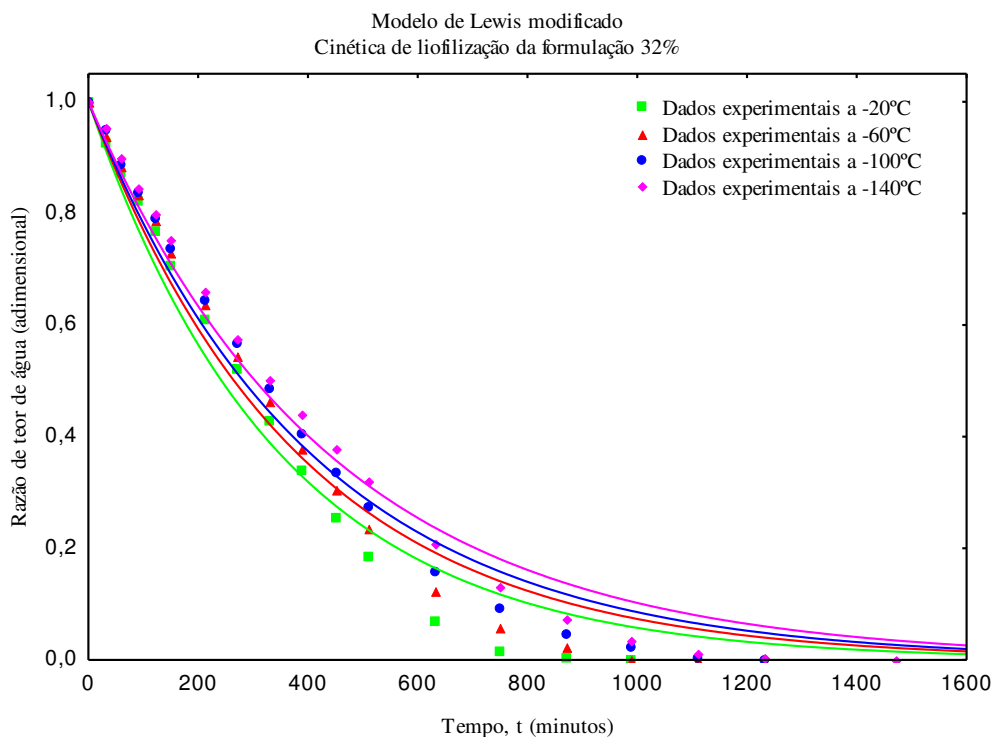


Figura 42: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Lewis modificado.

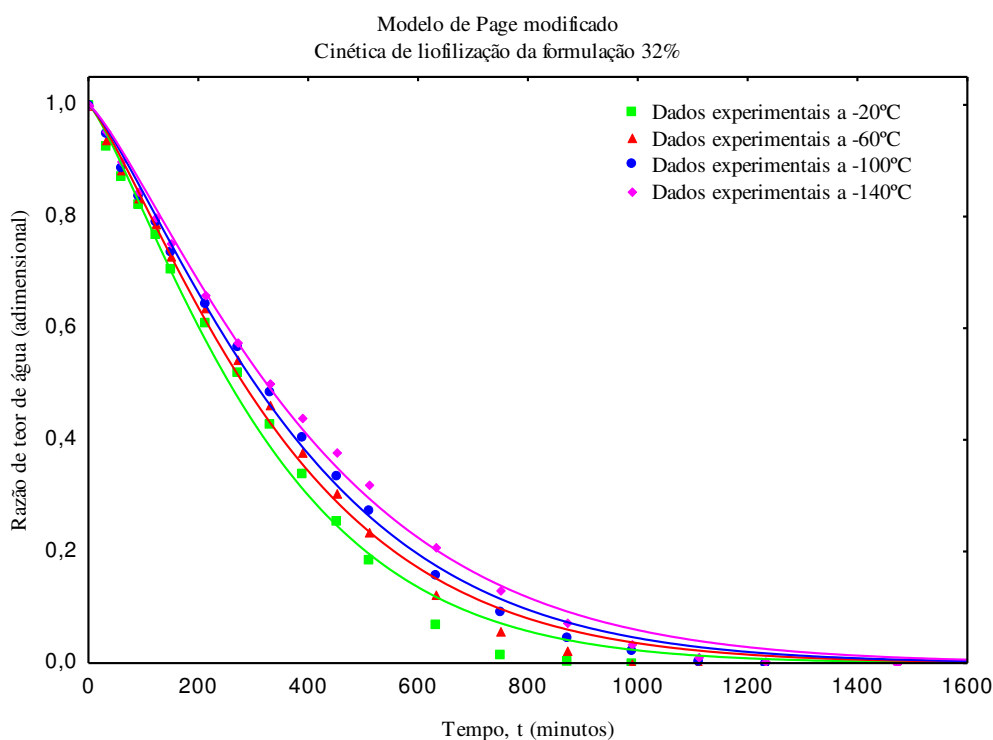


Figura 43: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Page modificado.

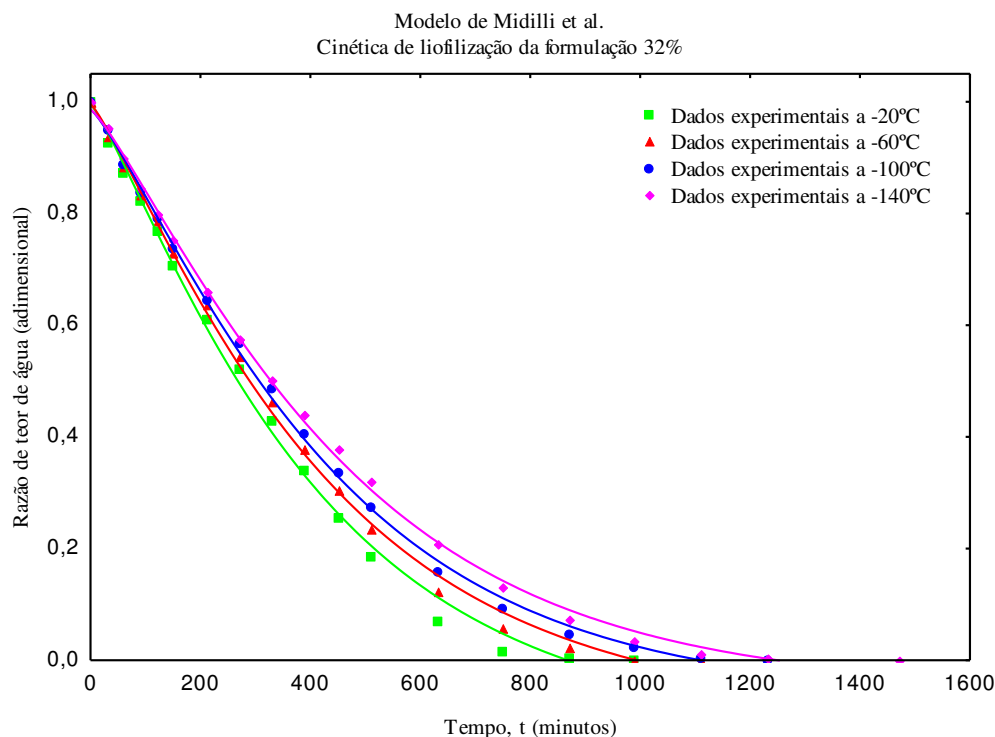


Figura 44: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 32% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Midilli et al.

Nas Figuras 45 e 48 apresenta-se as curvas da cinética de secagem da formulação 48% nas temperaturas de congelamento de -20, -60, -100 e 140°C, representadas pelos modelos matemáticos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Modelo de Midilli et al., respectivamente. Analisando as figuras da formulação 48%, nota-se que a temperatura de congelamento também apresentou influência sobre as curvas da secagem, evidenciando que quanto mais alta a temperatura de congelamento mais fácil torna-se a remoção de água da amostra. Ao comparar as formulações (16%, 32% e 48%) percebe-se que a quantidade de água de coco adicionada em diferentes percentuais no leite asinino, não influenciou no comportamento das curvas e tempo de liofilização, evidenciando que tal resultado pode ser atribuído devido à quantidade muito semelhante presente nas amostras do teor de água inicial e da água livre durante o processo de secagem.

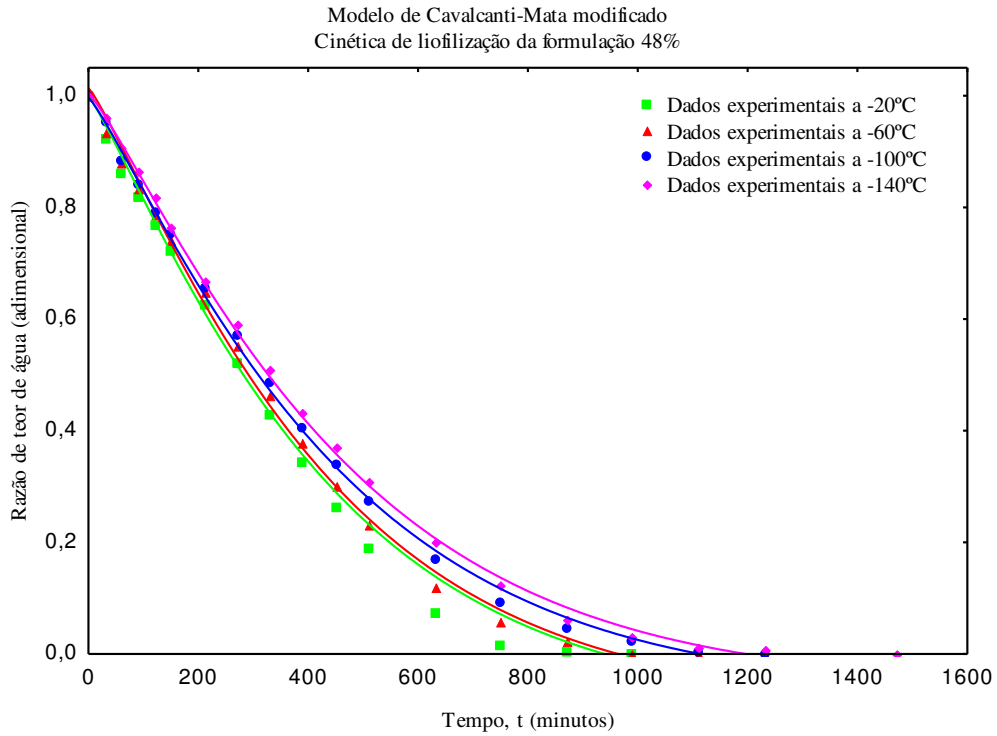


Figura 45: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Cavalcanti-Mata modificado.

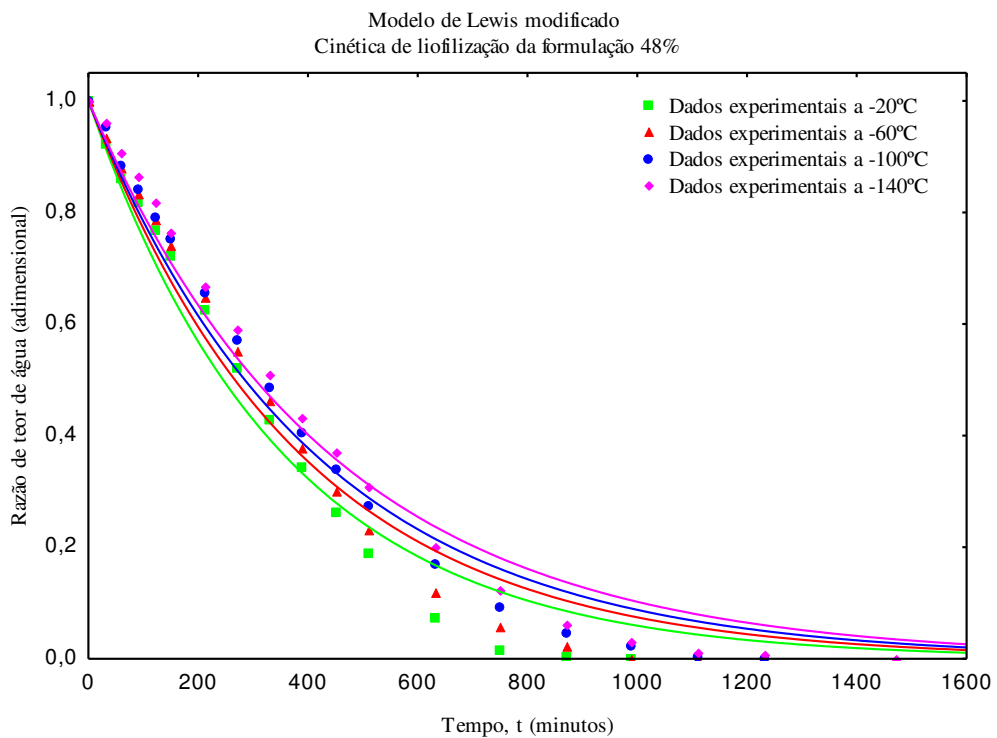


Figura 46: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Lewis modificado.

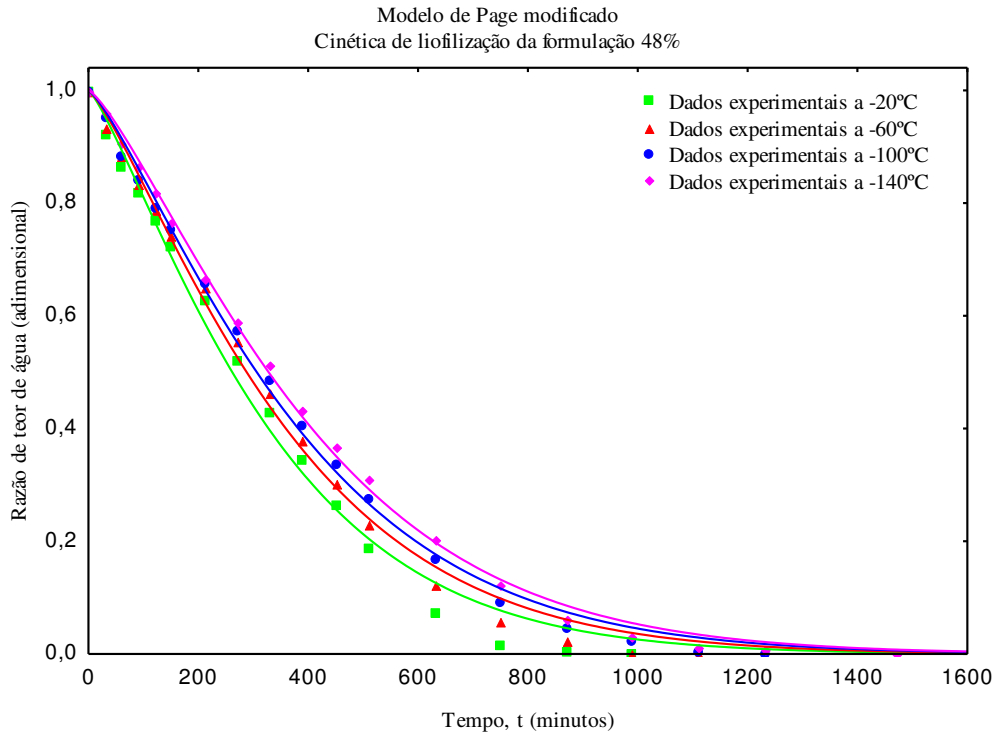


Figura 47: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Page modificado.

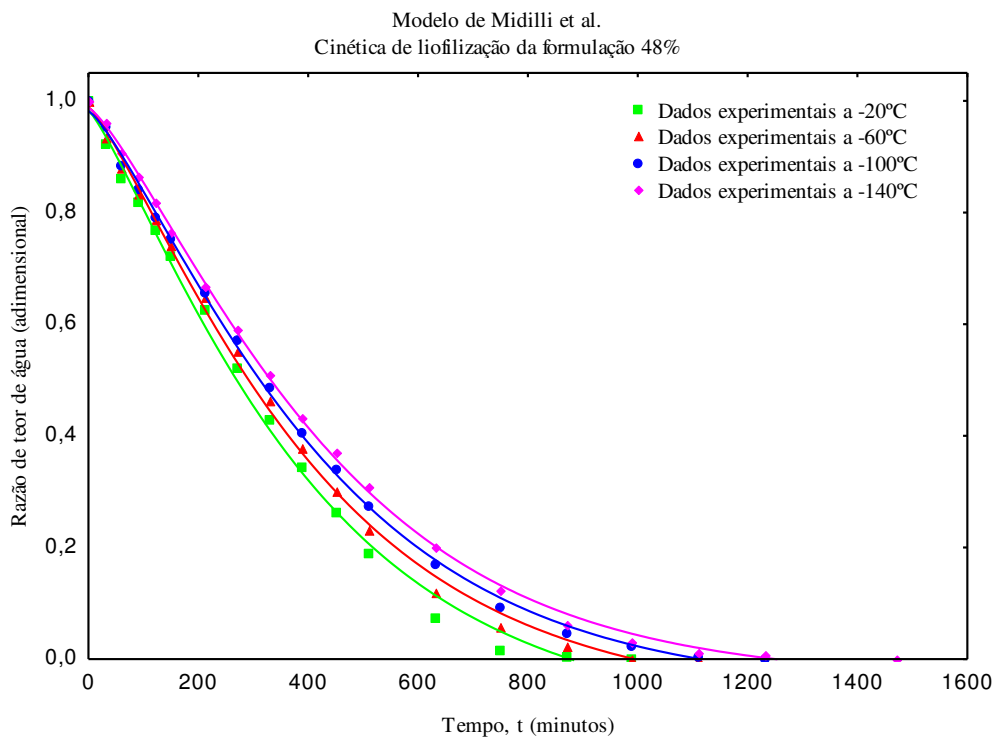


Figura 48: Dados experimentais e calculados da liofilização da formulação 48% nas temperaturas de congelamento -20 a -140°C, no Modelo de Midilli et al.

Nas Tabelas 17 a 21 encontram-se, respectivamente os parâmetros referentes a esses modelos semiteóricos, semiempíricos e empírico, bem como os valores estatísticos que são os coeficientes de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_a), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE) e o desvio quadrático médio (DQM) da cinética de liofilização do leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48%, nas temperaturas de congelamento de -20°C , -60°C , -100°C e -140°C .

Analisando a Tabela 17 da secagem de liofilização do leite asinino, nota-se que em todos os modelos semiteóricos e semiempíricos estudados a exemplo do que ocorre com o modelo Fick a difusividade de sublimação efetiva (D_s) decresce com a diminuição da temperatura de congelamento, fato este também observado para o modelo de Midilli et al. com a constante de sublimação (K_s). Na Tabela 17 temos ainda que, para as temperaturas de congelamento de -20 a -140°C os valores da difusividade de sublimação efetiva (D_s) variaram de $2,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Cavalcanti-Mata modificado, de $7,78 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $6,22 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Lewis modificado, de $1,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Page modificado e $0,00077$ a $0,00040 \text{ mm}^2/\text{min}$ para constante de sublimação no modelo de Midilli et al., evidenciando que quanto mais baixa a temperatura de congelamento mais difícil ocorreu a remoção de água do leite asinino durante o processo de liofilização. Analisando os modelos estudados, os coeficientes de determinação ajustados (R_a^2) ficaram acima de 97,11%; P abaixo de 3,39, SE e DQM abaixo de 0,050 e 0,010, respectivamente, demonstrando que os modelos tiveram ajustes satisfatórios aos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 17: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização do leite asinino nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Cavalcanti-Mata modificado											
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,1392	2,83	1,1358	-0,1409	0,5102	99,63	99,38	2,018	0,015	0,006	
-60 °C	1,0993	2,66	1,1326	-0,0963	0,0926	99,79	99,66	1,283	0,029	0,002	
-100 °C	1,3884	2,16	1,1595	-0,4059	0,9194	99,90	99,84	1,885	0,046	0,006	
-140 °C	0,9748	1,83	1,2013	0,0255	1,0564	99,70	99,55	1,205	0,037	0,001	
Lewis modificado											
Temperatura					D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C					7,78	97,30	97,11	3,388	0,050	0,010	
-60 °C					7,12	97,82	97,67	2,746	0,048	0,008	
-100 °C					6,69	98,28	98,17	2,282	0,045	0,008	
-140 °C					6,22	98,61	98,53	2,333	0,046	0,002	
Page modificado											
Temperatura			D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)			n	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C			1,83			1,2426	99,40	99,31	2,671	0,032	0,007
-60 °C			1,66			1,2455	99,59	99,53	2,839	0,010	0,008
-100 °C			1,50			1,2599	99,45	99,38	1,015	0,033	0,001
-140 °C			1,33			1,2601	99,75	99,72	1,400	0,037	0,005
Midilli et al.											
Temperatura	a ₁	ks	n	b			R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	0,995	0,00077	1,219	-0,000081			99,70	99,65	2,099	0,043	0,002
-60 °C	1,000	0,00065	1,220	-0,000108			99,54	99,47	1,144	0,033	0,004
-100 °C	1,000	0,00053	1,250	-0,000045			99,66	99,61	1,478	0,038	0,005
-140 °C	1,000	0,00040	1,270	-0,000042			99,40	99,32	2,671	0,032	0,007

Observando a Tabela 18 da secagem de liofilização da água de coco, nota-se que em todos os modelos estudados a difusividade de sublimação efetiva (D_s) diminuiu a medida que a temperatura de congelamento decresceu, comportamento este também obtido para o modelo de Midilli et al. com a constante de sublimação (K_s). Vê-se nesta Tabela que nas temperaturas de congelamento de -20 a -140°C os valores da difusividade de sublimação efetiva (D_s) variaram de $3,67 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Cavalcanti-Mata modificado, de $8,31 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $6,08 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Lewis modificado, de $3,00 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Page modificado e $0,00062$ a $0,00044 \text{ mm}^2/\text{min}$ para constante de sublimação no modelo de Midilli et al., portando a sublimação ocorreu de forma mais lenta nas temperaturas menores de congelamento. Verificando os modelos estudados, os coeficientes de determinação ajustados (R_a^2) ficaram acima de $96,93\%$; P abaixo de $3,67$, SE e DQM abaixo de $0,057$ e $0,011$, respectivamente, indicando que os modelos apresentaram um bom ajustes aos dados experimentais.

Tabela 18: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da água de coco nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Cavalcanti-Mata modificado										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	-0,8360	3,67	0,0001	1,944	0,6706	99,50	99,17	2,920	0,056	0,008
-60 °C	2,2786	3,17	0,9973	-1,302	0,7952	99,84	99,74	1,835	0,045	0,006
-100 °C	1,3035	2,83	1,1053	-0,314	0,7976	99,84	99,75	2,147	0,050	0,007
-140 °C	1,0605	1,83	1,1643	-0,078	0,3361	99,88	99,82	1,360	0,041	0,001
Lewis modificado										
Temperatura					D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C					8,31	97,14	96,93	3,648	0,053	0,011
-60 °C					7,61	97,92	97,78	3,280	0,053	0,010
-100 °C					6,70	98,02	97,90	2,778	0,050	0,010
-140 °C					6,08	98,62	98,54	2,586	0,049	0,002
Page modificado										
Temperatura				D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	n	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C				3,00	1,007962	99,28	99,17	3,142	0,052	0,010
-60 °C				2,67	1,048534	99,36	99,27	2,771	0,050	0,009
-100 °C				2,33	1,231668	99,49	99,42	2,085	0,044	0,007
-140 °C				1,67	1,214834	99,67	99,63	1,757	0,041	0,001
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	ks	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,0000	0,00062	1,2500	-0,000094	99,64	99,58	2,922	0,054	0,008	
-60 °C	1,0000	0,00057	1,2600	-0,000046	99,81	99,78	1,863	0,044	0,006	
-100 °C	1,0000	0,00049	1,2600	-0,000048	99,64	99,59	2,987	0,057	0,010	
-140 °C	1,0000	0,00044	1,2600	-0,000015	99,68	99,64	1,874	0,046	0,007	

Na Tabela 19 da secagem de liofilização da formulação 16%, verifica-se que a difusividade de sublimação efetiva (D_s) apresentou uma redução na taxa de sublimação com a diminuição da temperatura de congelamento, o mesmo ocorreu para o modelo de Midilli et al. com a constante de sublimação (K_s). Observa-se nesta Tabela que nas temperaturas de congelamento de -20 a -140°C os valores da difusividade de sublimação efetiva (D_s) variaram de $2,43 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,85 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Cavalcanti-Mata modificado, de $8,26 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $6,28 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Lewis modificado, de $6,42 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,73 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Page modificado e $0,00072$ a $0,00059 \text{ mm}^2/\text{min}$ para constante de sublimação no modelo de Midilli et al., sendo assim a remoção da água ocorreu de forma mais rápida na temperatura mais alta de congelamento (-20°C). De acordo com os modelos estudados, os coeficientes de determinação ajustados (R_a^2) ficaram acima de $95,61\%$; P abaixo de $3,93$, SE e DQM abaixo de $0,066$ e $0,012$, respectivamente, constatando-se que os modelos demonstraram um bom ajustes aos dados experimentais.

Tabela 19: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da formulação 16% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Cavalcanti-Mata modificado										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,0000	2,43	1,2299	0,010	0,0100	98,87	98,12	2,282	0,045	0,008
-60 °C	1,0000	2,37	1,2199	0,010	0,0100	99,00	98,40	2,343	0,051	0,008
-100 °C	1,0280	1,97	1,2101	-0,017	0,0001	99,74	99,60	1,215	0,034	0,001
-140 °C	1,0276	1,85	1,1811	-0,038	0,00001	99,75	99,62	1,150	0,033	0,004
Lewis modificado										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)				R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	8,26				96,83	96,60	3,728	0,059	0,011	
-60 °C	7,62				97,40	97,23	2,728	0,051	0,008	
-100 °C	7,11				97,97	97,84	2,978	0,054	0,002	
-140 °C	6,28				98,25	98,15	3,187	0,024	0,001	
Page modificado										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n		R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	6,42		1,042405		97,48	97,09	3,316	0,066	0,010	
-60 °C	5,78		1,048534		98,07	97,79	2,039	0,043	0,002	
-100 °C	5,37		1,007008		96,13	95,61	3,928	0,066	0,012	
-140 °C	1,73		1,214834		99,67	99,63	1,212	0,034	0,001	
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	ks	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,0014	0,00072	1,2319	-0,00008	99,70	99,65	2,922	0,054	0,008	
-60 °C	0,9992	0,00068	1,2253	-0,00006	99,82	99,79	2,594	0,052	0,007	
-100 °C	0,9933	0,00060	1,2352	-0,00004	99,90	99,89	1,384	0,038	0,005	
-140 °C	0,9905	0,00059	1,2122	-0,00004	99,90	99,89	1,345	0,036	0,001	

Analisando a Tabela 20 da secagem de liofilização da formulação 32%, nota-se que em todos os modelos estudados a difusividade de sublimação efetiva (D_s) decresceu a medida que a temperatura de congelamento diminuiu, o mesmo aconteceu para o modelo de Midilli et al. com a constante de sublimação (K_s). Verifica-se nesta Tabela que nas temperaturas de congelamento de -20 a -140°C os valores da difusividade de sublimação efetiva (D_s) variaram de $2,57 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,80 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Cavalcanti-Mata modificado, de $7,78 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $6,22 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Lewis modificado, de $1,82 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Page modificado e $0,00081$ a $0,00059 \text{ mm}^2/\text{min}$ para constante de sublimação no modelo de Midilli et al., portando a sublimação ocorreu de forma mais lenta nas temperaturas menores de congelamento. Para os modelos estudados, os coeficientes de determinação ajustados (R_a^2) ficaram acima de $97,11\%$; P abaixo de $3,806$, SE e DQM abaixo de $0,051$ e $0,011$, respectivamente, comprovando que os modelos obtiveram um ajustes satisfatório aos dados encontrados experimentalmente.

Tabela 20: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da formulação 32% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Cavalcanti-Mata modificado										
Temperatura	a₁	D_s (10⁻¹² m²s⁻¹)	n₁	a₂	n₂	R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,1048	2,57	1,1558	-0,106	0,0936	99,65	99,42	3,806	0,019	0,011
-60 °C	1,0409	2,31	1,1697	-0,045	0,0096	99,67	99,47	2,293	0,019	0,007
-100 °C	1,0324	1,92	1,1954	-0,029	0,0077	99,79	99,67	2,330	0,051	0,008
-140 °C	1,0393	1,80	1,1838	-0,051	0,0892	99,90	99,85	1,925	0,047	0,002
Lewis modificado										
Temperatura					D_s (10⁻¹² m² s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C					7,78	97,30	97,11	2,558	0,044	0,008
-60 °C					7,12	97,82	97,67	2,006	0,041	0,006
-100 °C					6,69	98,28	98,17	2,200	0,044	0,008
-140 °C					6,22	98,61	98,53	2,333	0,046	0,002
Page modificado										
Temperatura	D_s (10⁻¹² m² s⁻¹)		n			R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,82		1,249790			99,27	99,16	3,182	0,052	0,010
-60 °C	1,66		1,242516			99,55	99,49	2,281	0,019	0,007
-100 °C	1,50		1,257538			99,70	99,66	1,964	0,047	0,002
-140 °C	1,33		1,252483			99,73	99,70	1,737	0,041	0,001
Midilli et al.										
Temperatura	a₁	ks	n	b	R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	0,9958	0,00081	1,193715	-0,00008	99,63	99,57	2,839	0,010	0,008	
-60 °C	0,9959	0,00076	1,191946	-0,00005	99,80	99,77	1,646	0,041	0,005	
-100 °C	0,9864	0,00060	1,220994	-0,00003	99,88	99,86	1,484	0,039	0,005	
-140 °C	0,9864	0,00059	1,210930	-0,00002	99,93	99,90	1,086	0,016	0,004	

Verificando a Tabela 21 da secagem de liofilização da formulação 48%, observa-se que a difusividade de sublimação efetiva (D_s) em todos os modelos estudados, apresentou o mesmo comportamento que as outras formulações (16% e 32%) decrescendo em função da diminuição da temperatura de congelamento, fato este também observado para o modelo de Midilli et al. com a constante de sublimação (K_s). Oliveira (2016) também observou comportamento semelhante ao estudar o coeficiente de sublimação (difusividade de sublimação efetiva) na cinética de liofilização para polpa de maracujá do mato in natura (FC) em diferentes temperaturas de congelamento (-25, -60, 76 e -170 °C).

Verifica-se nesta Tabela que nas temperaturas de congelamento de -20 a -140°C os valores da difusividade de sublimação efetiva (D_s) variaram de $2,47 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Cavalcanti-Mata modificado, de $7,70 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $6,21 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Lewis modificado, de $1,88 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $1,03 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o modelo de Page modificado e 0,00066 a 0,00038 mm^2/min para constante de sublimação no modelo de Midilli et al., evidenciando que a redução da taxa de sublimação dá-se devido à formação dos cristais de gelo de menor tamanho. Observando os modelos estudados, os coeficientes de determinação ajustados (R_a^2) ficaram acima de 97,00%; P abaixo de 3,97, SE e DQM abaixo de 0,066 e 0,11, respectivamente, confirmando que todos os modelos tiveram bom ajuste aos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 21: Parâmetros estimados dos modelos de Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado, Page modificado e Midilli et al., da secagem de liofilização da formulação 48% nas temperaturas de -20°C, -60°C, -100°C e -140°C

Cavalcanti-Mata modificado										
Temperatura	a ₁	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	n ₁	a ₂	n ₂	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C	1,0939	2,474	1,1537	-0,096	0,0005	99,34	98,90	3,964	0,066	0,011
-60 °C	1,1022	2,332	1,1626	-0,088	0,0002	99,71	99,54	3,460	0,062	0,011
-100 °C	1,0626	2,232	1,1590	-0,066	0,0003	99,87	99,80	1,307	0,038	0,002
-140 °C	1,0591	1,982	1,1723	-0,055	0,0107	99,89	99,83	1,083	0,035	0,001
Lewis modificado										
Temperatura					D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM
-20 °C					7,706	97,20	97,00	3,361	0,050	0,010
-60 °C					7,092	97,60	97,44	2,099	0,042	0,007
-100 °C					6,634	98,16	98,04	1,823	0,040	0,006
-140 °C					6,216	98,23	98,12	3,760	0,025	0,001
Page modificado										
Temperatura	D _s (10 ⁻¹² m ² s ⁻¹)		n		R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	1,882		1,241277		99,16	99,03	2,982	0,054	0,002	
-60 °C	1,493		1,261305		99,51	99,44	3,272	0,54	0,010	
-100 °C	1,349		1,265550		99,72	99,68	2,307	0,046	0,008	
-140 °C	1,038		1,295794		99,82	99,80	2,101	0,010	0,006	
Midilli et al.										
Temperatura	a ₁	ks	n	b	R ² (%)	R ² _a (%)	P (%)	SE	DQM	
-20 °C	0,9823	0,00066	1,2264	-0,00007	99,62	99,56	2,225	0,047	0,006	
-60 °C	0,9892	0,00057	1,2405	-0,00005	99,79	99,76	1,747	0,042	0,005	
-100 °C	0,9818	0,00045	1,2675	-0,00003	99,90	99,89	1,264	0,036	0,004	
-140 °C	0,9875	0,00038	1,2847	-0,00002	99,92	99,91	1,233	0,036	0,004	

Para determinar qual dos modelos estudados apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais do leite asinino, água de coco e as formulações (16%, 32%, 48%), é necessário analisar o R_a^2 com os outros parâmetros estatísticos. Segundo Mohapatra & Rao (2005), a magnitude desse erro relativo (P) deve ser inferior a 10%, sinalizando que esta equação descreve melhor o processo de secagem do que outra. Já o uso do erro médio estimado (SE) é interessante por medir o erro cometido pelo modelo na mesma unidade física da variável estimada (BOTELHO et al., 2018). Nestes casos os dados de DQM também podem ser considerados como critérios complementares de avaliação (Martins et al., 2014).

Fazendo-se uma análise completa para todos os modelos matemáticos, nota-se que o modelo de Cavalcanti-Mata modificado foi o que apresentou melhor ajuste para a cinética de secagem do leite asinino e água de coco, entretanto para os dados experimentais das formulações (16%, 32% e 48%), o modelo que demonstrou o ajuste mais satisfatório foi Midilli. Ferreira (2011) estudando os modelos matemáticos na cinética de liofilização no desenvolvimento da umbuzada em pó, também percebeu que o modelo de Cavalcanti-Mata obteve os melhores ajustes e Oliveira (2016) analisando a modelagem matemática da cinética de liofilização da polpa de maracujá do mato com 5% de maltodextrina, descreveu que os modelos que melhor se ajustaram aos seus dados experimentais foram os de Cavalcanti-Mata e de Midilli.

De acordo com Celma et al., (2009), os resultados da difusividade efetiva e demais informações obtidas pela modelagem matemática das curvas de secagem, são dados essenciais para o desenvolvimento, construção e aprimoramento de equipamentos de secagem. Considera-se ainda, que a difusividade efetiva é um importante valor no fenômeno de transporte, sendo muito útil na análise dos processos de processamento dos produtos, como a secagem.

A conformidade do coeficiente de difusividade de sublimação efetiva (D_s) do leite de asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48% em função da temperatura de congelamento podem ser corretamente representadas pela expressão de Arrhenius. Sendo assim, através da referida expressão foram plotados os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes da difusividade efetiva [$\ln(D_s)$] em função do inverso da temperatura absoluta, obtendo-se, em sequência, o coeficiente angular de cada reta que corresponde à relação E/R , para cada faixa de temperatura segundo ilustrado nas Figuras 49 a 53. Portanto, ao multiplicar-se o valor do coeficiente angular da reta por 8,314 adquire-se o valor da energia de ativação para cada faixa de temperatura.

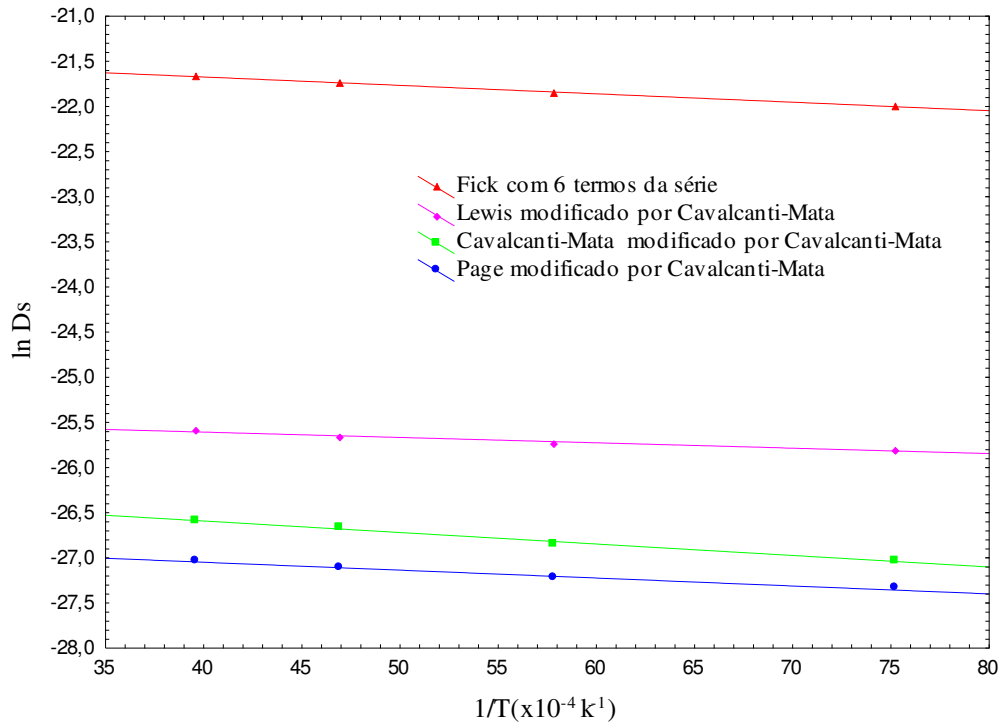


Figura 49: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva do leite asinino em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.

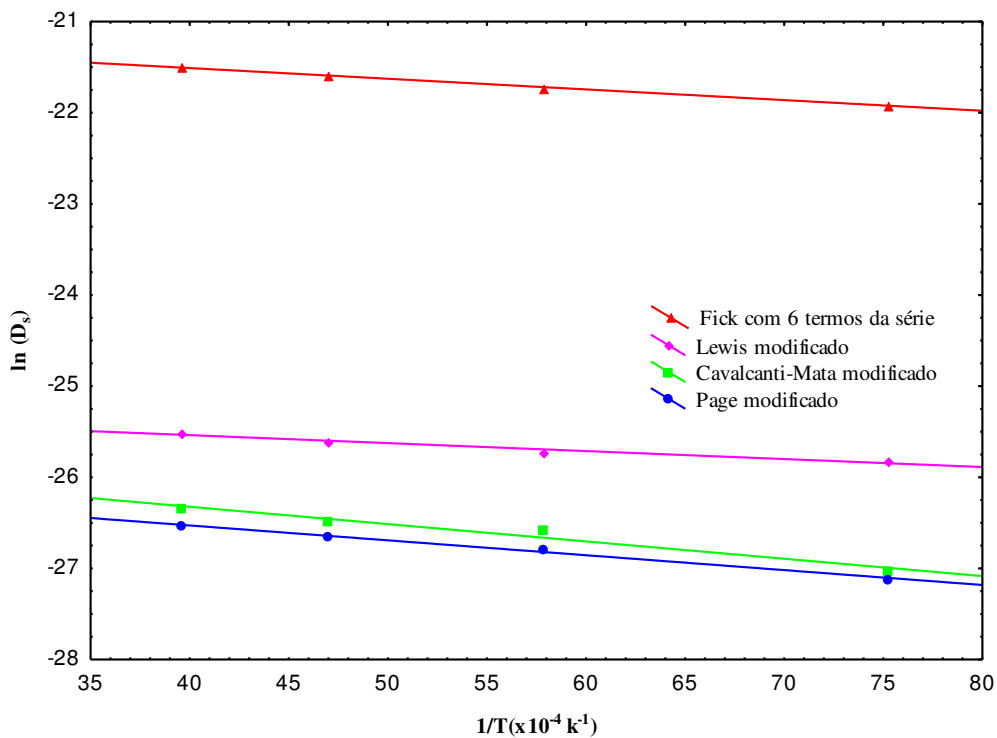


Figura 50: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da água de coco em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.

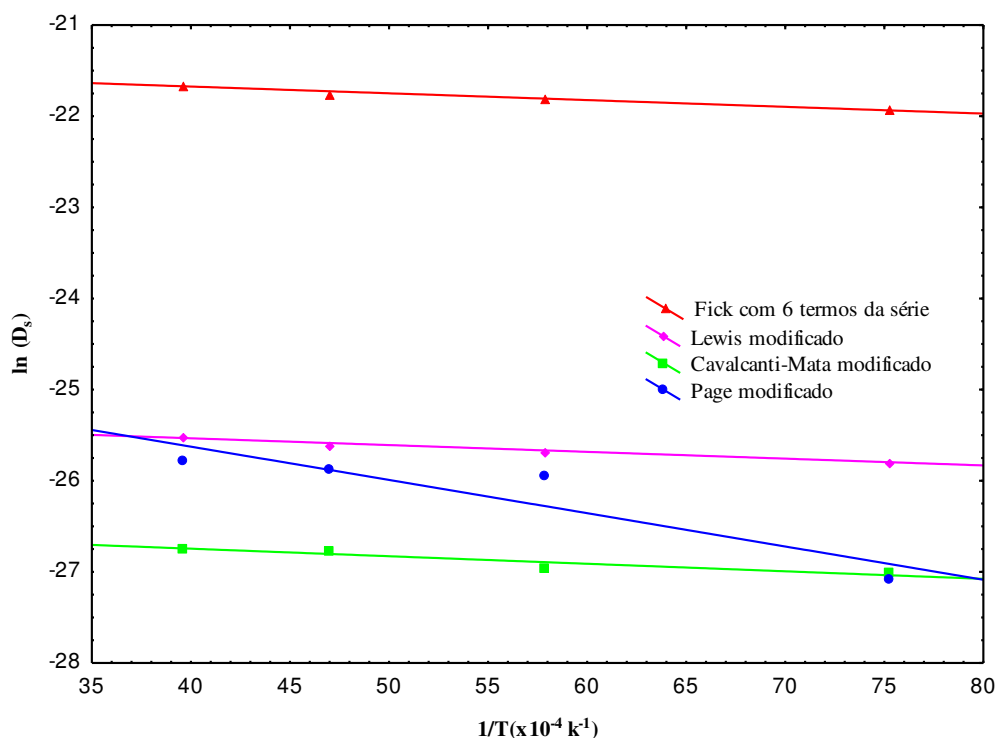


Figura 51: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação 16% em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.

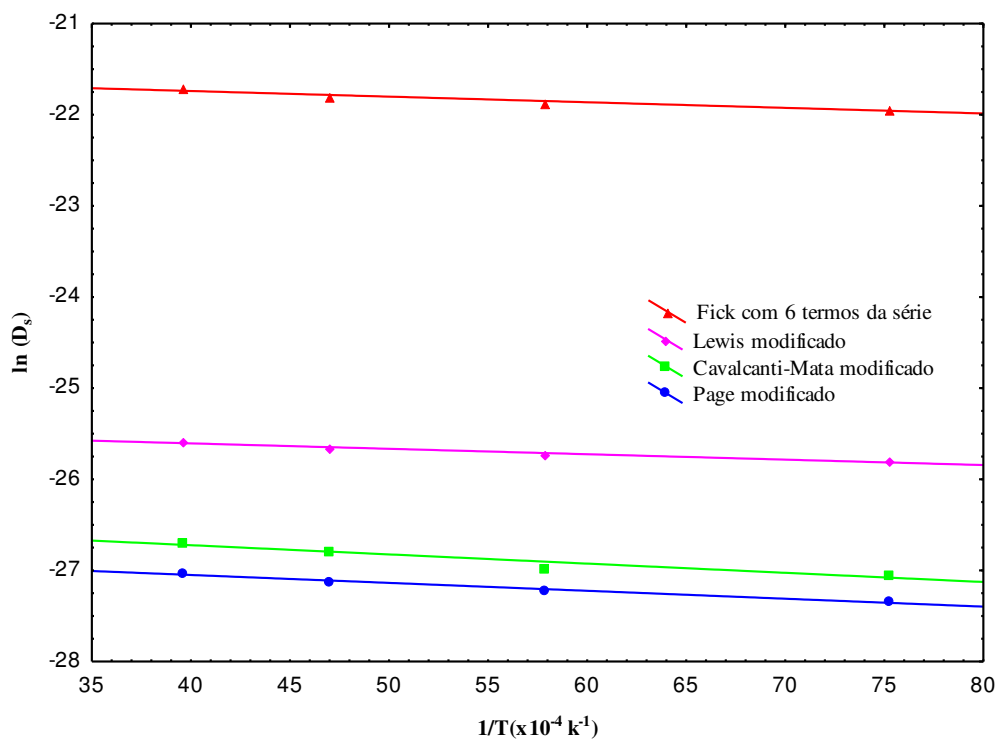


Figura 52: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação 32% em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.

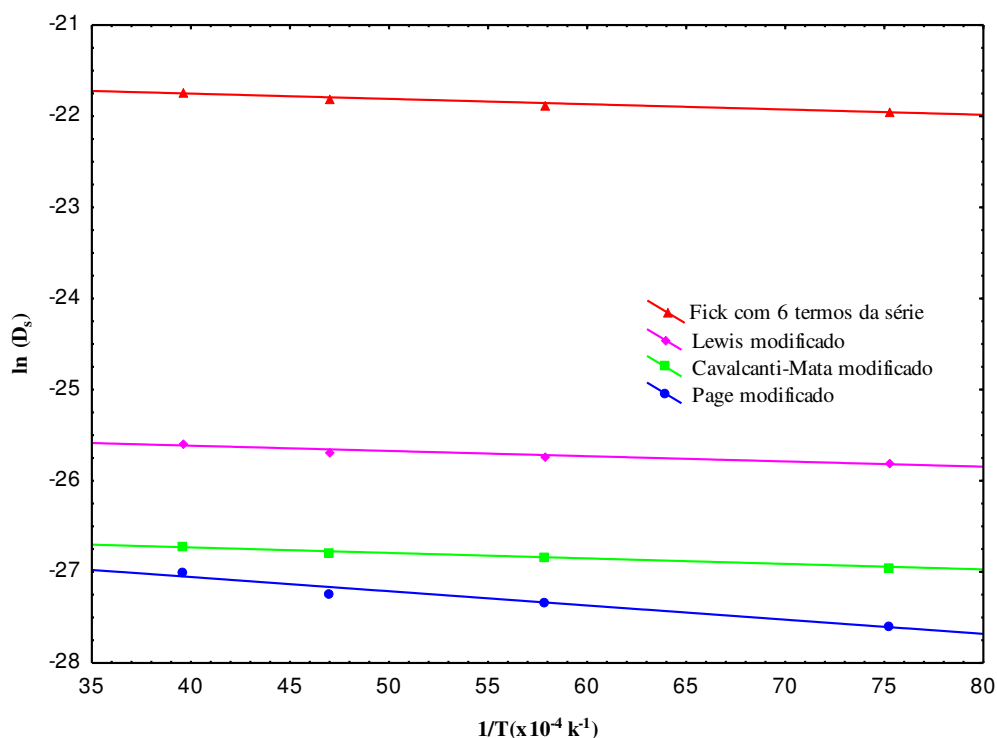


Figura 53: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva da formulação 48% em função da temperatura de congelamento estimada pelos modelos de Fick, Lewis modificado, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.

Na Tabela 22 verifica-se, que para a energia de ativação encontraram-se valores de variando de 0,509 a 1,074 kJ mol⁻¹ para o leite asinino, 0,751 a 1,506 kJ mol⁻¹ para água de coco, 0,625 a 2,110 kJ mol⁻¹ para formulação 16%, 0,509 a 0,898 kJ mol⁻¹ para formulação 32% e 0,494 a 1,363 kJ mol⁻¹ para formulação 48%.

Tabela 22: Valores da energia de ativação para o leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48% em diferentes modelos matemáticos nas temperaturas de congelamento de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C

	Modelos	Energia de ativação (kJ mol⁻¹)
Leite asinino	Fick	0,795
	Cavalcanti-Mata	1,074
	Lewis	0,509
	Page	0,748
Água de coco	Fick	0,987
	Cavalcanti-Mata	0,751
	Lewis	1,318
	Page	1,506
Formulação 16%	Fick	0,628
	Cavalcanti-Mata	0,625
	Lewis	2,110
	Page	0,704
Formulação 32%	Fick	0,525
	Cavalcanti-Mata	0,509
	Lewis	0,740
	Page	0,898
Formulação 48%	Fick	0,498
	Cavalcanti-Mata	0,494
	Lewis	1,363
	Page	0,500

Analisando a Tabela 22, nota-se que a energia de ativação decorrente do processo de secagem por liofilização do presente trabalho é inferior ao obtidos por outros autores, contudo na mesma ordem de grandeza como é o caso da energia de ativação obtida de 2,12 kJ mol⁻¹ por Oliveira et al. (2015) na secagem de morango. Este resultado indica que a secagem por liofilização ocorreu com maior facilidade que a secagem de morangos, apresentado uma coerência entre as diferentes estruturas (líquido, semissólido) e temperaturas e processos. De acordo com Corrêa et al. (2017) quanto menor a energia de ativação, mais facilmente ocorre um processo específico, ou seja, menor a energia

necessária para o processamento físico. A energia de ativação que é a medida da energia necessária para iniciar a difusão de água no interior do alimento, indica a sensibilidade do coeficiente de difusão efetivo à temperatura de secagem, sendo um apontador útil na avaliação do consumo total de energia no processo de secagem (OLANIPEKUN et al., 2015).

Com as informações da energia de ativação, foram determinadas as propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, relativas aos processos de secagem por liofilização do leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48% para os modelos estudados à diferentes temperaturas de congelamento (-20,-60,-100 e -140 °C), nas Tabelas 23 a 27.

Tabela 23: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização do leite de asinino congelado as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C

Modelos	T °C	(ΔH) J mol⁻¹	(ΔS) J mol⁻¹ K⁻¹	(ΔG) J mol⁻¹
Fick	-20	-1308,84	-229,09	56650,19
	-60	-976,28	-227,66	47514,50
	-100	-643,72	-225,93	38441,64
	-140	-311,16	-223,74	29446,37
Cavalcanti-Mata	-20	-1029,41	-230,58	57306,99
	-60	-696,85	-229,15	48111,64
	-100	-364,29	-227,42	38979,11
	-140	-301,73	-225,23	29924,18
Lewis	-20	-1594,81	-224,65	55241,87
	-60	-1262,25	-223,22	46283,63
	-100	-929,69	-221,490	37388,21
	-140	-597,13	-219,30	28570,39
Page	-20	-1354,90	-235,67	58270,18
	-60	-1022,34	-234,24	48871,09
	-100	-689,78	-232,51	39534,82
	-140	-357,22	-230,33	30276,14

Tabela 24: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da água de coco congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1116,53	-226,97	56306,38
	-60	-783,97	-225,54	47255,45
	-100	-451,41	-223,81	38267,35
	-140	-118,85	-221,62	29356,85
Cavalcanti-Mata	-20	-1351,93	-223,09	55091,18
	-60	-1019,37	-221,66	46195,16
	-100	-686,81	-219,93	37361,97
	-140	-354,25	-217,75	28606,37
Lewis	-20	-785,39	-229,15	57189,46
	-60	-452,83	-227,72	48051,27
	-100	-120,27	-225,99	38975,91
	-140	212,29	-223,80	29978,14
Page	-20	-597,26	-226,73	56764,80
	-60	-264,70	-225,30	47723,50
	-100	67,86	-223,57	38745,02
	-140	400,42	-221,38	29844,13

Tabela 25: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da formulação 16% congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1475,16	-229,79	56660,81
	-60	-1142,60	-228,35	47497,15
	-100	-810,04	-226,63	38396,31
	-140	-477,48	-224,44	29373,07
Cavalcanti-Mata	-20	-1477,86	-223,59	55091,86
	-60	-1145,30	-222,16	46175,83
	-100	-812,74	-220,43	37322,62
	-140	-480,18	-218,25	28547,00
Lewis	-20	67,57	-218,95	55463,43
	-60	400,13	-217,52	46732,99
	-100	732,69	-215,79	38065,37
	-140	1065,25	-213,61	29475,34
Page	-20	-1399,08	-233,34	57635,16
	-60	-1066,52	-231,91	48329,48
	-100	-733,96	-230,18	39086,63
	-140	-401,40	-227,99	29921,36

Tabela 26: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da formulação 32% congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1578,28	-230,72	56795,33
	-60	-1245,72	-229,29	47594,09
	-100	-913,16	-227,56	38455,69
	-140	-580,60	-225,38	29394,87
Cavalcanti-Mata	-20	-1594,81	-224,65	55241,87
	-60	-1262,25	-223,22	46283,63
	-100	-929,69	-221,49	37388,21
	-140	-597,13	-219,30	28570,39
Lewis	-20	-1363,35	-235,72	58275,31
	-60	-1030,79	-234,29	48874,07
	-100	-698,23	-232,56	39535,65
	-140	-365,67	-230,38	30274,82
Page	-20	-1209,66	-232,34	57573,08
	-60	-877,10	-230,91	48307,16
	-100	-544,54	-229,18	39104,07
	-140	-211,98	-226,99	29978,57

Tabela 27: Propriedades termodinâmicas para diferentes modelos matemáticos de secagem por liofilização da formulação 48% congelada as temperaturas de -20 °C, -60 °C, -100 °C e -140 °C

Modelos	T °C	(ΔH) J mol ⁻¹	(ΔS) J mol ⁻¹ K ⁻¹	(ΔG) J mol ⁻¹
Fick	-20	-1605,22	-230,93	56820,96
	-60	-1272,66	-229,50	47611,41
	-100	-940,10	-227,77	38464,69
	-140	-607,54	-225,59	29395,57
Cavalcanti-Mata	-20	-1609,37	-224,78	55260,93
	-60	-1276,81	-223,35	46297,37
	-100	-944,25	-221,62	37396,64
	-140	-611,69	-219,44	28573,50
Lewis	-20	-739,96	-233,22	58265,69
	-60	-407,40	-231,79	48964,53
	-100	-74,84	-230,06	39726,19
	-140	-257,72	-227,88	30565,45
Page	-20	-1603,36	-234,06	57614,74
	-60	-1270,80	-232,63	48279,99
	-100	-938,24	-230,90	39008,06
	-140	-605,68	-228,72	29813,73

Analisando todos os modelos nas Tabelas 23 a 27, observa-se que a entalpia apresentou valores negativos na maioria dos modelos e aumentou com a diminuição da temperatura de congelamento. De acordo com Oliveira et al. (2015) os valores negativos de variação de entalpia representam uma transformação exotérmica, ou seja, processo com liberação de calor. Portanto, menores valores de variação de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem (OLIVEIRA et al., 2010), desta forma, este estudo mostrou-se como esperado, pois apresentou menores valores de entalpia em temperaturas de secagem mais elevadas (-20°C), indicando que menos energia é necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem.

Observando o comportamento da entropia nos modelos, analisa-se que essa propriedade termodinâmica teve um desempenho similar à entalpia na qual os valores foram negativos e cresceram enquanto a temperatura de congelamento diminuía. Segundo Corrêa et al. (2017) a Entropia é uma quantidade termodinâmica associada ao grau de desordem, pois é uma função de estado em que os valores aumentam durante um processo natural em um sistema isolado. Sendo assim, a temperatura de congelamento de -20°C com formação de cristais de gelo maiores, pois se trata de um congelamento lento, foi a que demonstrou o menor grau de desordem para a secagem de liofilização do leite de asinino.

Com relação a energia livre de Gibbs nas Tabelas 23 a 27, nota-se que ocorreu uma redução com a temperatura de congelamento, apresentando valores positivos para toda faixa de temperatura estudada, indicando que a secagem nas condições atuais do estudo não foram espontâneas. O valor positivo da energia livre de Gibbs é característico de uma reação endergônica, em que requer uma adição de energia proveniente do meio em que o produto está envolvido para que ocorra a reação (ARAÚJO et al., 2017).

4.3 Caracterização física dos pós do leite asinino com água de coco

Na Tabela 28 têm-se os valores médios dos parâmetros físicos dos pós do leite asinino, água de coco, formulação 16%, formulação 32% e formulação 48%, nas temperaturas de congelamento de -20°C, -60°C, -100°C e - 140°C.

Tabela 28: Valores médios dos parâmetros físicos dos pós

Parâmetros	Temp. (°C)	Amostras				
		Leite Asinino	Água de coco	F16%	F32%	F48%
Teor de água (% b.u.)	-20	7,8205 ^{bB}	8,1153 ^{cA}	7,8891 ^{bB}	7,9381 ^{bB}	7,9627 ^{cB}
	-60	8,7313 ^{aC}	8,8621 ^{bA}	8,7549 ^{aA}	8,8085 ^{aA}	8,8375 ^{bA}
	-100	8,8421 ^{aA}	8,9774 ^{bA}	8,8610 ^{aA}	8,9067 ^{aA}	8,9482 ^{bA}
	-140	8,9348 ^{aC}	9,5362 ^{aA}	8,9651 ^{aB}	8,9925 ^{aB}	9,2663 ^{aB}
Solubilidade (g/s)	-20	0,5941 ^{aA}	0,4918 ^{aC}	0,5805 ^{aB}	0,5692 ^{aB}	0,5481 ^{aB}
	-60	0,5936 ^{aA}	0,4943 ^{aC}	0,5798 ^{aB}	0,5693 ^{aB}	0,5506 ^{aB}
	-100	0,5939 ^{aA}	0,4953 ^{aC}	0,5831 ^{aB}	0,5690 ^{aB}	0,5480 ^{aB}
	-140	0,5876 ^{aA}	0,4787 ^{aC}	0,5621 ^{aB}	0,5418 ^{aB}	0,5212 ^{bB}
Molhabilidade (g/s)	-20	0,0390 ^{cC}	0,0471 ^{cA}	0,0411 ^{cB}	0,0439 ^{cB}	0,0448 ^{cB}
	-60	0,0440 ^{cC}	0,0499 ^{cA}	0,0451 ^{cB}	0,0468 ^{cB}	0,0484 ^{cB}
	-100	0,0639 ^{bC}	0,0702 ^{bA}	0,0657 ^{bB}	0,0669 ^{bB}	0,0688 ^{bB}
	-140	0,0702 ^{aA}	0,0804 ^{aA}	0,0721 ^{aA}	0,0739 ^{aA}	0,0771 ^{aA}
Densidade aparente (g/cm ³)	-20	0,4798 ^{bC}	0,5581 ^{bA}	0,4981 ^{bB}	0,5156 ^{bB}	0,5398 ^{aB}
	-60	0,4534 ^{cB}	0,5491 ^{bA}	0,4721 ^{cB}	0,4963 ^{cB}	0,5176 ^{bB}
	-100	0,5120 ^{aB}	0,5685 ^{aA}	0,5208 ^{aB}	0,5321 ^{aB}	0,5441 ^{aB}
	-140	0,5031 ^{aB}	0,5592 ^{aA}	0,5154 ^{aB}	0,5276 ^{aB}	0,5387 ^{aB}
Densidade compactada (g/cm ³)	-20	0,7848 ^{aA}	0,7935 ^{aA}	0,7868 ^{aA}	0,7879 ^{aA}	0,7904 ^{aA}
	-60	0,7754 ^{aA}	0,7892 ^{aA}	0,7786 ^{aA}	0,7814 ^{aC}	0,7834 ^{aA}
	-100	0,7635 ^{bA}	0,7789 ^{aA}	0,7671 ^{aA}	0,7708 ^{aA}	0,7734 ^{aA}
	-140	0,7482 ^{cA}	0,7676 ^{aA}	0,7535 ^{aA}	0,7572 ^{bA}	0,7601 ^{aA}
Higroscopicidade (g.100g ⁻¹)	-20	1,8940 ^{aA}	1,8851 ^{aA}	1,8921 ^{aA}	1,8902 ^{aA}	1,8913 ^{aA}
	-60	1,8845 ^{aA}	1,8702 ^{aA}	1,8817 ^{aA}	1,8804 ^{aA}	1,8781 ^{aA}
	-100	1,8722 ^{aA}	1,8688 ^{aA}	1,8712 ^{aA}	1,8696 ^{aA}	1,8690 ^{aA}
	-140	1,8779 ^{aA}	1,8614 ^{aA}	1,8749 ^{aA}	1,8705 ^{aA}	1,8662 ^{aA}
Ângulo de repouso	-20	32,7291 ^{aA}	33,2182 ^{aA}	32,8333 ^{aA}	32,9667 ^{aA}	33,1281 ^{aA}
	-60	31,4582 ^{bA}	32,4571 ^{bA}	31,6231 ^{bA}	31,8891 ^{bA}	32,0652 ^{aA}
	-100	33,2911 ^{aA}	34,1014 ^{aA}	33,5612 ^{aA}	33,7108 ^{aA}	33,9105 ^{aA}
	-140	32,0131 ^{aA}	33,2802 ^{aA}	32,5001 ^{cA}	32,8810 ^{aA}	32,9818 ^{aA}

Quanto ao teor de água, as amostras apresentaram diferença significativa a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, entre si e também com a variação das temperaturas de congelamento. Foi observada ainda uma tendência de aumento nos teores de água das amostras com a diminuição da temperatura de congelamento. Para o leite asinino em pó, observou-se médias entre 7,8205 e 8,9348, sendo a menor média apresentada pela amostra congelada a -20 °C, e as demais não diferiram significativamente entre si. A água de coco em pó obteve médias entre 8,7753 e 9,5362, com menor teor de água demonstrado pela amostra congelada a -20 °C, e a maior pela amostra congelada a -140 °C; não foi verificada diferença significativa entre as amostras obtidas sob as temperaturas de -60 e -100 °C, sendo estas detentoras da segunda maior média para este parâmetro.

No que se refere às formulações, verificou-se que as amostras F16% e F32% (com 16% e 32% de água de coco, respectivamente) demonstraram comportamento e médias similares aos observados no leite asinino, com os menores teores de água demonstrados pelas amostras congeladas a -20°C, e as maiores pelas demais, as quais também não diferiram entre si. Já em relação à formulação F48% (com 48% de água de coco), foi observada uma semelhança do seu comportamento com o da água de coco em pó. Esta similaridade das formulações é considerada coerente e está relacionada com os percentuais de água de coco utilizados no estudo. Teores de água aproximados aos encontrados no presente estudo foram observados por Oliveira (2018), ao analisar pós de maracujá do mato obtidos a partir das formulações com 20%, 25% e 30% de maltodextrina nas temperaturas de pré-congelamento de -25°C, -60°C e -76°C, que foi entre 5,5267 e 9,6533%.

Em relação à solubilidade, não foi verificada influência das diferentes temperaturas utilizadas no congelamento em todas as amostras. Por outro lado, foi observada diferença significativa entre os pós obtidos, de modo que o leite asinino apresentou a maior média, seguido das formulações, sem diferença entre as três, e, por fim, a água de coco com médias mínimas. A faixa de solubilidade observada foi de 0,4787 a 0,5941 g/s, que está dentro da faixa encontrada por Oliveira (2018), ao analisar os parâmetros físicos dos pós de maracujá do mato com diferentes percentuais de maltodextrina nas temperaturas de pré-congelamento de -25°C, -60°C e -76°C, que foi entre 0,4627 e 0,9096 g/s. De acordo com Torres (2016), a solubilidade está associada à estabilidade do produto em pó, e algumas alterações que ocorrem durante o processamento de produtos lácteos, como a cristalização da lactose na estocagem do leite

em pó, que causa o empedramento, podem ser ocasionadas pela baixa solubilidade da lactose.

Para a molhabilidade, todas as amostras demonstraram comportamento semelhante no que se refere à variação de temperaturas de congelamento, com maiores médias para o congelamento realizado a $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e médias mínimas nas temperaturas de -20 e $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Considerando as temperaturas de -20 a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a água de coco e o leite asinino apresentaram maiores e menores médias, respectivamente; já as formulações não sofreram variações na molhabilidade com o aumento dos percentuais de água de coco adicionados. Apenas na temperatura de congelamento de $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi observado que todas as amostras apresentaram as maiores médias, sem diferença significativa entre si. No estudo realizado por Oliveira (2018) em pós de maracujá, foi verificada uma tendência à redução da molhabilidade do produto com o aumento do teor de maltodextrina nos pós, não sendo identificada influência da temperatura de congelamento.

A densidade aparente do leite asinino em pó não apresentou diferença significativa entre si nas temperaturas de -100 e $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, sofrendo um decréscimo de $0,5120$ a $0,5031\text{ g/cm}^3$, respectivamente. No entanto, houve diferença significativa nas amostras submetidas a temperaturas de -20 e $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, variando de $0,4798$ a $0,4534\text{ g/cm}^3$. Em relação à água de coco, observou-se valores maiores, se comparado com o leite asinino e com as formulações avaliadas, variando de $0,5581\text{ g/cm}^3$ ($T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $0,5685\text{ g/cm}^3$ ($T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Em relação às formulações, observou-se que a densidade aparente das formulações não diferiu entre si significativamente, isto é, as concentrações avaliadas não provocaram alteração neste parâmetro. Moura (2015) observou o mesmo comportamento ao avaliar a densidade aparente de pitaya branca liofilizada com diferentes concentrações de maltodextrina.

No que concerne à densidade compactada, de maneira geral, pode-se dizer que a água de coco e as formulações avaliadas não diferiram significativamente em relação às temperaturas avaliadas, com exceção da formulação de 32% a $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,7572\text{ g/cm}^3$) que sofreu uma redução significativa. Nota-se ainda que a densidade compactada não sofreu diferença estatística ao comparar as formulações entre si ou mesmo entre o leite e a água de coco, com exceção da formulação de 32% a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ que apresentou redução significativa de $0,7814\text{ g/cm}^3$. Moura (2015) ao analisar a densidade compactada de pitaya liofilizada obteve valores de $0,64\text{ g/cm}^3$ e $0,80\text{ g/cm}^3$, similares aos obtidos no presente trabalho.

A higroscopicidade variou de $1,8662 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (formulação 48% a -140°C) a $1,8940 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ (leite asinino a -20°C), não havendo diferença significativa entre as amostras ao analisar a influência da temperatura e a concentração de água de coco nas formulações. Os valores obtidos no presente trabalho são similares aos encontrados por Oliveira (2016), variando de 1,89 a $1,94\text{g}\cdot 100^{-1}$, ao analisar polpa de maracujá liofilizada.

Em relação ao ângulo de repouso, obteve-se comportamento definido quanto à temperatura ou concentração de água de coco, onde apenas as amostras submetidas à temperatura de -60°C , exceto na formulação 48%, sofreram redução significativa, isto é, as demais amostras não diferiram estatisticamente. Os valores de ângulo de repouso das amostras variaram de $31,4582^{\circ}$ (leite a -60°C) a $33,9105^{\circ}$ (formulação 48% a -100°C) portanto pode ser considerado um fluxo bom ($31-35^{\circ}$), valores maiores que os obtidos por Oliveira (2008), que verificou valores de $23,9$ e $36,59^{\circ}$ para ângulo de repouso de polpa de caju atomizada.

5 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa realizou-se a obtenção, caracterização das matéria primas, pasteurização do leite asinino e acondicionamento das amostras de forma satisfatória.

As curvas da cinética de congelamento apresentaram as três fases distintas correspondente ao resfriamento (I), cristalização (II) e congelamento (III) para o leite asinino, água de coco e as formulações (16%, 32% e 48%), a difusividade térmica média aumentou com a redução da temperatura e os Modelos de Fourier e Cavalcanti-Mata & Duarte apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais.

Dentre os modelos estudados para a cinética de secagem de liofilização, os modelos de Cavalcanti-Mata e Midilli et al. foram os que apresentaram o melhor ajuste aos dados experimentais das amostras, tendo coeficientes de determinação ajustado (R^2_a) superiores a 98,00%, valores baixos de SE, DQM e magnitudes do erro médio relativo (P) inferior a 10%, indicando que os modelos podem ser utilizados para descrever este processo de liofilização. Em todos os modelos estudados (Fick, Cavalcanti-Mata modificado, Lewis modificado e Page modificado), a difusividade efetiva decresce com a diminuição da temperatura do produto congelado durante o processo de liofilização.

A entalpia e entropia cresce à medida que a temperatura do produto congelado diminuiu e a energia livre de Gibbs foi positiva para toda a faixa de temperatura, demonstrando assim, ser um processo não espontâneo.

Nas análises físicas dos pós notou-se uma tendência de aumento nos teores de água em cada amostra com a diminuição da temperatura de congelamento, porém as amostras não apresentaram diferença significativa entre si e conseqüentemente isto influenciou nos parâmetros de algumas análises estudadas (densidade aparente, densidade compactada e higroscopicidade).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC n.8, de 6 de março de 2013**. Dispõe sobre a aprovação de uso de aditivos alimentares para produtos de frutas e de vegetais e geleia de mocotó. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0008_06_03_2013.pdf> Acesso em: 20 mar. 2019

ALTOMONTE, I.; SALARI, F.; LICITRA, R.; MARTINI, M-. Donkey and human milk: insights into their compositional similarities. : Insights into their compositional similarities. **International Dairy Journal**, [s.l.], v. 89, p. 111-118, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.idairyj.2018.09.005>.

ANDRADE, R. O. **Conservação de polpa de araçá-boi submetida à irradiação gama e liofilização**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2019.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16 ed. Gaithersburg: AOAC, 1997.

ARAGÃO, M. W. **A cultura do coqueiro**. EMBRAPA. ISSN 1678-197X, 2007.

AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. 195 p.

BARNI, S.; SARTI, L.; MORI, F.; MUSCAS, G.; BELLI, F.; PUCCI, N.; ET AL. Tolerability and palatability of donkey's milk in children with cows' milk allergy. **Pediatric Allergy & Immunology**, v.29, p.329-331, 2018.

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

BRASIL. Presidência da República. **Decreto n.6.871, de 4 de junho de 2009**. Regulamenta a Lei n.8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a

classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em:<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm>
Acesso em: 25 mar. 2019.

CABRAL, C. M. L.; PENHA, M. E.; MATTA, M. V. Água de coco verde refrigerada. EMPRABA informação e tecnologia, **AGROINDUSTRIA FAMILIA.R.** 2005.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M., DUARTE, M. E. M. ALSEMO, G. C. S., RODRIGUES, E. R., GUEDES, M. A., CAVALCANTI, A. S. R. R. M., OLIVEIRA, C. C. A. Obtenção de graviola em pó pelo processo de liofilização. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, Especial, v.7, n.2, p.165-172, 2004.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de secagem de alimentos**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2010. 51p. (Embrapa Cerrados, Documentos, 276).

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

CLAYES, W. L. et al. Consumption of raw or heated milk from different species: an evaluation of the nutritional and potential health benefits. **Food Control**, v. 42, p. 188-201, 2014.

CORREIA, L. F. M.; FARAONI, A. S.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Effects of industrial foods processing on vitamins stability. **Alimentação e Nutrição**, Araraquara, v.19, n.1,p. 83-95, jan./mar, 2008.

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

CRISCIONE, A.; CUNSOLO, V.; BORDONARO, S.; GUASTELLA, A.; SALETTI, R.; ZUCCARO, A.; D'URSO, G.; MARLETTA, D. Donkeys' milk protein fraction investigated by electrophoretic methods and mass spectrometric analysis. **International dairy journal**, p. 1-8, 2008.

D’ALESSANDRO, A.G.; TESSE, R.; MONTAGNA, C.; DE LEO V.; ADDANTE, N.; ARMENIO, M.; MARTEMUCI G. Production of Donkey for Human Feeding: Changes of Gross Composition and Energetic Value During Lactation in Martina Franca Breedi. **Macedonian Journal of Animal Science**, v. 1,p. 235–237, 2011.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

EGITO, A. A.; MARIANTE, A. S.; ALBURQUERQUE, M. S. M. The Brazilian genetic resources conservation program. **Archivos de Zootecnia**, v. 51, n. 193-194, p. 39-52, 2002.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 2005, 652 p.

FAO. **Food and Agriculture Organization**, United Nations, Rome. 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QA>>. Acesso em: 25 de Maio de 2019.

FARIAS, L. A. S. **Estudo da viabilidade de agroindustrialização do coco (cocos nucifera L.) em São Gonçalo, Sousa-PB**. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais). Universidade Federal de Campina Grande. Pombal, 2015.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.

FERNANDES, I. L.; MOURA, L. S.; SILVA, R. C.; SANTOS, G. A.; SOUSA, A. R.; COSTA, O. S.; OLIVEIRA, S. B. Comparação das características físico-químicas Da água de coco verde natural e industrializada. **51º CBQ**. 2011.

FERREIRA, P. A. **Análise microbiológica da água de coco in natura comercializada na cidade de santo antônio de Jesus-ba**. 2017. 48 f. Monografia (Bacharelado em Farmácia) – Faculdade Maria Milza, Governador Mangabeira-ba.

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

GARCIA, L. P. **Liofilização aplicada a alimentos**. Trabalho Acadêmico (Bacharelado em Química de Alimentos). Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, RS, 2009.

GEANKOPLIS, Christie J. **Transport processes and unit operations**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1993. 921 p.

GOLDFARB, M et al. Cinética de congelamento criogênico de sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). *Engenharia Ambiental*, v.7, n.1, p.195-203, 2010.

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.

HOST, A.; HLKEN S. **Cow's Milk Allergy: Where have we Come from and where are we Going?** **Endocrine, Metabolic & Immune Disorders – Drug Targets**. p. 2-8, 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.

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

KUROZAWA, L. E.; EL AOUAR, A. R.; MURR, F. E. Obtenção de Isotermas de desorção de Cogumelo in natura e Desidratado osmoticamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, p. 828-834, 2005.

LANE, J. H.; EYNON, L. Determination of reducing sugars by Fehling's solution with methylene blue indicator, **Norman Rodge, London**, 8p., 1934.

LEMOS, S. **Projeto de uma Exploração de Produção de Leite Asinino**. Trabalho acadêmico (Licenciatura em Engenharia Zootécnica). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. 2015.

LEONARDI J. G.; AZEVEDO, B. M. Métodos de conservação de alimentos. **Revista Saúde em Foco**, v. 1, n.10, p. 51-61, 2018.

LIAO, Y.; WEBER, D.; XU, W.; DURBIN-JOHNSON, B. P.; LONNERDAL, B. Absolute quantification of human milk caseins and the whey/casein ratio during the first year of lactation. **Journal of Proteome Research**, v.16, p. 4113-4121, 2017.

LIMA, S. A. J. **Avaliação físico-química, microbiológica e sensorial da água de coco anão verde comercializadas pelas indústrias do sertão da Paraíba e do Ceará**. p.127, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 2013.

LIRA, A. L. **Processo de Esterilização Comercial de Água de coco verde por Membranas Cerâmicas**. 2010. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

MACHADO, F. M. C. R. R. (2015). **Projeto para Implementação de Uma Exploração de Asininos (Equus asinus) com o objetivo de Produzir Leite de Burra**. Dissertação para a Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Zootécnica – Produção Animal.

MALTEZ, J. P. F. V. **Efeito da radiação ultravioleta na contagem de microrganismos aeróbios totais no leite de burra da raça asinina de Miranda**. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária). Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Lisboa, 2018.

MANSUETO, P.; IACONO, G.; TAORMINA, G.; SEIDITA, A.; D'ACAMO, A.; ADRAGNA, F.; RANDAZZO, G.; CARTA, M., RINI, G.; CARROCCIO, A. Ass's Milk in Allergy to Cow's Milk Protein: A Review. **Acta Medica Mediterranea**, p. 153-159, 2013.

MARIANTE, A. DA S.; CAVALCANTE, N. **Animais do Descobrimento: raças domésticas da história do Brasil**. Brasília: Embrapa Sede / Embrapa recursos genéticos e Biotecnologia. p. 274. 2006.

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

MARTEMUCCI, G.; D'ALESSANDRO, A.G. Fat content, energy value and fatty acid profile of donkey milk during lactation and implications for human nutrition. **Health and Disease**, p. 11-113, 2012.

MARTINI, M.; ALTOMONTE, I.; SALARI, F.; CAROLI, A. M. Amiata donkeys: Fat globule characteristics, milk gross composition and fatty acids. **Italian Journal of Animal Science**, v.13, p.123-126, 2014a.

MARTINI, M.; ALTOMONTE, I.; SALARI, F.; CAROLI, A. M. Short communication: Monitoring nutritional quality of Amiata donkey milk: Effects of lactation and productive season. **Journal of Dairy Science**, v.97, p.6819-6822, 2014b.

MARTINI, M.; SALARI, F.; ALTOMONTE, I. The macrostructure of milk lipids: The fat globules. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.56, p.1209-1221, 2016.

MARTINS, Adriana Pacheco et al. O Problema do Pós-consumo do Coco no Brasil: Alternativas e Sustentabilidade. **Sustentabilidade em Debate**, Brasília, v. 7, n. 1, p. 44-57, jan./abr. 2016.

MARTINS, C.; LEONARDI, R. R.; OLIVEIRA, C. R.; MALAGUTTI, F.; MATSUMOTO, T. Liofilização como alternativa para conservação do leite humano. **J Health Sci Inst**, v.29(2), p. 119–122, 2011.

MARTINS, R. C.; JESUS JÚNIOR, A. L. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional - Panorama 2010. EMBRAPA, 1 Ed, **TABULEIROS COSTEIROS**. 2011.

MASSOURAS, T.; TRIANTAPHYLLOPOULOS, K.A.; THEODOSSIOU, I.; Chemical composition, protein fraction and fatty acid profile of donkey milk during lactation, **International Dairy Journal** (2017), doi: 10.1016/j.idairyj.2017.06.007.

MONTI, G.; BERTINO, E.; MURATORE, M.C.; COSCIA, A.; CRESI, F.; SILVESTRO, L.; FABRIS, C.; FORTUNATO, D.; GIUFFRIDA, M.G.; CONTI, A. Efficacy of donkey's milk in treating highly problematic cow's milk allergic children: An in vivo and in vitro study. *Pediatric Allergy and Immunology*. **The Authors Journal compilation Blackwell Munksgaard**. p. 258-264, 2007.

MOURA, B. D. **Estudo da dinâmica de secagem em um secador rotatório com alimentação intermitente**. Tese (Doutorado em Engenharia de Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

MOURA, R. L. **Liofilização de polpa de pitaya**. 2015. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2015.

NADAL, J.; ALBIZURI, S.; MAROTO, J.). Els orígens del burro domèstic a la Mediterrània i a la península Ibèrica segons les dades arqueològiques. **Quaderns, Banyoles**, v. 37-56, 2010.

NASCIMENTO, M. A. G. Aproveitamento Agroindustrial de Cactácias do Semi árido Brasileiro. (2014), Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2014.

NUNES, N. S. S. **Obtenção de compostos fenólicos em pó por liofilização a partir da torta residual de pequi**. Dissertação (Mestrado em Biociências). Universidade Estadual Paulista. Assis, 2020.

OLIVEIRA, M. A. **Avaliação da influência de adjuvantes de secagem sobre as propriedades de suco de caju atomizado**. 2008.

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

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers.** 1949. 54f. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola), Mechanical Engineering Department. Lafayette, USA.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Secagem: fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.

PEREIRA, D. D. S. A. **Produção e composição do leite de jumenta da raça Nordestina no Estado do Rio Grande do Norte.** 2014. 20f. Monografia (Graduação em Zootecnia) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

PETROIANU, G. A. et al. Green coconut water for intravenous use: Trace and minor element content. **Journal of Trace Elements in Experimental Medicine**, New York, v.17, n.4, p.273-282, 2004.

POLIDORI, P.; VICENZETTI, S.). Protein Profile Characterization of Donkey Milk. **INTECH Open Science open Mind**, v.8, p.215-232, 2012.

RANGEL, A. H.N.; JÚNIOR, J. G. B. G., SIMPLÍCIO, A. A., FREIRE, R. M. B. e NOVAES, L. P. Aspectos composicionais e nutricionais do leite de jumenta: uma revisão. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.70(3), p.160-171, 2015.

ROSA, A. C. **A farmacocinética e os efeitos sedativos e comportamentais dos cloridratos de xilazina e de detomidina, administrados por diferentes vias, em asininos Nordestinos (*Equus asinus*).** Tese (Doutorado em Anestesiologia). Faculdade de Medicina de Botucatu. Botucatu – SP, 2014.

RUMREICH, F.; D'AVILA, R. F.; FREDA, S. A.; CHAVES, F. C.; CHIM, J. F. Physicochemical analysis and bioactive compounds stability of uvaia pulp powder

obtained by drying methods and addition of maltodextrin and Arabic gum. **Revista Thema**, v. 13, n. 2, p. 4-17, 2016.

SALIMEI, E. et al. Composition and characteristics of ass's milk. **Animal Research**, v. 53, n. 1, p. 67-78, 2004.

SALIMEI, E.; FANTUZ, F. Equid Milk for Human Consumption. **International Dairy Journal**, v. 24. p.130-142, 2012.

SALIMEI, E.; FANTUZ, F. La Produzione di Latte di Asina in una Innovativa Filiera Latte per Consumatori di Fascia Sensibile. **La Rivista di Scienza Dell' Alimentazione**, v.1, p.25-39, 2010.

SANTOS, F. E. J; TEIXEIRA, B. E. L; MOREIRA, S. I; SOUSA, C. F; CASTRO, S. D; Avaliação microbiológica de água de coco comercializada por ambulante em Juazeiro do Norte – CE. **Revista Verde (Mossoró – RN)**, v. 8, n. 2, 2013.

SANTOS, N. B. **Análise físico-química e microbiológica da água de coco comercializada na cidade de Grajaú, Maranhão**. 2016. 40 f. Monografia (Licenciatura em Ciências Naturais/Química) – Universidade Federal do Maranhão, Grajaú.2016.

SCHIRÒ, A. (2011). L'allevamento Asinino. Nozioni Pratiche. In E.Milonis., & P. Polidori (comp.), Latte do Asina: produzione, caratteristiche e gestione dell'azienda asinina. p.37-40. **Fundazione Iniziative Zooprofilattiche e Zootecniche – Brescia**. Tipografia Camuna. 2011.

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

SEREJO, T. T. M.; NEVES, A. M.; BRITO, M. N. **Qualidade microbiológica de água de coco (cocos nucifera) comercializada por ambulante na cidade de São Luís – MA**. Disponível em:<<http://connepi.ifal.edu.br>>. Acesso em: 30 de maior de 2019.

SILVA, A. T. A. **Cultivo de kefir em soro de leite e avaliação da viabilidade celular por liofilização.** Trabalho Acadêmico (Bacharel em Nutrição). Universidade Federal de Pernambuco. Vitória de Santo Antão, 2015b.

SILVA, F. de A. S. e; AZEVEDO, C. A. V. de. The Assistat Software Version 7.7 and it's use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 39, p. 3733-3740, 2016.

SILVA, F.R. P. **Cinética de liofilização/reidratação e avaliação sensorial de uva Itália e tangerina processadas.** Trabalho Acadêmico (Bacharel em Engenharia de Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

SILVA, R. F. **Efeitos clínicos da infusão contínua de xilazina ou detomidina em asininos nordestinos pré-medicados ou não com hioscina.** Acadêmico (Bacharel em Medicina Veterinária). Universidade Federal da Paraíba. Areia-PB, 2015a.

TERRONI, H.C.; DE JESUS, J.M.; ARTUZO, L.T.; VENTURA, L.V.; SANTOS, R.F.; Liofilização. **Revista científica Unilago**, p. 271-284, 2013.

TORRES, J. K. F. 2016. **Caracterização e secagem em *spray dryer* de leite em pó integral com lactose hidrolisada.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, 2016.

TRIBOLI, E. P. R. **Estudo e otimização de processo de secagem de iogurte por atomização com secador em escala piloto.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

VASCONCELOS, M. A. S.; MELO FILHO, A. B. **Conservação dos alimentos.** Programa Escola Técnica Aberta do Brasil (ETEC – Brasil). Recife: EDUFRPE, 2010, 130p.

VIEIRA, H.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciência da Terra**, Campina Grande, n. 1, v.7, p.11-20, 2007.

VINCENZETTI, S.; POLIDORI, P.; MARIANI, P.; CAMMERTONI, N.; FRANTUZ, F.; VITA, A. Donkey's milk protein fractions characterization. **Food Chemistry**, v. 106, p. 640-649, 2008.

VINCENZETTI, S.; POLIDORI, P.; VITA, A. Nutritional characteristics of donkey's milk protein fraction. In: LING, J. R. (ed.). **Dietary Protein Research Trends**. New York: Nova Science, 2007. p. 207-225.

ZOTARELLI, M. F. **Produção e caracterização de manga desidratada em pó por diferentes processos de secagem**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.