



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

PASTA DE VEGETAIS OTIMIZADA POR PROGRAMAÇÃO LINEAR E
AVALIAÇÃO DA SECAGEM POR DIFERENTES TÉCNICAS NAS
CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS

Eng.^a SILVIA FARIA DA ROCHA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Rio Grande, RS.

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

PASTA DE VEGETAIS OTIMIZADA POR PROGRAMAÇÃO LINEAR E
AVALIAÇÃO DA SECAGEM POR DIFERENTES TÉCNICAS NAS
CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS

Eng^a. SILVIA FARIA DA ROCHA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título
de doutor em Engenharia e Ciência
de Alimentos

Rio Grande, RS.

2020

Ficha Catalográfica

R672p Rocha, Silvia Faria da.

Pasta de vegetais otimizada por programação linear e avaliação da secagem por diferentes técnicas nas características dos produtos / Silvia Faria da Rocha. – 2020.
216 f.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2020.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

1. Cinética 2. Desidratação 3. Maximização 4. Propriedades Térmicas e Físico-Químicas 5. Reidratação 6. Teor Proteico I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Título.

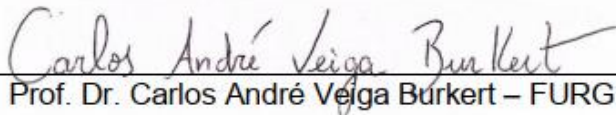
CDU 338.45

APROVAÇÃO

Tese defendida por Silvia Faria da Rocha, e aprovada em 22 de dezembro de 2020, pela Comissão Examinadora constituída pelos membros:



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto - FURG



Prof. Dr. Carlos André Veiga Burkert – FURG



Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval – FURG



Ana Paula Quites Larrosa - UEM

“Dedico este trabalho a minha mãe Maria Auxiliadora Faria da Rocha, a minha avó paterna Enopercina Coutinho da Rocha (*In memoriam*) e a todas as mulheres da minha família, principalmente, as que no passado tiveram o direito ao ensino cerceados.”

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Maria Auxiliadora, uma excelente pessoa, sou grata por todo esforço e tempo dedicados a mim, aos princípios e valores ensinados, essenciais para minha vida, por ser o pilar que sustenta nossa família e não medir esforços para sempre estar disposta a resolver qualquer problema e nunca faltar uma palavra de conforto.

Ao meu querido mestre professor Pinto, me faltam palavras para expressar toda gratidão e o imenso carinho adquirido ao longo desses anos, os quais nunca faltaram compreensão e nem palavras de conforto, o senhor sempre será meu melhor exemplo.

Ao nosso inesquecível amigo e técnico de laboratório Jaques Rizzi (*In memoriam*) pelo legado deixado a mim e a todos meus colegas, pela dedicação e apoio quando necessários.

Ao meu amigo e técnico Luiz Carlos por estar à disposição para resolver nossos problemas com “delicadeza, gentileza e um contagiante bom humor” de um excelente profissional e pelo tratamento cordial e amistoso diário.

As minhas amigas Andressa, Cecília, Daniela, Micheli, Paola C. e Simone pela fraternidade e amizade desses anos, carregarei todas em meu coração para o resto da vida, vocês são o melhor presente que a FURG me deu.

A Bruna C. pela oportunidade de fazer parte deste grupo de pesquisa, onde pude aprender a importância da pesquisa e dos pesquisadores para o desenvolvimento da sociedade, obrigada por suprir minhas dificuldades e incentivar a busca pelo conhecimento, que me fizeram chegar até aqui.

A Ana Paula por toda dedicação aplicadas a mim, fazendo sempre da melhor forma qualquer atividade, passando com clareza seus conhecimentos, sou grata pela nossa amizade que se estendeu por esses anos.

Ao pessoal da velha guarda do extinto LOU, Bruna F., Catarina, Guilherme Luiz, Jaqueline, Janaina, Luana, Mery Luiza, Patrick, Tito Roberto e Vanessa por toda ajuda

prestada a mim nesse período. Aos mais antigos Sou grata por terem me acolhido, quando era aluna de iniciação científica, e me ensinado a trabalhar em grupo, em especial a Jaqueline que se mostrou uma amiga incondicional.

As minhas amigas e companheiras de laboratório Jenifer Inês, Paola S. e Tuanny agradeço pela convivência diária, pelos conselhos e palavras de conforto, risadas, discussões, passeios e viagens memoráveis que fizemos nesses últimos anos. Em especial a Jenifer pela ajuda e dedicação dos últimos meses estando sempre disposta e paciente.

Aos meus alunos de iniciação científica, João Victor, Heraldo Hoshi e Tamiris, por estarem juntos a mim nessa jornada, desde o mestrado, vocês foram as extensões dos meus braços fundamentais para concluir este trabalho, saibam que compartilho essa conquista com vocês.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos, em especial ao professor Carlos André, que esteve presentes em momentos importante desta jornada, e sou grata também as minhas colegas de turma Sabrina e Gabrielle, que se fizeram presentes em muitos momentos importantes.

A todos os meus colegas do Laboratório de Tecnologia Industrial e do Laboratório de Secagem pela a convivência diária, pelas descontrações e brincadeiras que tornam o ambiente de trabalho e estudo nosso segundo lar.

A Capes pela bolsa de estudos a mim concedida e a Furg pela infraestrutura disponibilizada ao longo de todos esses anos.

*“...Um sorriso no rosto da minha coroa
Vale mais que barra de ouro
E se tudo der certo
Daqui um tempo, “nóis” vai tá sorrindo à toa
Meto marcha vou buscar o que é nosso
Vou mostrar que favelado também pode
Dá risada da cara de quem desmerece
Olha só, o menor hoje de “Porsche”*

*Abre a janela pro vento bater
O que for ruim deixa o vento levar
Enquanto eu tiver forças pra viver
Eu nunca vou deixar de sonhar...”*

(Deus é por nós, MC MARKS, 2020)

RESUMO

A secagem é muito utilizada para minimizar perdas no setor agrícolas, pois reduz o teor de umidade e aumenta a vida útil. Os produtos desidratados devem ser posteriormente reconstituídos, e a reidratação em água é uma propriedade essencial dos produtos secos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi utilizar a programação linear para formular uma pasta de vegetais enriquecida visando à maximização do teor proteico, estudar as condições de secagem em leito de jorro, camada delgada com e sem uso de bomba de calor, e a reidratação nas características do produto. A otimização das formulações utilizando a programação linear baseou-se em equações e inequações lineares sob restrições de carboidratos, proteínas, lipídios, valor calórico e custo. A pasta foi obtida por trituração e homogeneização dos seguintes constituintes: cebola, tomate, cenoura, couve, batata, óleo de soja comercial; o enriquecimento proteico foi com soro de queijo. Os vegetais foram adquiridos em feiras livres da cidade do Rio Grande-RS e o soro cedido pela Univates de Lajeado-RS. Os experimentos de secagem da pasta de vegetais enriquecida conduzidos em leito de jorro nas temperaturas do ar de 90 e 100°C, com concentrações da pasta de 7,5 e 10% (m m^{-1}), em secador de bandeja com escoamento paralelo de ar sem bomba de calor, sendo estudado o efeito da temperatura do ar (50, 60, 70 e 80°C), e os experimentos com bomba de calor 40, 50 e 60°C. A velocidade do ar de secagem foi de $2,5 \text{ m s}^{-1}$ em todos os experimentos, e a umidade absoluta do ar foi de $0,012 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1} \text{ ar}$ seco para os ensaios de secagem tradicional, e de $0,002 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1} \text{ ar}$ seco para a secagem com uso da bomba de calor. A espessura das amostras foi de 3 mm e carga na bandeja de $0,5 \text{ kg m}^{-2}$, para garantir a condição de camada delgada. Os estudos cinéticos das características dos produtos (solubilidade proteica, digestibilidade proteica *in vitro*, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total e parâmetros de cor) foram realizados com as amostras obtidas pelo método destrutivo. Para os estudos cinéticos da secagem e da reidratação da pasta de vegetal enriquecida foram empregados modelos empíricos, e as propriedades termodinâmicas foram obtidas pelas isotermas experimentais de sorção. A caracterização dos produtos secos foi realizada pelas análises de FTIR, MEV, TGA, DSC e DRX. As partículas secas de pastas de vegetais enriquecida mostraram uma superfície irregular sem fissuras de tratamento térmico. Os produtos apresentaram picos endotérmicos que variaram entre 50 a 200°C e chegaram a uma perda de massa maior que 95% (m m^{-1}) e os difratogramas não mostraram grande incidência de picos cristalinos, classificando os pós como amorfos. As operações de secagem e de reidratação foram adequadamente descritas pelo ajuste do modelo de Henderson e Pabis. Nos experimentos de secagem com uso da bomba de calor, foram obtidos pós que apresentaram suas propriedades nutricionais e funcionais semelhantes as do produto *in natura*, chegando ao teor proteico de 19% (m m^{-1}), foram encontrados grupamentos funcionais como amidas, anéis aromáticos, álcoois e aldeídos, normalmente, nesse tipo de produto.

Palavras-chave: Cinética. Desidratação. Maximização. Propriedades térmicas e físico-químicas. Reidratação. Teor proteico.

ABSTRACT

VEGETABLE PASTE OPTIMIZED BY LINEAR PROGRAMMING AND DRY ASSESSMENT BY DIFFERENT TECHNIQUES PRODUCT CHARACTERISTICS

Drying is widely used to minimize losses in the agricultural sector, as it reduces the moisture content and increases the useful life. Dehydrated products must be reconstituted later, and rehydration in water is an essential property of dry products. Therefore, the aim of this work was to use linear programming to formulate an enriched vegetable paste aiming at maximizing the protein content, studying the drying conditions in the spouted bed, thin layer with and without heat pump and the rehydration in the product characteristics. The optimization of formulations using linear programming was based on linear equations and inequalities under restrictions of carbohydrates, proteins, lipids, caloric value and cost. The paste was obtained by grinding and homogenizing the following constituents: onion, tomato, carrot, cabbage, potato, commercial soybean oil; protein enrichment was with whey. The vegetables were purchased at street markets in the city of Rio Grande-RS and the whey provided by Univates de Lajeado-RS. The vegetable paste drying experiments were carried out in a spouted bed at temperatures of 90 and 100° C, with paste concentrations of 7.5 and 10% (w w⁻¹); in a tray dryer with parallel air flow without heat pump, studying the air temperature effect (50, 60, 70 and 80°C); and in the experiments with heat pump with air temperature of 40, 50 and 60° C. The drying air velocity was 2.5 m s⁻¹ in all experiments, and the air absolute humidity was of 0.012 kg_{water} kg⁻¹_{air dry} (controlled with the heat pump) for traditional drying, and of 0.002 kg_{water} kg⁻¹_{air dry} for heat pump drying. The samples thickness was of 3 mm and the tray load of 0.5 kg m⁻² (ensuring the condition of thin layer). The kinetic studies of the characteristics of the products (protein solubility, protein digestibility *in vitro*, total phenolic compounds, total antioxidant activity and color parameters) were performed with the samples obtained by the destructive method. For kinetic studies of drying and rehydration for enriched vegetable paste, empirical models were used, and thermodynamic properties were obtained by experimental sorption isotherms. The characterization of dry products was carried out by FTIR, SEM, TGA, DSC and XDR analyses. The dried particles of vegetable pastes showed an irregular surface without cracking from heat treatment. The products showed endothermic peaks that varied between 50 to 200°C and reached a mass loss higher than 95% (w w⁻¹) and the diffractograms did not show a high incidence of crystalline peaks, classifying the powders as amorphous. The drying and rehydration operations were better described by the Henderson and Pabis model. Powders were obtained that showed their nutritional and functional properties similar the product *in natura*, reaching a protein content of 19% (w w⁻¹), functional groups such as amides, aromatic rings, alcohols and aldehydes were found, normally, in this type of product.

Keywords: Maximization. Protein content. Dehydration. Kinetics. Rehydration. Thermal and physical-chemical properties.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de umidade de alguns vegetais consumidos no Brasil.	33
Tabela 2 – Modelos empíricos para a secagem de alimentos	49
Tabela 3 – Vegetais, estado da matéria-prima e equipamento de secagem.	50
Tabela 4 – Restrições para formulação das pastas de vegetais enriquecida de soro de queijo, maximizando o teor proteico.	62
Tabela 5 – Valores de atividade de água para as concentrações de H ₂ SO ₄ em diferentes temperaturas.....	69
Tabela 6 – Quantidades estimadas para cada constituinte pela programação linear.	76
Tabela 7 – Composição centesimal da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo <i>in natura</i>	77
Tabela 8 – Resultados obtidos para avaliar os tratamentos de secagem da pasta enriquecida com soro de queijo.....	78
Tabela 9 – Valores da constante de degradação dos compostos da pasta de vegetais enriquecida, coeficiente de determinação e desvio relativo médio, na secagem em camada delgada.	93
Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos (variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) do processo degradativo da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada. .	94
Tabela 11 – Resultados das características físico-químicas para avaliar a secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.	101
Tabela 12 – Resultados dos teores de antioxidantes para avaliar a secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.	106
Tabela 13 – Resultados os parâmetros de cor para avaliar da secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.	107
Tabela 14 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R ² e DMR dos modelos para representar as isotermas de dessorção da pasta de vegetais enriquecida <i>in natura</i>	112
Tabela 15 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R ² e DMR dos modelos para representar as isotermas de adsorção da pasta de vegetais enriquecida seca a 40°C.....	113
Tabela 16 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R ² e DMR dos modelos para representar as isotermas de adsorção da pasta de vegetais enriquecida seca a 50°C.....	114
Tabela 17 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R ² e DMR dos modelos para representar as isotermas de adsorção da pasta de vegetais enriquecida seca a 60°C.....	115
Tabela 18 – Parâmetros obtidos pela análise compensatória da entalpia e entropia diferencial.....	130
Tabela 19 – Raio médio de poro em diferentes atividades de água do pó da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca a 40°C	131
Tabela 20 – Raio médio de poro em diferentes atividades de água do pó da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca a 50°C	132
Tabela 21 – Raio médio de poro em diferentes atividades de água do pó da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca a 60°C	133
Tabela 22 – Área superficial (S ₀) dos pós da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca em diferentes temperaturas.	134
Tabela 23 – Efeito da temperatura nos parâmetros de secagem com bomba de calor.	137
Tabela 24 – Parâmetros dos modelos empíricos de secagem para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.....	139

Tabela 25 – Composição centesimal da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca e da sopa comercial.....	148
Tabela 26 – Parâmetros nutricionais, funcionais e sensoriais dos produtos desidratados.....	150
Tabela 27 – Tempo de operação e umidade final dos produtos desidratados por diferentes métodos.....	155
Tabela 28 – Parâmetros dos modelos empíricos de reidratação para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca por diferentes métodos.	166
Tabela 29 – Parâmetros funcionais dos produtos desidratados e reidratados após 120 dias.	170
Tabela 30 – Atributos sensoriais de cor dos produtos desidratados e reidratados após 120 dias.....	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do fundamento do processo de secagem em material sólido em camada delgada.....	30
Figura 2 – Esquema do fundamento do processo de secagem em leito móvel.	31
Figura 3 – Esquema do processo de formação de película e desprendimento de partículas em leito móvel.	31
Figura 4 – Uva <i>red globe</i> (<i>Vitis vinifera</i> L.), ameixa (<i>Prunus domestica</i> L.) e maçã fuji (<i>Malus domestica</i>): <i>in natura</i> (A, B e C, respectivamente) e desidratadas (D, E e F, respectivamente).....	34
Figura 5 – Alho (<i>Allium sativum</i>) e casca de banana verde (<i>Musa</i> spp.): (A e D) <i>in natura</i> , (B e E) na forma desidratadas, e seus produtos finais na forma de pó (C e F), respectivamente..	37
Figura 6 – Produto desidratado da pasta de vegetais seca em leito de jorro cônico.....	38
Figura 7 – Pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo: (A) <i>in natura</i> , (B) seca em bandeja e, (C) seca em leito de jorro.....	39
Figura 8 – Curva da taxa de secagem (N) em função da umidade do sólido (X).....	41
Figura 9 – Curva típica de isoterma de sorção de sólido.....	44
Figura 10 – Ciclo da bomba de calor.....	53
Figura 11 – Fluxograma das etapas de obtenção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo.....	64
Figura 12 – Esquema do equipamento de secagem de leito de jorro	65
Figura 13 – Esquema do equipamento de secagem em bandeja, vista superior.....	66
Figura 14 – Esquema do equipamento de secagem em bandeja, vista frontal.	67
Figura 15 – Aparato experimental das isotermas de sorção.	69
Figura 16 – Aparato de reidratação	74
Figura 17 – Espectros de FTIR dos extratos metanólicos das amostras de pastas de vegetais enriquecida com soro de queijo.	83
Figura 18 – Curvas da calorimetria exploratória diferencial dos pós da pasta de vegetais enriquecida.....	84
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de pastas de vegetais enriquecida com soro de queijo (×250).....	86
Figura 20 – Difração de raios-X dos pós de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seco em diferentes condições.	88
Figura 21 – Curva da cinética de reidratação dos pós de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca em leito de jorro em diferentes condições.	89
Figura 22 – Comportamento cinético da degradação dos compostos termossensíveis da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada, com condições controlada.	91
Figura 23 – Energia de ativação necessária para as reações de degradação dos compostos bioativos da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada.....	96
Figura 24 – Curvas da calorimetria exploratória diferencial dos pós da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada: (A) 80°C, (B) 70°C, (C) 60°C e (D) 50°C.	97
Figura 25 – Espectros de FTIR dos extratos metanólicos das amostras de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo secos em camada delgada: (A) 50°C, (B) 60°C, (C) 70°C e (D) 80°C.....	98
Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura (×100) dos pós da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada: (A) 50°C, (B) 60°C, (C) 70°C e (D) 80°C.	99
Figura 27 – Difração de raios-X dos pós de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca em camada delgada em diferentes condições	100

Figura 28 – Esquema das prováveis reações de desnaturação das proteínas predominantes no soro de queijo por calor.	104
Figura 29 – Isotermas de dessorção e adsorção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo com ajuste GAB: (A) <i>in natura</i> , (B) seca a 40°C, (C) seca a 50°C e (D) seca 60°C... 116	116
Figura 30 – Isotermas de sorção com ajuste GAB nas temperaturas de 20 e 70°C para a pasta seca nas temperaturas de 40°C (A e B), 50°C (C e D) e 60°C (E e F).	119
Figura 31 – Curvas isostéricas nas temperturas analisadas: (A) dessorção; (B) adsorção para pasta seca a 40°C; (C) adsorção para pasta seca a 50°C; (D) adsorção para pasta seca a 60°C. 121	121
Figura 32 – Calor isostérico líquido de sorção para a pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo <i>in natura</i> e seca em diferentes temperaturas: (A) adsorção para pasta seca a 40°C; B) adsorção para pasta seca a 50°C; (C) adsorção para pasta seca a 60°C.	123
Figura 33 – Entropia diferencial de sorção para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo <i>in natura</i> e seca em diferentes temperaturas: (A) adsorção para pasta seca a 40°C; (B) adsorção para pasta seca a 50°C; (C) adsorção para pasta seca a 60°C.	126
Figura 34 – Análise compensatória da entalpia e entropia diferencial da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo: (A) dessorção; (B) adsorção seca a 40°C; (C) adsorção seca a 50°C; (D) adsorção seca a 60°C.	128
Figura 35 – Adimensional de umidade em função do tempo de secagem para as pastas de vegetais enriquecida secas nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.	135
Figura 36 – Taxa de secagem em função da umidade média da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.	136
Figura 37 – Adimensional de água livre para o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida com soro queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.	138
Figura 38 – Adimensional de água livre para o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida com soro queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.	140
Figura 39 – Espectros de FTIR dos extratos metanólicos da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.	141
Figura 40 – Curvas da calorimetria exploratória dos produtos da pasta de vegetais enriquecida seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.	142
Figura 41 – Curvas termogravimétricas dos produtos secos com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida: (a) 40 °C, (b) 50°C e (c) 60°C.	144
Figura 42 – Derivada das curvas TGA dos produtos secos com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida: (d) 40°C, (e) 50°C e (f) 60°C.	144
Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas da pasta de vegetais enriquecida seca com bomba de calor em diferentes temperaturas: 40°C (A e B), 50°C (C e D) e 60°C (E e F).	146
Figura 44 – Difração de raios-X das partículas da pasta vegetais enriquecida seca com bomba de calor em diferentes temperaturas: (A) 40°C, (B) 50°C e (C) 60°C.	147
Figura 45 – Diagrama da determinação da qualidade de um produto processado.	150
Figura 46 – Produtos desidratados por diferentes métodos após a etapa de moagem.	153
Figura 47 – Produtos liofilizados: (A) pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo, (B) pellet da pasta de vegetais; (C) corte transversal do pellet da pasta; (D) alho e (E) tomate. .	154
Figura 48 – Espectroscopia de FTIR dos extratos metanólicos dos produtos desidratados: (BC) Bomba de calor; (L) Liofilizado e (C) Comercial.	156
Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura (×100) dos produtos desidratados por diferentes métodos: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Vácuo; (D) Comercial e (E) Liofilizado.	157

Figura 50 – Microscopia eletrônica de varredura da sopa comercial desidratada D1 (×250) e D2 (×1000).	157
Figura 51 – Difração de raios-X dos produtos desidratados: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Vácuo; (D) Liofilizado e (E) Comercial.	159
Figura 52 – Curvas da calorimetria exploratória diferencial obtidas para os produtos desidratados: Liofilizado (L); (BC) Bomba de calor e (C) Comercial.	160
Figura 53 – Derivada das curvas termogravimétricas dos produtos secos por diferentes métodos: (a) Comercial; (b) Tradicional; (c) Bomba de Calor; (d) Vácuo e (e) Liofolizado.	161
Figura 54 – Curvas de reidratação da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo desidratadas com condições do ar controladas por bomba de calor.	163
Figura 55 – Curvas de reidratação da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo desidratadas por diferentes métodos de secagem; (a) início da taxa decrescente.	164
Figura 56 – Adimensional de reidratação e o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo desidratada por diferentes métodos: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Comercial; (D) Vácuo e (E) Liofilizada.	167
Figura 57 – Produtos reconstituídos após a operação de reidratação.	173

NOMENCLATURA

A	Fator de frequência (min^{-1}) ou (s^{-1})
$A_{\text{H}_2\text{O}}$	Área da molécula de água ($10,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)
A_p	Concentração proteica (mg mL^{-1})
A_1	Parâmetro de ajuste de Oswin (adimensional)
a	Cromaticidade a (adimensional)
AIC	Critério de informação de Akaike (adimensional)
a_w	Atividade de água (adimensional)
B_1	Parâmetro de ajuste de Oswin (adimensional)
b	Cromaticidade b (adimensional)
C	Índice de saturação (adimensional)
C_B	Constante de BET (adimensional)
C_G	Constante de GAB (adimensional)
$C_{\beta\text{-caroteno}}$	Concentração de β -caroteno ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
C_{licopeno}	Concentração de licopeno ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Ch_a	Concentração de clorofila a (mg kg^{-1})
Ch_b	Concentração de clorofila b (mg kg^{-1})
Ch_{a+b}	Concentração de clorofila $a+b$ (mg kg^{-1})
C_1	Valor mínimo de carboidratos ($\% \text{ m m}^{-1}$)
C_2	Valor máximo de carboidratos ($\% \text{ m m}^{-1}$)
C_{BS}	Somatório dos constituintes da pasta em base seca (adimensional)
c_i	Quantidade de carboidratos de cada constituinte ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)
C_{p1}	Valor mínimo de custo do produto (R\$)
C_{p2}	Valor máximo de custo do produto (R\$)
cp_i	Valor de custo do produto de cada constituinte (R\$)
D_{ef}	Difusividade efetiva ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
E_a	Energia de ativação (kJ mol^{-1})
G	Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
H	Entalpia (kJ mol^{-1})
Hue°	Ângulo Hue (°)
h	Constante de Planck ($6,6262 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$)
K	Constante de secagem (min^{-1})
K_b	Constante de Boltzmann ($1,2806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

K_d	Constante de degradação (s^{-1})
K_r	Constante de reidratação (min^{-1})
k	Constante de energia do ajuste GAB (adimensional)
L	Luminosidade (adimensional)
L_0	Espessura (mm)
L_1	Valor mínimo de lipídios (% m m ⁻¹)
L_2	Valor máximo de lipídios (% m m ⁻¹)
l_i	Quantidade de lipídios de cada constituinte (g 100g ⁻¹)
m	Quantidade máxima de cada constituinte (g)
m_i	Quantidade mínima de cada constituinte (g)
M_{H_2O}	Massa molar da água (18 g mol ⁻¹)
n	Parâmetro de ajuste (Secagem e Reidratação) (adimensional)
n_i	Número total de isothermas
N	Número de pontos do experimento (adimensional)
N_a	Taxa de secagem (kg _{água} m ⁻² min ⁻¹ b.s.)
N_0	Número de Avogadro (6×10^{23} moléculas mol ⁻¹)
PS	Proteína solúvel (% m m ⁻¹)
P_T	Proteína total (% m m ⁻¹)
P_1	Valor mínimo de proteínas (% m m ⁻¹)
P_2	Valor máximo de proteínas (% m m ⁻¹)
p_i	Quantidade de proteínas de cada constituinte (g 100g ⁻¹)
p	Número de parâmetros do modelo (adimensional)
Q_s	Calor total de sorção (kJ mol ⁻¹)
q_{st}	Calor isostérico de sorção líquido (kJ mol ⁻¹)
R	Constante universal dos gases (8,314 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
R^2	Coefficiente de determinação (adimensional)
R^2_{ajust}	Coefficiente de determinação ajustado (adimensional)
r_c	Raio crítico (m)
r_p	Raio de poro (m)
S_0	Área superficial específica (m ² g _{sólido} ⁻¹)
S	Entropia (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
SSQ	Soma dos quadrados
t	Espessura da multicamada (nm)

t	Tempo (min) ou (h)
t_c	Tempo de duração da taxa constante (min)
T	Temperatura absoluta (K) ou Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
T_{mh}	Temperatura média harmônica (K)
T_{β}	Temperatura isocinética (K)
V_{c1}	Valor mínimo de valor calórico (kcal)
V_{c2}	Valor máximo de valor calórico(kcal)
vc_i	Valor calórico de cada constituinte (kcal.100g ⁻¹)
V_M	Volume molar do sorbato (m ³ mol ⁻¹)
X	Umidade da amostra no tempo (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_0	Umidade inicial da amostra (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_C	Umidade crítica (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_e	Umidade de equilíbrio do material (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_{ei}	Umidade de equilíbrio experimental (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_{pi}	Umidade de equilíbrio predita (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_f	Umidade final (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
X_m	Umidade da monocamada (kg _{água} kg ⁻¹ sólido seco)
Y	Adimensional de água livre (adimensional)
Y_{expi}	Adimensional de água livre experimental (adimensional)
Y_{pi}	Adimensional de água livre predito (adimensional)

Letras Gregas

ΔE	Diferença total de cor (adimensional)
λ	Calor latente de vaporização da água pura (kJ/mol ⁻¹)
σ	Tensão superficial (N m ⁻¹)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
OBJETIVOS	23
OBJETIVO GERAL.....	23
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
REVISÃO DA LITERATURA	24
PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL.....	24
PROGRAMAÇÃO LINEAR	26
SECAGEM DE VEGETAIS	28
Secagem de pastas de vegetais	36
Cinética de secagem.....	40
Umidade de equilíbrio	42
Propriedades termodinâmicas.....	44
Modelos matemáticos	47
Tipos de secagem.	49
Secagem em leito de jorro	51
Secagem em camada delgada com umidade do ar controlada.....	52
Secagem em camada delgada com bomba de calor.....	52
Aplicação da secagem com bomba de calor	54
REIDRATAÇÃO	55
Cinética de reidratação	56
PROPRIEDADES FUNCIONAIS, NUTRICIONAIS E BIOATIVAS.....	56
MATERIAL E MÉTODOS	60
MATÉRIA-PRIMA	60
MAXIMIZAÇÃO PROTEICA	61
PROCEDIMENTO DE SECAGEM POR DIFERENTES TÉCNICAS	65
Secagem em leito de jorro	65
Secagem em camada delgada.....	66
Secagem à vácuo e por liofilização	67
CINÉTICA DE SECAGEM	68
Determinação da umidade de equilíbrio	68
Modelos de isotermas e propriedades termodinâmicas	70
MÉTODOS ANALÍTICOS.....	70
Composição química da pasta de vegetais enriquecida	70

Propriedades funcionais, nutricionais, bioativas e de cor.....	70
Solubilidade proteica e Capacidade de Retenção de Água (CRA).....	70
Digestibilidade proteica <i>in vitro</i>	71
Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.....	71
Licopeno, β -caroteno e Clorofilas	72
Variação de cor.....	72
Propriedades químicas, térmicas e morfológicas	73
Transformada de Fourier na Região do Infravermelho (FTIR).....	73
Análises térmicas (DSC e TGA)	73
Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
Difração de raio-X (DRX).....	74
CINÉTICA DE REIDRATAÇÃO.....	74
ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	75
 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 76
FORMULAÇÃO DA PASTA DE VEGETAIS ENRIQUECIDA POR PROGRAMAÇÃO LINEAR.....	76
EXPERIMENTOS DE SECAGEM POR DIFERENTES TÉCNICAS	78
Secagem da pasta de vegetais enriquecida em leite de jorro	78
Propriedades químicas, térmicas, morfológicas, estruturais e cinética de reidratação dos produtos secos em leite de jorro	82
Secagem da pasta de vegetais enriquecida em camada delgada com umidade do ar controlada.....	89
Secagem da pasta de vegetais enriquecida em camada delgada com bomba de calor ...	101
Propriedades termodinâmicas de sorção	108
Cinética de secagem da pasta vegetais enriquecida seca em diferentes temperaturas	135
Propriedades químicas, térmicas, morfológicas e estruturais da pasta enriquecida de soro de queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas	140
Influência do método de secagem na qualidade pasta de vegetais enriquecida.....	147
Propriedades químicas, morfológicas, estruturais e térmicas dos produtos desidratados por diferentes métodos.	156
Efeito do método de secagem na reidratabilidade da pasta de vegetais enriquecida.....	162
 CONCLUSÃO.....	 174
 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	 176
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 177
 APÊNDICES	 200

APÊNDICE A: TABELAS REFERENTES AOS DADOS DE TEMPERATURAS E UMIDADE DO AR NOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM LEITO DE JORRO CONE-CILÍNDRICO.	201
APÊNDICE B: UMIDADE DE EQUILÍBRIO ($\text{KG}_{\text{ÁGUA}} \text{KG}^{-1}_{\text{SS}}$ B.S.) OBTIDA PARA CADA DE EXPERIMENTO DE SECAGEM (40, 50 E 60°C) PARA CADA ISOTERMA (DESSORÇÃO E ADSORÇÃO) NAS DIFERENTES TEMPERATURAS (20, 30, 40, 50, 60 E 70°C).....	210
APÊNDICE C: ADIMENSIONAL DE REIDRATAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS: (A) TEMPO TOTAL DE REIDRATAÇÃO E (B) AMPLITUDE DA REGIÃO DE MAIOR REIDRATABILIDADE.....	215
APÊNDICE D: COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E VALOR CALÓRICO DOS CONSTITUINTES DA PASTA DE VEGETAIS ENRIQUECIDA.	216

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a *Food and Agriculture Organization* (FAO) tem recomendado uma dieta rica em produtos agrícolas, este chamado tem como metas equilibrar excedentes de produção com o aumento do consumo e melhorar a qualidade nutricional da população (FAO, 2017). Segundo Heerman et al. (2017) uma dieta pode ser considerada saudável, quando nela contém uma variedade de vegetais, podendo associá-la a prevenção/redução de doenças a longo prazo. Apesar dos benefícios nutricionais os vegetais são proteicamente pobres, sendo necessário um enriquecimento proteico para obter um produto final de alta qualidade.

A programação linear é uma técnica de programação matemática difundida em diversas áreas, visando à otimização de uma variável. Para uma formulação precisa e sem desperdícios, o enriquecimento proteico pode ser viabilizado por esta técnica, que através de modelos matemáticos estabelece uma mistura ótima de diversas variáveis, respeitando a função linear de efetividade e satisfazendo o conjunto de restrições (ROCHA et al. 2014). Porém, o consumo de vegetais é limitado pela alta perecibilidade, assim, uma alternativa é comercializar os vegetais desidratados para posterior reconstituição.

A secagem é um método muito utilizado para minimizar perdas no setor agrícola (DELELE; WEIGLER; MELLMANN, 2015), pois reduz consideravelmente o teor de umidade (MUJUMDAR; HUANG, 2007). Essa técnica mostra-se apropriada para vegetais, devido ao grande volume de processamento e rápidas taxas de secagem (AGRAWAL; METHEKAR, 2017). A reidratabilidade é uma propriedade essencial, pois produtos secos são consumidos, normalmente, reconstituídos, assim, a cinética de reidratação é capaz de descrever os mecanismos e a influência que certas variáveis do processo exercem sobre a transferência de umidade (KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003). Além disso, as condições de secagem também podem influenciar a migração da água, afetando a reidratabilidade dos pós (ZHAO et al., 2017), tornando-a dependente dos mecanismos de difusão que ocorrem na secagem.

Considerando o elevado valor nutricional dos subprodutos da agroindústria como o soro de queijo, rico em proteínas, e que podem ser facilmente incorporados a formulações alimentícias, tornando-os uma alternativa a redução de impactos ambientais devido à contaminação do solo e de afluentes, e a diminuição de custos com tratamento de efluente. Ligado a isso, existe o apelo por alimentos nutricionalmente ricos, capazes de suprir as necessidades da dieta humana.

Junto a isso, a secagem de pastas de vegetais vem sendo foco de estudos no Laboratório de Secagem – EQA (FURG), porém, os estudos são concentrados em leitos móveis fazendo com que haja uma lacuna na elucidação dos mecanismos de transferências de calor e massa, que podem ser estudados quando a operação ocorre em leito fixo de camada delgada com condições controladas, como no secador com bomba de calor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve por objetivo utilizar a programação linear para otimizar a pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo, visando à maximização do teor proteico, estudar diferentes condições de secagem em leito de jorro cone-cilíndrico e estudar as condições de secagem em camada delgada utilizando bomba de calor e a reidratação nas características do produto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter produto base para formulação de pasta, maximizando seu valor proteico através da técnica de programação linear, utilizando como fonte de proteína de origem animal, o soro de queijo;

Caraterizar a secagem em leito de jorro cone-cilíndrico em diferentes condições de temperatura e concentração de sólidos e avaliar a influencia dessas condições no produto desidratado.

Caracterizar a secagem em camada delgada com bomba de calor da pasta enriquecida através das curvas experimentais e, determinar as propriedades físicas e de transporte das pastas durante a operação de secagem;

Aplicar os modelos (difusivo e empíricos) na cinética de secagem da pasta enriquecida e, avaliar as propriedades termodinâmicas através das isotermas de sorção de umidade, em diferentes temperaturas;

Estudar as cinéticas das propriedades físico-químicas das pastas de vegetais enriquecidas e os parâmetros de cor durante os experimentos de secagem, aplicando o método destrutivo.

Comparar a secagem convectiva utilizando bomba de calor com a secagem tradicional, a vácuo e a liofilização, e também com um produto comercial desidratado, em relação as características dos produtos;

Analisar a cinética de reidratação das amostras de pasta de vegetais desidratadas por meio do ajuste de modelos empíricos descritos na literatura.

Avaliar a pasta *in natura* e os produtos desidratados quanto as análises de FTIR, MEV, TGA, DSC e DRX.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL

O Brasil, teve sua economia classificada em 2017 como a oitava maior economia do mundo, com um produto interno bruto (PIB) de quase 6,6 trilhões de reais, e é também a segunda maior do continente americano, atrás apenas da economia dos Estados Unidos. Essa posição é atribuída ao desempenho da agricultura brasileira que põe o agronegócio em uma posição de destaque em termos de saldo comercial do Brasil, apesar das barreiras alfandegárias e das políticas de subsídios adotadas por alguns países desenvolvidos. Mesmo com essas barreiras, cerca de 60% das exportações do país referem-se a produtos manufaturados e semimanufaturados provenientes da agroindústria (IMF, 2018).

Apesar desse grande volume de lucro gerado pelo agronegócio, estimasse que mundialmente, entre um terço a um quarto dos alimentos produzidos anualmente para o consumo humano é perdido ou é desperdiçado. Representando cerca de 1,3 bilhões toneladas de alimentos, o que inclui 30% dos cereais, entre 40 e 50% das raízes, frutas, hortaliças e sementes oleaginosas, 20% da carne e produtos lácteos e 35% dos peixes. A FAO calcula que esses alimentos seriam suficientes para alimentar dois bilhões de pessoas que passam fome. As perdas concentram-se nas fases de produção, pós-colheita, armazenamento e transporte. O desperdício de alimentos está relacionado com as perdas derivadas da decisão de descartar alimentos que ainda têm valor e está associada, principalmente, ao comportamento dos comerciantes, serviços de venda de refeições e consumidores (FAO, 2020a).

As perdas e desperdícios têm um grande impacto na sustentabilidade dos sistemas alimentares, pois, reduzem a disponibilidade local e mundial de alimentos, geram poucos recursos para os produtores, fazendo com que aumentem os preços para os consumidores. Além disso, tem um efeito negativo sobre o meio ambiente devido à utilização não sustentável dos recursos naturais, visto que o setor agrícola e agropecuário produz de forma extrativista, o que gera desmatamento da fauna e flora nativas, além do empobrecimento do solo. De acordo com a FAO (2020b) no Brasil, a fome afeta a 14 milhões de pessoas, e no setor de vendas, o país desperdiça 22 bilhões de calorias, o que seria suficiente para satisfazer as necessidades nutricionais de 11 milhões de pessoas e permitiria reduzir a fome em níveis inferiores de 5%. Existem formas de evitar as perdas e os desperdícios em toda etapa da cadeia, principalmente com o investimento em infraestrutura, ligadas ao manejo da produção e também em pesquisas relacionadas ao aproveitamento dos excedentes de produção. É necessário melhorar a eficiência dos sistemas alimentares, para garantir a segurança alimentar.

As frutas, legumes e verduras possuem qualidades nutricionais conhecidas e, também contribuem para a prevenção de doenças não transmissíveis (DNTs), como câncer, doenças cardíacas, neurológicas, entre outras. A FAO e a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendam que cada adulto consuma pelo menos 400 gramas de vegetais diariamente para prevenir DNTs crônicas, incluindo doenças cardíacas, cancro, diabetes e obesidade, bem como para combater deficiências de micronutrientes (FAO, 2019). Os vegetais, em sua maioria, são considerados alimentos funcionais, pois contêm substâncias que estimulam respostas metabólicas no organismo, capazes de prevenir o aparecimento precoce de doenças crônicas (HEERMAN et al., 2017).

Para combater todas as doenças ligadas a alimentação e as várias formas de desnutrição e promover dietas saudáveis, é preciso implementar sistemas alimentares que aumentem a disponibilidade, acessibilidade e consumo de alimentos nutritivos. Sendo que os alimentos na forma desidratada são capazes de se aproximarem significativamente do produto fresco, após a etapa de reidratação. Uma dieta rica em produtos vegetais é fortemente recomendada por organizações, como a FAO e, devido à presença de fibras dietéticas e compostos antioxidantes (AMAMI et al., 2017). Mesmo com os benefícios nutricionais é recomendável um enriquecimento proteico das formulações à base de vegetais, para obter um produto de qualidade. De acordo com Drewnowski (2017), a dieta humana deve conter proteínas, fibras, vitaminas (A, C e E), cálcio, ferro, potássio e magnésio, enquanto lipídios e carboidratos devem ser limitados, tornando as proteínas o único macro nutriente benéfico e desejável na alimentação humana.

O enriquecimento proteico de formulações é uma alternativa para promover a preservação ambiental, pois o segmento agropecuário brasileiro destaca-se por apresentar alta produtividade. No entanto, junto a isso existe a grande geração de subprodutos que em sua forma natural tem baixo valor agregado e alto índice de contaminação, como é o do soro de queijo que possui um valor de DBO de 152.000 a 246.000 mg L⁻¹ (KASMI; HAMDI; TRABELSI, 2017), dependendo do processo de fabricação do queijo. Em vista do alto poder contaminante desses produtos, órgãos como a União Europeia, tem feito políticas para controlar a emissão destes potenciais poluentes na natureza, mesmo quando tratados (LYNCH et al., 2017). Assim, a recuperação e o uso desses subprodutos são encorajados por esses órgãos, a fim de ofertar novos produtos e conservar o meio ambiente.

Atualmente, o Brasil é o quarto maior produtor de leite do mundo (EMBRAPA, 2017), e segundo o CONAB (2014) em 2013 foram produzidas mais de 860 mil toneladas de queijo, gerando 7,7 milhões de toneladas de soro. Assim, a possibilidade de aplicação do soro

de queijão é fundamental, pois este apresenta em sua composição aproximadamente 27% (m m^{-1}) de proteínas (HICKEYA et al., 2017). Essa fração proteica é composta por beta-lactoglobulina (BLG), alfa-lactoalbumina (ALA), albumina do soro bovino (BSA) e imunoglobulinas (IG), e as frações mais representativas são BLG e ALA, com cerca de 29,2% (m m^{-1}) e 25,4% (m m^{-1}), respectivamente (MARKIEWICZ-KESZYCKA et al., 2013)

3.2 PROGRAMAÇÃO LINEAR

A técnica de programação linear foi consolidada por George Dantzig, em 1947, quando desenvolvia técnicas de otimização para problemas militares, pelo método simplex, e devido à complexidade dos cálculos matemáticos, a técnica só se difundiu com o surgimento do computador (PRADO, 2010). A ideia básica da programação linear consiste em encontrar o máximo ou o mínimo de um objetivo, sob restrições lineares previamente impostas (YANG, 2017).

A programação linear é uma ferramenta matemática baseada em algoritmos com a finalidade de resolver problemas de otimização. Constitui-se de um aprimoramento da técnica de resolução de sistema de equações lineares via inversões sucessivas de matrizes, tendo como vantagem incorporar uma equação linear adicional representativa de um dado comportamento que deve ser otimizado. Esta ferramenta foi criada, a fim de oferecer subsídios técnicos para tomadas de decisão que envolvessem a distribuição ótima para resolução de um determinado problema. Como resultado de pesquisa foi nomeado como método Simplex (CAIXETA-FILHO, 2014), sendo o algoritmo mais utilizado em software de programação linear. Este método utiliza uma planilha do Excel (Microsoft), através do aplicativo - *Solver*, selecionando as células de destino, células de variáveis e as restrições.

A programação linear possui aplicação em diversas áreas buscando a otimização de um determinado problema, seja através da maximização ou minimização de uma dada função linear. Alguns exemplos podem ser citados, como minimizar custos ou maximizar lucros de produção, políticas de estoques, fluxos de caixa, decisões de investimentos, dentre outros. No entanto, alguns estudos utilizaram esta ferramenta para formulação de alimentos, como a maximização de lucros definindo o ponto ótimo de transformação de passas e balas de banana (SOUZA et al., 1999), otimização de custos envolvidos na fabricação de biscoitos *cracker* aumentando a produtividade (MELO et al., 2004) e maximização de lucros em indústrias de soja (SBARDELOTTO; LEANDRO, 2008).

Porém, a programação linear também pode ser utilizada para outras finalidades relacionadas à funcionalidade do produto alimentício, como por exemplo, a otimização de uma dieta balanceada para crianças com recomendações nutricionais relatada por Briend et al. (2003), a maximização de calorias de uma pasta de vegetais para sopa desidratada avaliado por Larrosa et al. (2011), a maximização de proteínas para pasta de vegetais por Rocha et al. (2014) e a maximização de atividade antioxidante de pasta de vegetais por Larrosa et al. (2015).

Para compreender melhor o uso desta ferramenta é necessário inicialmente definir o objetivo básico do problema que se deseja resolver tais como: minimizar perdas de processamento, maximizar lucros, minimizar tempo de produção, ou ainda, minimizar conteúdo de gordura em alimentos, maximizar teor de carotenoides, maximizar conteúdo proteico, minimizar conteúdo de açúcar no produto, dentre outros. Esta função é representada por uma equação chamada “função objetiva”, a qual deverá ser maximizada, minimizada ou até mesmo se igualar a um dado valor. A função objetiva para um modelo de programação linear é uma função linear que avalia a qualidade de uma solução para um dado problema, o modelo utilizado sempre irá avaliar todas as combinações possíveis para a resolução do problema. Esse modelo é capaz de avaliar cada solução, associado com as funções objetivas, buscando algo que seja maximizado ou minimizado (BETTINGER, 2017).

O modelo de programação consiste em achar e otimizar a função objetiva, satisfazendo diversas inequações lineares (restrições) apresentadas nas Equações 1 a 5:

$$Z = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_n x_n, \quad (1)$$

com as restrições:

$$a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \dots + a_{1n} x_n \quad (\geq \text{ou} \leq \text{ou} =) \quad b_1 \quad (2)$$

$$a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + \dots + a_{2n} x_n \quad (\geq \text{ou} \leq \text{ou} =) \quad b_2 \quad (3)$$

$$a_{m11} x_1 + a_{m12} x_2 + \dots + a_{m1n} x_n \quad (\geq \text{ou} \leq \text{ou} =) \quad b_m \quad (4)$$

$$\text{e que } x_1 \geq 0 ; x_2 \geq 0 ; \dots ; x_n \geq 0 \quad (5)$$

O método simplex consiste nas seguintes etapas: Conhecer a solução básica factível (solução inicial) que, se resolvido algebricamente, consiste em arbitrar valores às variáveis excedentes de modo que o número de incógnitas seja igual ao número de equações e, com isso, resolvendo o sistema chega-se à solução básica. Posteriormente, verifica-se se a solução encontrada é ótima; se for, o processo está encerrado. Se não for ótima, é porque uma das soluções adjacentes à solução atual fornece um valor maior (no caso de maximização) para

função objetiva. Então, o simplex adota uma nova solução e, novamente, compara com as soluções adjacentes e, assim sucessivamente, até o resultado da função objetiva convergir para um valor de ótimo de acordo com as restrições adotadas (PUCCINI; PIZZOLATO, 1987).

3.3 SECAGEM DE VEGETAIS

A secagem pode ser compreendida por duas definições similares sendo uma física e uma tecnológica. Assim fisicamente, a secagem é definida como a operação unitária que promove as transferências simultâneas de calor e massa, fenômenos no qual fundamenta-se na teoria de migração de água por difusão, baseada na Lei de Fick em função do gradiente de umidade (LEWIS, 1921). Na definição tecnológica, a secagem é considerada um dos métodos de preservação de alimentos mais antigos e eficazes, pois consiste na remoção de umidade do material na forma vapor (OKOS et al., 1992), promovendo o aumento do tempo de conservação, além de favorecer a manutenção da qualidade, facilitando o armazenamento e o transporte, devido à considerável redução de tamanho que ocorre nos materiais secos (MUJUMDAR; HUANG, 2007).

A operação de secagem é estudada há anos e seus fundamentos amplamente difundidos. No entanto, novos estudos têm grande importância no setor agroindustrial, pois a aplicabilidade de seus fundamentos dá-se desde o dimensionamento de silos e armazéns, como por exemplo a estocagem de grãos de soja e arroz, impedindo que ocorra a transformação bioquímica dos grãos em sementes. Como também, a secagem é uma das melhores alternativas na redução das perdas do setor agrícola, (DELELE; WEIGLER; MELLMANN, 2015), pois um terço dos vegetais produzidos no mundo, são desperdiçados ou perdidos (GUSTAVSSON et al., 2011) não chegando ao consumidor. Essas perdas ocorrem principalmente nas etapas pós-colheita de pré-processamento e comercialização, onde os vegetais sofrem injúrias físicas e químicas, devido à falta de cuidado no manuseio e as reações de maturação, respectivamente, também, os vegetais em sua maioria possuem uma elevada quantidade de água, em torno de 85% (m m^{-1}) em média, sendo este um fator determinante para seu tempo de vida útil.

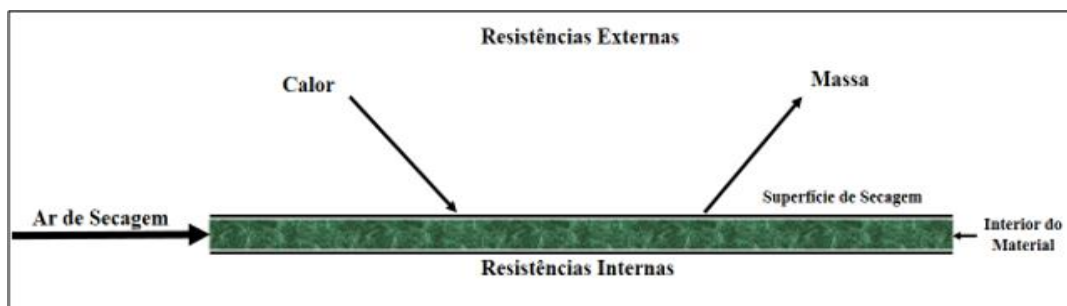
O Brasil é geograficamente classificado como um país de clima subtropical, por estar localizado abaixo do Trópico de Capricórnio, no entanto, por ser um país de dimensões continentais, apresenta diferentes tipos de clima, como o equatorial, tropical, semiárido, tropical de altitude, tropical atlântico e subtropical, fazendo com que sua produção agrícola seja vasta e abundante. Mesmo tendo uma inúmera diversidade de cultivares, as diferentes regiões brasileiras não produzem as mesmas espécies devido as alterações climáticas. Dessa forma, a

operação de secagem proporciona ofertar produtos hortícolas desidratados em regiões com escassez de áreas produtivas ou que o clima não seja propício para a plantação de determinados cultivares. Além disso, tais produtos são facilmente transportáveis, pois possuem um volume menor do que em sua forma hidratada, fazendo com que seja possível suprir também o mercado externo, locais aos quais jamais chegariam na sua forma *in natura*. Em vista disso, estudos sobre a secagem de produtos agrícolas tem sido conduzidos com sucesso, em vegetais como batata (GOULA; KOKOLAKI; DAFTSIU, 2017; RAHIMI, et al., 2017), cebola (MITRA et al., 2011; MOTA et al., 2010), cenoura (VISHWANATHAN; GIWARI; HEBBAR, 2013), manga (MEDEIROS et al., 2017), repolho (YANG et al., 2013), tomate (AZZEZ et al., 2017; BENNAMOUN; KHAMA; LÉONARD, 2015), nozes (CHEN et al, 2020), trigo (JIANG et al., 2020) entre outros produtos.

Assim, a continuidade e o aprimoramento dos estudos em secagem tornam-se fundamentais e atraentes economicamente, já que se trata de uma operação onerosa devido à grande demanda energética necessária para que ocorra o processo (HU et al., 2016), e elevadas cargas energéticas estão relacionadas com as altas taxas de transferência de calor necessárias para a remoção de umidade do sólido por evaporação (PERRY; CHILTON, 1980). Os estudos tem como objetivo principal melhorar a operação, reduzir custos e aumentar a qualidade do produto final, baseando-se nos fundamentos já conhecidos de transferências de calor e massa. Tornando-se de extrema importância no processamento de vegetais, sendo capaz de evitar problemas ambientais com os excedentes gerados, agregar valor no produto final e ofertar um produto de boa qualidade (MUJUMDAR, 2014).

Segundo Mujumdar (2006), a transferência de energia, principalmente na forma de calor, ocorre do ambiente circundante para superfície do material, evaporando a água presente nela, e essa transferência de calor pode ocorrer por convecção, condução ou radiação ou combinação destes. O outro fenômeno de transporte que ocorre é a transferência de massa, na forma de umidade, do interior do sólido para sua superfície e posterior evaporação. Na transferência de calor, a remoção de água na forma de vapor a partir da superfície do material depende das condições externas de temperatura, umidade, área de exposição e pressão. Na transferência de massa, o movimento da umidade dentro do sólido, é função da natureza física do sólido, temperatura e umidade. Podendo qualquer um destes fatores ser o limitante que regulará a taxa de secagem, e essas transferências são de naturezas externa (meio de secagem) e interna (características físicas constitutivas do material), conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 – Esquema do fundamento do processo de secagem em material sólido em camada delgada.



Fonte: Tobinaga e Pinto (1992), com modificações.

A remoção de água e as transferências térmicas na secagem em leito móvel ocorrem fisicamente pelos mesmos mecanismos que a secagem em leito fixo, entretanto, a determinação de parâmetros mais fundamentalistas como a difusividade efetiva do material, torna-se de praticamente indeterminável nesses equipamentos, por isso existe a necessidade do estudo em diferentes equipamentos para o mesmo material, a fim de fornecer um conjunto completo de informações sobre aquele produto.

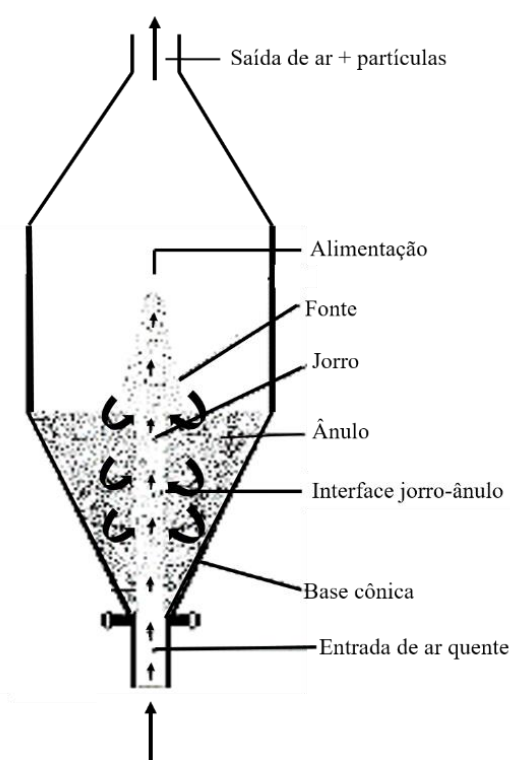
Durante a secagem em leito móvel, o material é pulverizado ou aspergido sobre partículas que se encontram a mesma temperatura do ar secagem, formando uma película fina úmida. Essas partículas tendem a seguir o fluxo de ar quente pela câmara de secagem, no decorrer do caminho a película começa a receber calor do ar e da partícula e, conseqüentemente, vai perdendo umidade, iniciando o processo de secagem, conforme a Figura 2. Quando a película está completamente seca ela torna-se friável, e com a colisão entre as diversas partículas que compõem o leito começa liberação de pequenas partículas de material (pó), como apresentado na Figura 3, que são levadas pelo fluxo de ar quente e recolhidas em um dispositivo separador (gás/sólido) de partículas, como por exemplo um ciclone.

O conhecimento dos mecanismos envolvidos na secagem permite, então, evitar danos no material a partir do controle da taxa de secagem (OLIVEIRA et.al, 2010). Geralmente, durante o processo de secagem de alimentos em camada delgada, a transferência de calor ocorre por convecção, sendo denominada secagem convectiva, nela o ar aquecido, em contato com o material a ser seco, transfere calor para a superfície do material sólido, aquecendo-a e criando um gradiente de temperatura com o interior do material.

O gradiente de temperatura promoverá a transferência de calor por condução, sendo tal calor utilizado para aquecer tanto o material sólido como a água nele contida. O aumento da temperatura da água presente no material, aumentará a sua pressão de vapor, criando condições

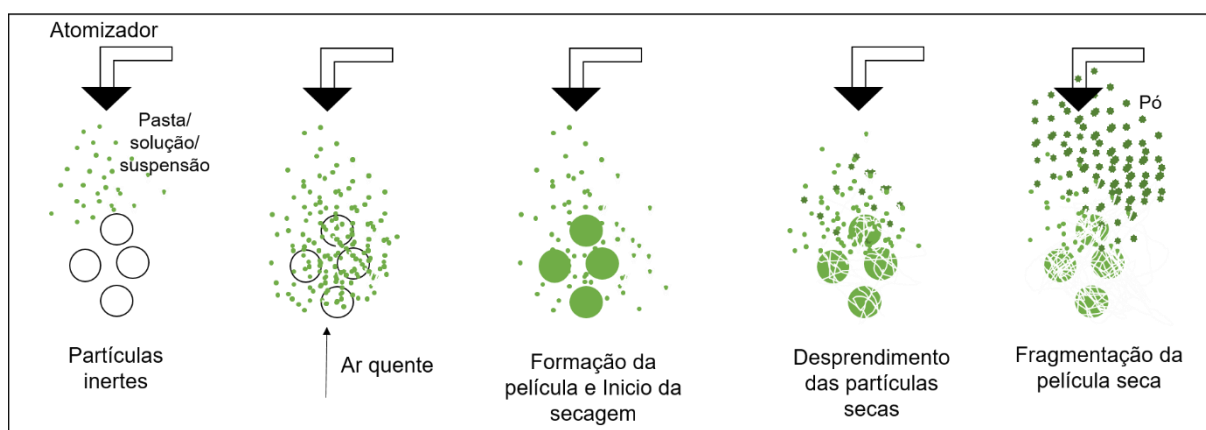
favoráveis para a transferência de massa de água do interior do material para o ar externo. Simultaneamente, ocorre também a formação de um gradiente de água nas camadas do material e, através do mecanismo de difusão molecular, o líquido mais interno migra para a superfície, e da superfície migra para a corrente de secagem por evaporação criando novos gradientes de umidade (MILMAN, 2002).

Figura 2 – Esquema do fundamento do processo de secagem em leito móvel.



Fonte: Próprio Autor

Figura 3 – Esquema do processo de formação de película e desprendimento de partículas em leito móvel.



Fonte: Próprio Autor

O conhecimento do mecanismo de migração interna de água para a superfície é muito importante para a elucidação do fenômeno de secagem. A migração de umidade através do sólido pode ocorrer por diversos mecanismos distintos (TOBINAGA; PINTO, 1992) como:

Transporte de água na forma de vapor:

- Difusão devido ao gradiente de concentração
- Difusão de Knudsen
- Difusão térmica
- Escoamento viscoso

Transporte de água líquida:

- Difusão em termos do gradiente de umidade
- Escoamento capilar
- Difusão superficial
- Movimento por gravidade

Devido as otimizações na operação de secagem de frutas e hortaliças, os consumidores tornaram-se mais exigentes com a relação à qualidade dos produtos ofertados, pois era comum encontrar produtos desidratados com aspecto de tostado e/ou murcho. Sendo este fato atribuído a não existência de padrões de qualidade nas características do produto ofertado, influenciando diretamente na procura por parte dos consumidores. Com isso, estudos mais recentes visam unir melhorias do processo de operação juntamente com as características do produto seco, procurando sempre mantê-lo mais próximo de sua forma *in natura*.

A qualidade dos alimentos desidratados depende diretamente das alterações que ocorrem durante o processamento e armazenamento. Algumas destas alterações envolvem modificações na estrutura física, afetando a textura, a reidratação e a aparência do produto final. Outras mudanças são também devido a reações químicas que podem acontecer pelo uso de temperaturas elevadas. No alimento desidratado, a atividade enzimática residual, a atividade microbiana e a reidratação são parâmetros de grande importância, na estimativa da validade do alimento e para fornecer informações ao consumidor.

Durante a operação de secagem convectiva, o alimento sofre perdas dos parâmetros de qualidade, tais como a cor, sabor, textura e tendo muitas vezes uma reidratação deficiente. Os principais fenômenos ligados à perda desses parâmetros são o encolhimento do volume e a formação de uma crosta enrijecida e tostada na superfície do produto, como mostra a Figura 4, os quais são outros problemas a serem levados em consideração na secagem de alimentos.

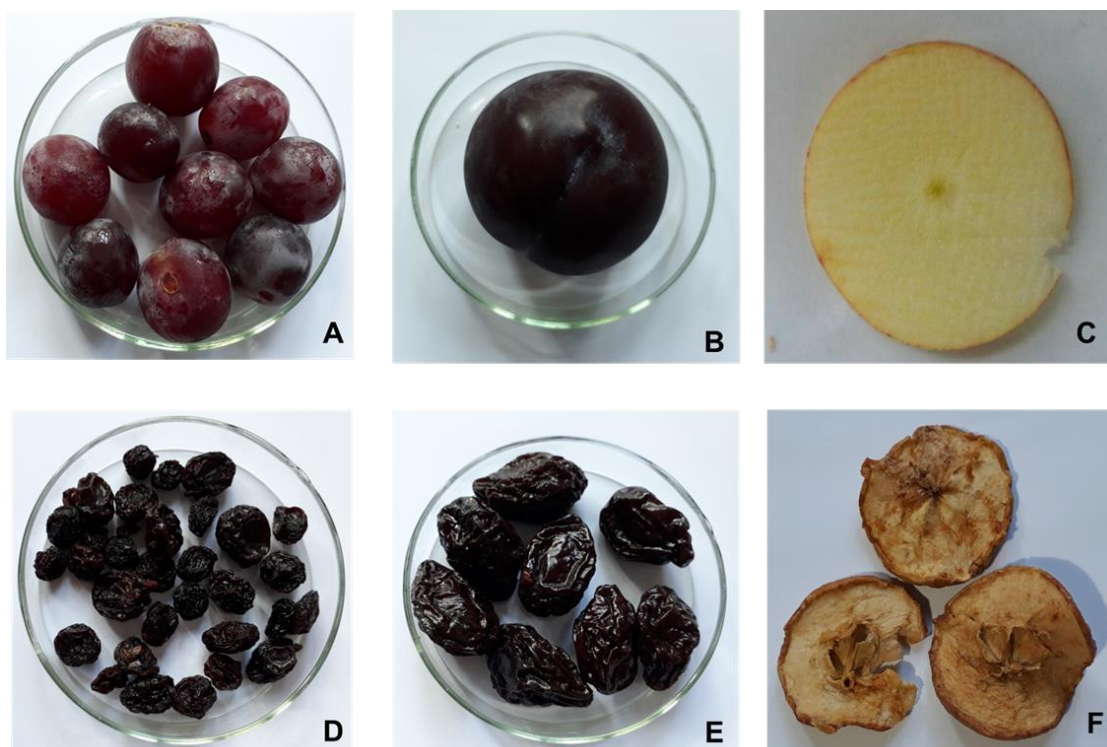
Tabela 1 – Teor de umidade de alguns vegetais consumidos no Brasil.

Vegetal	Umidade (%)	Parte comestível	Referência
Alho (<i>Allium sativum</i> L.)	65,0	Bulbo	Feng et al. (2020)
Alface (<i>Lactuca sativa</i>)	94,5	Folha	Mezquita, Lopez e Muñoz (2020)
Abóbora (<i>Cucurbita</i>)	88,0	Fruto	Rojas, Silveira e Augusto (2020)
Batata rosa (<i>Solanum tuberosum</i>)	78,0	Caule	Monteiro et al. (2020)
Cebola (<i>Allium cepa</i> L.)	88,0	Bulbo	Górnicki, Kaleta e Choińska (2020)
Cenoura (<i>Daucus carota</i> L.)	84,0	Raiz	Górnicki, Kaleta e Choińska (2020)
Couve (<i>Brassica oleracea</i>)	91,0	Folha	Lao et al. (2019)
Mandioca (<i>Manihot esculenta</i>)	67,0	Raiz	Isaac-Bamgboye, Enujiugha e Oluwamukomi (2020)
Milho verde (<i>Zea miziz</i>)	~75,0	Semente	Xie et al. (2020)
Tomate (<i>Lycopersicum esculentum</i>)	94,0	Fruto	López-Vidaña et al. (2020)

O encolhimento e a tenacidade do produto seco são aumentados quando a secagem do produto é prolongada, tendendo a reduzir a capacidade de reidratação. A capacidade de reidratação é alterada devido às fissuras criadas quando a água deixa o material, produzindo danos estruturais no produto seco (SALINAS et al., 2018) e, também alguns poros e capilares

que se encontravam encharcados ao secarem fecham-se, fazendo com que a quantidade de água evaporada não seja exatamente igual a reconstituída.

Figura 4 – Uva *red globe* (*Vitis vinifera* L.), ameixa (*Prunus domestica* L.) e maçã fuji (*Malus domestica*): *in natura* (A, B e C, respectivamente) e desidratadas (D, E e F, respectivamente).



Fonte: Rocha et al. (2018a)

As mudanças químicas que ocorrem durante a secagem são ligadas, principalmente, as substâncias específicas peculiares de cada matéria-prima. Como por exemplo, no estudo de Rocha et al. (2014) foi constatado que na secagem de pasta de vegetais em leito de jorro, no experimento realizado a temperatura do ar de entrada de 110°C, os compostos fenólicos aumentaram em relação aos demais experimentos em temperaturas menores, e mesmo sabendo que os fenóis são termossensíveis, esse aumento foi atribuído a presença de precursores de moléculas fenólicas na matéria-prima, formando compostos fenólicos por interconversão não-enzimática.

Existe ainda durante a secagem de alimentos, a formação de pigmento de origem não-enzimática conhecida por reação de Maillard, que também é uma mudança química. Nessa reação ocorre a condensação entre um grupamento carbonila, que pode ser oriundo de açúcares

redutores, aldeídos ou cetonas, e um grupamento amino proveniente de quaisquer compostos nitrogenados, como proteínas (WANG et al., 2011). Essa reação é catalisada pelo aquecimento, logo, ela pode ocorrer durante o processamento, armazenamento e cocção do produto. Normalmente, a reação de Maillard é dividida em três estágios distintos: na fase inicial, a condensação do grupo carbonil-amino produz uma série de reações, onde ocorrem combinações chamadas de rearranjos de Armadori, que darão início a segunda etapa, que consiste na formação da base de Schiff. A terceira fase é marcada formação de compostos voláteis responsáveis pelo cheiro característico do produto, conhecido como degradação de Strecker, e nessa etapa também ocorrem algumas reações intermédias nas quais surgirá o hidroximetilfurfural, originando as melanoidinas. As alterações ocorridas durante a reação de Maillard reduzem a solubilidade e o valor nutritivo das proteínas, porém segundo WU et al. (2014), as melanoidinas podem exercer um efeito antioxidante, podendo ser usada como aditivo para alimentos funcionais.

Para inibição das reações enzimáticas pode ser empregado pré-tratamentos, como pulverização de metabissulfato de sódio e cloreto de cálcio (MWENDE; OWINO; IMATHIU, 2017). Tais tratamentos visam inibir a atuação das enzimas oxidativas, como as peroxidases e polifenoloxidasas, responsáveis pela degradação dos compostos fenólicos que dão início à reação de escurecimento enzimático. Esta reação ocorre em três etapas sequenciais (MURATA et al., 1995); na primeira, as enzimas, denominadas monofenol mono-oxigenases, hidroxilam um monofenol para formar um difenol de coloração incolor; a próxima reação é a oxidação do difenol em compostos de cor ligeiramente amarelada, as quinonas; finalmente as quinonas sofrem reações secundárias, enzimáticas ou não, formando os pigmentos marrons característicos do fenômeno. A formação de pigmentos de origem enzimática é facilmente observada em frutas ou vegetais cortados ou com sua superfície injuriada, que ficam expostas à ação do oxigênio. Isso acontece porque quando o vegetal se encontra intacto suas enzimas encontram-se retidas nas células, não havendo possibilidade de reação, e após o corte ou fratura os fluidos celulares entram em contato com ar iniciando as reações de degradação, que geralmente são favorecidas pela temperatura de secagem.

Outro fator causador de perda de qualidade dos vegetais *in natura* são reações microbiológicas, causadoras da deterioração dos tecidos vegetais, devido à proliferação de bactérias, fungos e leveduras, em substratos com alto valor de atividade água. No entanto, esse parâmetro pode ser controlado com o emprego das boas práticas de fabricação (BPF) e da análise de perigos e pontos críticos de controle (APPCC), em que consistem na aplicação de

procedimentos para garantir a produção de produtos seguros. A secagem também é eficaz na inibição de microrganismos devido às altas temperaturas de operação.

3.3.1 Secagem de pastas de vegetais

Nas últimas décadas as pesquisas em secagem voltaram-se para manter ou melhorar as propriedades nutritivas e sensoriais do produto desidratado, mediante a otimização das condições de processo, como o uso de pré-tratamentos, equipamentos novos ou melhorados ou pela combinação de técnicas de secagem (MUJUMDAR; HUANG, 2007). Estudos mais aplicados na secagem vegetais têm como prioridade preservar propriedades de qualidade como vitaminas, compostos antioxidantes e outros nutrientes, reduzir alterações na cor e textura, densidade e porosidade, mas sabe-se que essas perdas são altamente dependentes da condição e do método de secagem.

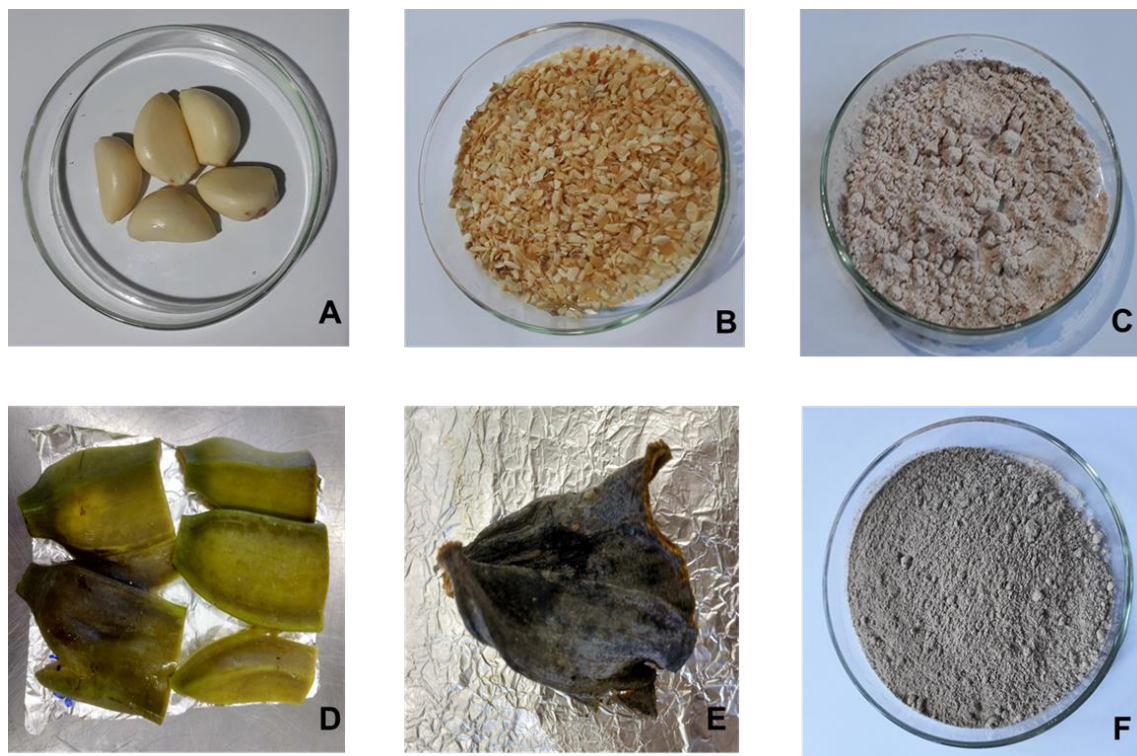
Com relação à aparência do produto final, sua apresentação na forma de pó é mais desejável, pois os vegetais secos inteiros geram um produto com aspecto murcho e quando seco em fatias se tornam friáveis, como mostrado na Figura 5, perdendo seu formato original e diminuindo seu valor. Estas formas são fortemente afetadas pelo encolhimento, sendo que na forma de pó o produto final é facilmente incorporado em formulações.

Uma alternativa para melhorar o produto seco é optar por secá-lo na forma de pasta, tornando possível fazer formulações que antecedem a operação de secagem, o que proporcionará um produto final íntegro e homogêneo. Pois, os pós que serão secos individualmente para posterior mistura, podem apresentar granulometrias distintas e partículas visivelmente não-uniformes, deixando o produto com aspecto heterogêneo. Isso ocorre porque a maioria dos materiais vegetais é composta por estruturas de diferentes escalas e funções. De acordo com (RAHMAN et al., 2018) essas escalas são classificadas por macroescala, mesoescala e microescala, sendo o exemplo escolhido pelo autor foi a composição estrutural de uma maçã, onde são encontrados tecidos diferentes, como os tecidos do vórtice, dos córtex externo e interno.

Salinas et al. (2018), Park e Yoon (2018) e Olaniyan, Adeoti e Sunmonu (2017) secaram yácon, batata e tomate, respectivamente, na forma de pastas. Nos estudos foram avaliadas propriedades como funcionalidade, estrutura do material, características sensoriais e reológicas, compostos antioxidantes e reconstituição do pó, além de diferentes condições de secagem e seus parâmetros. Os autores alcançaram melhores qualidades dos produtos em pó,

devido às inúmeras respostas que foram estudadas e avaliadas a fim de melhorar o processamento e a operação de secagem.

Figura 5 – Alho (*Allium sativum*) e casca de banana verde (*Musa spp.*): (A e D) *in natura*, (B e E) na forma desidratadas, e seus produtos finais na forma de pó (C e F), respectivamente.



Fonte: Rocha et al. (2018a)

A secagem de pastas destaca-se positivamente no aproveitamento de excedentes de produção, devido à possibilidade de secar produtos que ainda estão em condições de consumo, mas não atendem as exigências dos consumidores. Os vegetais sofrem excessivas perdas pós-colheita ao longo da sua cadeia de consumo, essas perdas concentram no transporte, armazenamento e no processamento.

Larrosa et al. (2015) realizou a formulação de uma pasta composta por diferentes vegetais, e nessa formulação foi otimizada a atividade antioxidante, sendo que a pasta foi seca em leito de jorro cônico. O pó seco apresentou uma alta atividade antioxidante total (81,3% de inibição do DPPH), teor de umidade inferior a 0,10 g g⁻¹, e com aspecto fino e homogêneo, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Produto desidratado da pasta de vegetais seca em leite de jorro cônico.



Fonte: Larrosa (2012).

As pastas de vegetais secas podem ser empregadas em uma série de formulações alimentícias, como aditivos ou produto principal, tais como, molhos, sopas, misturas instantâneas de sopas e cremes, e alguns produtos alimentares especiais. Assim, a secagem torna-se uma operação fundamental no processamento de vegetais, sendo capaz de evitar problemas ambientais com os excedentes gerados, e agregar valor no produto final, ofertando um produto de boa qualidade.

A secagem de formulações tem como objetivo ofertar novos produtos e reduzir os excedentes de produção, por meio do aproveitamento inteligente dessa matéria-prima. Os estudos sobre a secagem de produtos agrícolas foram conduzidos com sucesso, em formulações como leite-mirtilo (BRAGA; ROCHA, 2013; BRAGA; ROCHA, 2015), pastas de vegetais (LARROSA et al., 2015) e pastas enriquecidas (ROCHA et al., 2014; ROCHA et al., 2016).

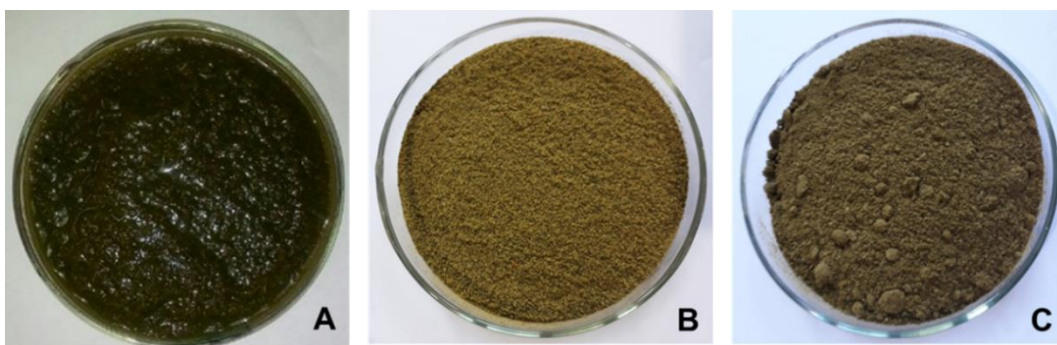
O enriquecimento consiste em complementar ou suplementar formulações alimentícias com algum componente que se apresente em pouca quantidade na composição pré-estabelecida. Um nutriente de grande importância são as proteínas, devido os vegetais terem um déficit deste nutriente. Quando se opta por realizar o enriquecimento proteico, por exemplo, devem ser escolhidas fontes de alta concentração proteica capazes de trazerem benefícios à saúde ou possuírem propriedades funcionais versáteis (RITTIG et al., 2016).

No caso das proteínas existem várias evidências sobre os bons aspectos físicos, químicos, nutricionais e biológicos das proteínas de origem animal (SMITHERS, 2015) e, juntamente, com a procura por alimentos saudáveis e avanço das tecnologias de processamento,

as proteínas têm grande importância na suplementação de formulações alimentícias (QI; XIAO; WICKHAM, 2017). Também é possível otimizar a quantidade de algum nutriente já existente, como a atividade antioxidante no estudo de Larrosa et al. (2015).

Rocha (2016) estudou a formulação de duas pastas enriquecidas proteicamente, uma com plasma bovino e outra com soro de queijo, secas em leito de jorro cone-cilíndrico. Nesse estudo para obtenção de um produto enriquecido foi utilizada a técnica de programação linear, a qual foi desenvolvida por um conjunto de restrições a fim de atingir um teor de 20% (m m^{-1}) de proteínas. A pasta de vegetais era composta por cebola (*Allium cepa*), tomate (*Lycopersicon esculentum*), batata (*Solanum tuberosum*), cenoura (*Daucus carota*) e couve (*Brassica oleracea*), e estas matérias-primas eram pobres em proteínas, havendo a necessidade de acrescentar um componente rico em proteínas. As fontes proteicas foram escolhidas considerando o elevado valor nutricional dos subprodutos da agroindústria, plasma bovino e o soro de queijo, que são ricos em proteínas e que podem ser facilmente incorporados a formulações alimentícias, tornando-os uma alternativa a redução de impactos ambientais devido à contaminação do solo e de afluentes, e a diminuição de custos com tratamento de efluente, a Figura 7 mostra os produtos obtidos.

Figura 7 – Pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo: (A) *in natura*, (B) seca em bandeja e, (C) seca em leito de jorro.



Fonte: Rocha et al. (2018a)

Ursache et al. (2018) extraíram carotenoides de bagas de espinheiro marítimo (*Hippophae rhamnoides L.*, ssp. *Carpatica*), um arbusto encontrado na Ásia e na Europa, a fim de encapsulá-los com proteínas do soro do queijo, goma de ácacia e óleo de groselha. Após essa mistura foi seca em *spray dryer*, gerando um pó com alto teor de antioxidantes, e os resultados da microscopia e de FT-IR do pó obtido, indicaram que as moléculas de carotenoides totais estavam envolvidas por películas de proteínas do soro de queijo, e o pó apresentou aspecto

esferoide de 2-30 μm , além das bandas específicas para carotenoides. Depois, o pó obtido foi testado em formulação de *muffins*, e estes apresentaram depois de assados um total teor de carotenoides de $24,2 \pm 12,9 \text{ mg kg}^{-1}$.

Khanji et al. (2017) estudaram o encapsulamento da curcumina em caseínas micelares e a produção de pó foi feita por *spray drying*. Foi verificado que aproximadamente 97% da curcumina foi retida e o pó apresentou uma morfologia das micelas de caseínas (MC). As propriedades higroscópicas foram determinadas, e refletiram pequenas diferenças nos sítios hidrofóbicos disponíveis quando a curcumina estava ligada à caseína, favorecendo interações com a água nos pós de micela de enriquecidos com curcumina. A atividade antioxidante do pó apresentou 88% de curcumina ativa. Demonstrando que o encapsulamento de curcumina em micelas de caseínas sob sua forma em pó ajudou a proteger sua atividade antioxidante, sem influenciar as propriedades das micelas de caseínas. Este estudo permitiu a incorporação de curcumina via matriz MC como ingrediente alimentar ativo disponível em estado de pó utilizável como leite em pó clássico em várias formulações de alimentos.

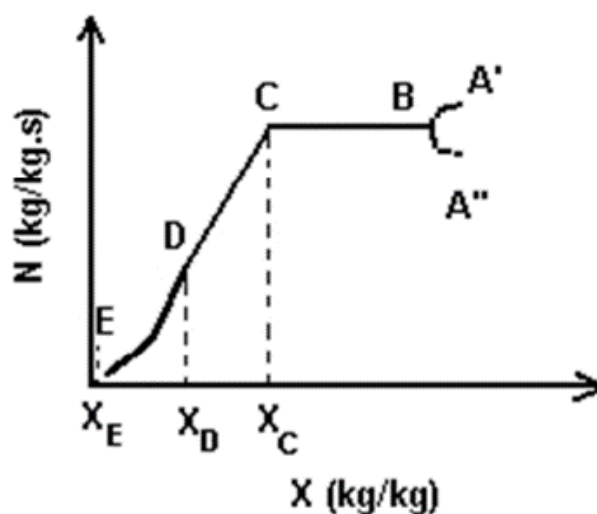
Plazzotta, Calligaris e Manzocco (2018) secaram rejeitos do processamento de cortes frescos de salada, e foram submetidos à secagem ao ar, liofilização e secagem supercrítica com CO_2 com ou sem etanol. Todos os experimentos de secagem foram seguidos de moagem do produto para obtenção de pó. A secagem ao ar produziu um material marrom e rico em fibras ($> 260 \text{ g kg}^{-1}$). A liofilização manteve a estrutura vegetal e a cor, e preservou parcialmente os polifenóis. A secagem supercrítica com CO_2 , com etanol como co-solvente, produziu um material capaz de reter grandes quantidades de água e óleo ($43,2 \text{ g}_{\text{água}} \text{ g}^{-1}_{\text{amostra seca}}$ e $35,2 \text{ g}_{\text{óleo}} \text{ g}^{-1}_{\text{amostra seca}}$). Os autores concluíram que os produtos secos derivados dos rejeitos de saladas poderiam ser usados como ingredientes funcionais em formulações alimentícias.

3.3.2 Cinética de secagem

O conhecimento da cinética de secagem de materiais biológicos é essencial para a modelagem, otimização e controle do processo, assim, os modelos matemáticos são usados para a compreensão de novos sistemas de secagem ou para otimização de processos já existentes. Estudos da secagem de vegetais têm investigado os modelos teóricos e empíricos utilizados para descrever a operação de secagem, como, abacate (AVHAD; MARCHETTI, 2016), *hawberry* (DUAN, 2017), yacon (FRANCO et al., 2017), gengibre (LV et al., 2017), mirtilo (YU et al., 2016), cogumelos (ZHANG et al., 2016) entre outros.

Geralmente, a caracterização da secagem é representada pelas curvas do adimensional de umidade do material ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo (t), como também, da taxa de secagem (N) em função da umidade do material ($\bar{X}$). A operação de secagem é dividida em um período de taxa constante e um ou dois períodos de taxa decrescente, conforme mostrado na Figura 8 (CHIRIFE, 1983; FORTES; OKOS, 1980; STRUMILO; KUDRA, 1986).

Figura 8 – Curva da taxa de secagem (N) em função da umidade do sólido (X).



Fonte: Strumilo e Kudra (1986)

O início da secagem é caracterizado por um período inicial de aquecimento ou de resfriamento do material (segmentos A''-B e A'-B, respectivamente), até o sólido atingir a temperatura de equilíbrio, que corresponde aproximadamente a temperatura de bulbo úmido do ar de entrada. Após, inicia o período de taxa constante (segmento B-C da Figura 1), onde a superfície do material tem um alto teor de umidade e, a secagem ocorre como se o sistema fosse água pura evaporando à temperatura de bulbo úmido do ar. As resistências as transferências de calor e massa apresentam-se somente na corrente de ar, e a taxa de evaporação da água não muda em relação ao tempo. O teor de umidade que existe ao final do período de taxa constante é denominado de umidade crítica (X_C), e neste ponto, o movimento do líquido para a superfície do sólido torna-se insuficiente para substituir o líquido que está sendo evaporado. O teor de umidade crítica depende da facilidade com que a umidade se desloca no interior do sólido.

O primeiro período de taxa decrescente ocorre quando a superfície do material começa a apresentar zonas secas (segmento C-D da Figura 1); assim, a taxa de evaporação da água continua sendo superficial, porém começa a diminuir devido a diminuição da área superficial

úmida do material. No segundo período de taxa decrescente, o sólido não apresenta mais umidade na sua superfície, e toda evaporação ocorre a partir do interior do material (segmento D-E da Figura 1); os principais mecanismos de transporte sugeridos neste período são: escoamento capilar, difusão de líquido e difusão de vapor, sendo para o caso de vegetais, a difusão de líquido é o mecanismo predominante. O teor de umidade de equilíbrio (X_e) é atingido quando a pressão de vapor sobre o sólido é igual à pressão parcial do vapor no ar secante, e desta forma, chegando ao fim da secagem (AZEVEDO; ALVES, 2013).

3.3.2.1 Umidade de equilíbrio

Sabe-se que a maioria dos alimentos são sistemas multifásicos, tendo a água como um componente importante, sob uma variedade de condições externas, incluindo temperaturas de congelamento, temperaturas ambientes e altas pressões. A atividade de água (a_w) é usada frequentemente como parâmetro termodinâmico, sendo conceitualmente definida por Lewis e Randall (1961) como: “Atividade é, a uma dada temperatura, a razão entre a fugacidade de uma substância e sua fugacidade, em algum estado que, por conveniência, tenha sido escolhido como um estado padrão”. Fugacidade é a medida da tendência de fuga de uma substância, que pode ser substituída pela pressão de vapor, desde que o vapor se comporte como um gás ideal, assim é possível estimar de forma experimental a atividade de água presente nas substâncias.

O ponto onde o teor de umidade do material atinge o equilíbrio com o ar de secagem é denominado de umidade de equilíbrio, e é um parâmetro muito importante para a maioria dos modelos de secagem. A relação entre o conteúdo de umidade de equilíbrio do material e a atividade de água correspondente, para uma dada temperatura, é conhecida como isoterma de sorção. As isotermas representam a perda de umidade (dessorção) ou o ganho de umidade (adsorção) em função da atividade de água (a_w) do ar. Tipicamente, o conteúdo de água de equilíbrio do material será maior na dessorção do que na adsorção, à uma determinada atividade de água (a_w) e temperatura do ar, existindo dessa forma a histerese de sorção (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Considerando os fenômenos físicos, é possível afirmar que a histerese é de fato uma inconsistência termodinâmica, porque, conforme Labuza e Altunakar (2020) o potencial químico é uma função de estado, portanto, um produto a mesma composição e atividade de água, deveria conter a mesma umidade. Esses autores apontam como uma das razões para as diferenças no teor de umidade para o mesmo produto na mesma faixa de atividade de água é que, durante a dessorção, alguns solutos podem supersaturar abaixo de sua cristalização,

retendo mais água à medida que a atividade diminui. Outra razão seria que os capilares podem esvaziar-se de forma diferente após dessorção, pois, as extremidades estreitas dos poros superficiais irão fechar e reter água internamente, impedindo a liberação de água adsorção. Ainda tem a hipótese de que a tensão superficial do ângulo de umedecimento, da Equação de Kelvin, difere entre adsorção e dessorção, resultando em um maior teor de umidade na dessorção. Assim, a histerese é a razão pela qual a fração de água ligada é sempre maior na dessorção do que na adsorção, sendo uma consequência de variação na fração de água ligada presente na adsorção e processos de dessorção.

A Figura 9 mostra a forma típica das isotermas de sorção, onde as curvas são caracterizadas por três zonas distintas (A, B, C). Na região A, a água é fortemente ligada aos sítios e indisponível para reações, nessa região há essencialmente sorção de vapor de água na monocamada, não existindo diferença nas curvas de dessorção e adsorção. A região B é uma zona de transição, em que a sorção ocorre nas multicamadas. Na região C ocorre uma tendência na inclinação da curva aumentar, o que é atribuído a condensação capilar e excesso de água em capilares maiores, estando disponível como solvente (MUJUMDAR, 2006).

Estudos sobre a capacidade de sorção e dessorção umidade são importantes para estimar as mudanças nos conteúdos de água que podem ocorrer de acordo com as condições do ambiente. Bem como, definir o teor de água adequado para evitar o início da atividade biológicas e, estabelecer os limites de secagem do produto estudado para impedir reações de oxidação, que ocorrem em baixos teores de umidade (AYRANCI; DUMAN, 2005).

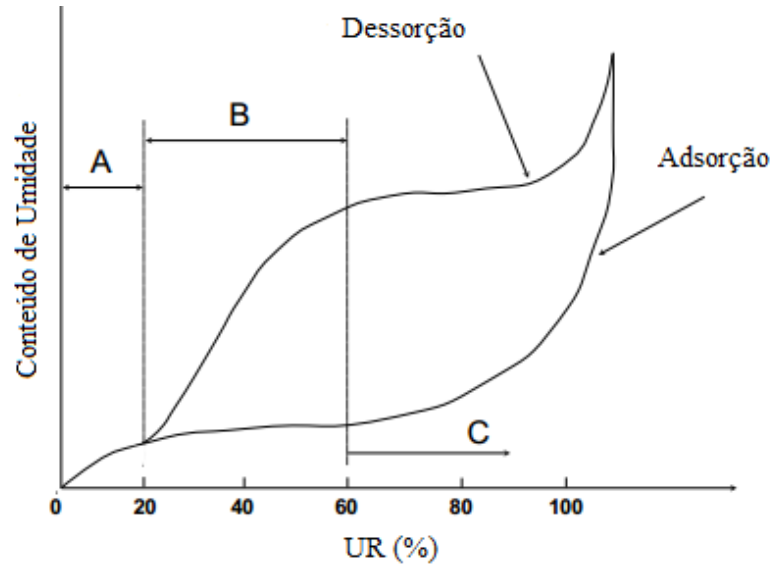
Um grande número de modelos de isotermas são propostos para descrever a umidade de equilíbrio do material em função da atividade de água do ar, sendo os mais citados para alimentos são os modelos de BET (Brunauer, Emmet e Teller) e de GAB (Guggenheim, Anderson e de Bôer) (ANDERSON, 1946; BRUNAUER et al., 1940) sendo que seus parâmetros possuem significado físico, e o de Oswin (KAYA; KAHYAOGU, 2007), considerado empírico, e estão apresentados nas Equações 6 a 8, respectivamente.

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_B \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 - a_w + C_B \cdot a_w)} \quad (6)$$

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_G \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 - k \cdot a_w + C_G \cdot k \cdot a_w)} \quad (7)$$

$$X_e = A_1 \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^{B_1} \quad (8)$$

Figura 9 – Curva típica de isoterma de sorção de sólido.



Fonte: Mujumdar (2006)

3.3.2.2 Propriedades termodinâmicas

Com as informações fornecidas pelas isotermas de sorção, podem-se obter algumas propriedades termodinâmicas, como, calor isostérico de sorção e entropia de sorção, que são fundamentais nas estimativas dos valores energéticos que envolvem o processo de secagem (KAYA; KAHYAOGU, 2007). O calor de sorção deriva da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 9), e remete à estimativa da força de ligação água-sólido, importante para a modelagem de vários processos em alimentos.

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right|_x = -\frac{Q_s - \lambda}{R} = -\frac{q_s}{R} \quad (9)$$

Considerando que o calor de sorção é independente da temperatura e integrando a Equação 9, obtém-se a Equação 10.

$$\ln(a_w) = -\frac{q_s}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (10)$$

Construindo-se um gráfico de $\ln(a_w)$ em função de $1/T$, pode-se determinar o valor de q_s através do coeficiente angular de uma reta obtida via regressão linear, uma vez que o valor de R (constante dos gases) é conhecido. A variação da entropia diferencial que ocorre na operação pode ser calculada pela equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 11). Esta propriedade é proporcional ao número de sítios de sorção a um nível específico de energia (SIMAL et al., 2007).

$$S_d = \frac{q_s - G}{T} \quad (11)$$

Assim a energia livre de Gibbs, é calculada pela Equação 12 (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996).

$$\Delta G = RT \ln(a_w) \quad (12)$$

Combinando as Equações 11 e 12, obtém-se a Equação 13. De forma análoga ao gráfico construído na Equação 9, obtém-se o termo referente à entropia, mas neste caso encontra-se explícito.

$$\ln(a_w) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

A energia livre de Gibbs é influenciada por duas propriedades termodinâmicas relacionadas com a espontaneidade da reação. Assim, se o processo é espontâneo ($-\Delta G$) têm-se entropia positiva e entalpia negativa, o inverso ocorre se o processo for não espontâneo ($+\Delta G$). Os fenômenos físicos, como os de sorção, muitas vezes são avaliados com base na teoria isocinética ou teoria da compensação entalpia-entropia, conforme Equação 14. A temperatura isocinética é apresentada como sendo a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem com a mesma taxa. A teoria compensatória propõe uma relação linear entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996).

$$\Delta H_d = T_\beta \Delta S_d + \Delta G_\beta \quad (14)$$

Para validar a teoria da compensação, a temperatura isocinética deve ser comparada com a média harmônica da temperatura (T_{mh}), assim um padrão de compensação linear somente

existe se $T_\beta \neq T_{mh}$ (Equação 15). Se $T_\beta > T_{mh}$, o processo é controlado pela entalpia, se ocorre o contrário é porque o processo é controlado pela entropia (LEFFLER, 1955).

$$T_{mh} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n_i} 1/T} \quad (15)$$

A caracterização do adsorvente é feita pela determinação do tamanho médio dos poros. A equação de Kelvin (Equação 16) é utilizada para o cálculo de raio crítico e esta equação aplica-se principalmente na região de condensação da isoterma (SINGH et al., 2001).

$$r_c = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \left(\frac{1}{a_w} \right)} \quad (16)$$

A condensação capilar em mesoporos ocorre somente após uma camada de adsorbato de espessura t formar-se nas paredes dos poros, e isso faz com que ela seja considerada um processo secundário. Assim, é necessário levar em consideração a espessura da multicamada t em qualquer cálculo de raio ou largura de grupo de mesoporos (AMGARTEN, 2006). A espessura da camada de água adsorvida é calculada a partir da Equação de Halsey (Equação (17) (SINGH et al., 2001).

$$t = 0,354 \left(\frac{-5}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (17)$$

O raio de poro (r_p) é obtido pela soma do raio crítico r_c , quando ocorre a condensação capilar ou evaporação, e a espessura da multicamada, t , conforme Equação 18 (SINGH et al., 2001).

$$r_p = r_c + t \quad (18)$$

A área superficial específica é importante na determinação das propriedades de ligação água-particulada e é determinada pela Equação 19, usando os valores de umidade da monocamada (CASSINI; MARCAZAK; NOREÑA, 2006).

$$S_0 = X_m \frac{1}{PM_{H_2O}} N_0 A_{H_2O} \quad (19)$$

3.3.2.3 Modelos matemáticos

Modelo Difusivo

Quando a difusão de líquido é a que controla a taxa de secagem (período decrescente) em sólidos, a teoria da difusão em um meio isotrópico, é baseada na segunda lei de Fick (CRANK, 1975). Assumindo a hipótese de que, a taxa de transferência de difusão de uma substância através de uma unidade de área de uma secção é proporcional ao gradiente de concentração, medido perpendicularmente à secção, como mostra a Equação 20, onde C a concentração molar da substância A , D_{EF} a difusividade mássica de A no meio e, x , y e z as coordenadas espaciais do sistema cartesiano.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{EF} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (20)$$

A difusão de fluidos em sólidos é uma propriedade bastante importante no processo de secagem de alimentos, pois são materiais que apresentam uma intrincada rede de poros e com estruturas complexas, e a difusividade efetiva mássica, define-se como uma quantidade empírica e não uma propriedade física precisamente determinada.

Os mecanismos reconhecidos de transporte de água nos alimentos, e na maioria dos meios porosos, envolvidos na secagem são: o movimento de água líquida como resultado da ação capilar; a difusão líquida que ocorre como resultado de gradientes de concentração de soluto e; a difusão de vapor devido aos gradientes de pressão de vapor. A contribuição relativa de cada um dos mecanismos de transporte para a transferência de umidade em geral é difícil de determinar, o que leva à utilização da difusividade efetiva de umidade (KEEY, 1972).

Segundo Pinto (1996), pode-se considerar que a difusividade efetiva é a velocidade com que a umidade é transferida no interior do material e, é necessária para os modelos difusivos que dependem do seu valor. Em alimentos porosos, a difusividade efetiva mássica será significativamente menor do que a difusividade efetiva molecular devido aos efeitos da tortuosidade (quanto mais tortuosa a região, mais desvios haverá na rota entre dois pontos) (VARZAKAS et al., 2005).

Para a secagem de materiais sólidos, na forma de lâminas infinitas, tomando-se a difusividade efetiva mássica constante, desconsiderando o encolhimento e os efeitos de resistência externa (velocidade do ar superior a 1,0 m/s sobre a superfície do material), e

considerando a secagem pelos dois lados, a equação do balanço de massa do modelo difusivo pode ser escrita conforme a Equação 21 (BATISTA, 2004; PINTO, 1996; PINTO; TOBINAGA, 2006).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{EF} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) \quad (21)$$

sendo: $0 \leq z \leq L_0/2$, $t > 0$, com as seguintes condições:

inicial: $t = 0$; $0 < z < L_0/2$; $X = X_0$;

contorno 1: $z = 0$; $t \geq 0$; $(\partial X / \partial z) = 0$;

contorno 2: $z = L_0/2$; $t \geq 0$; $X = X_e$

A solução do modelo, para o perfil interno de umidade, é dada por Crank (1975), e representa o perfil médio de umidade calculado com a média no volume (Equação 22):

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_{EF} t}{L_0^2} \right) \quad (22)$$

Para tempos de secagem longos ($Fo > 0,2$), a Equação 22 se reduz a Equação 23.

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \exp \frac{-\pi^2 D_{EF} t}{L_0^2} \quad (23)$$

Modelos empíricos

O modelo empírico mais difundido para representar a secagem foi descrito por Lewis (1921), onde a taxa de secagem é proporcional ao teor de água livre, conforme Equação 24. A Tabela 2 apresenta outros modelos empíricos utilizados para representar a cinética de secagem (BARROZO; SARTORI; FREIRE, 1998).

A constante de secagem (K), presente nos modelos empíricos é muito utilizada na secagem de alimentos e, trata-se de uma propriedade representativa que combina vários fenômenos de transporte como difusividade efetiva, coeficientes efetivos de transferência de massa e calor interfaciais que descrevem a cinética de secagem. As considerações exigidas são que o material a ser seco seja suficientemente fino, ou a velocidade do ar suficientemente alta,

de modo que as condições operacionais do ar de secagem sejam constantes por todo o material (JAYAS et al., 1991).

Tabela 2 – Modelos empíricos para a secagem de alimentos

Nome	Equação*	
Lewis	$Y = \exp(-Kt)$	(24)
Henderson e Pabis	$Y = A \exp(-Kt)$	(25)
Henderson e Henderson	$Y = A \left[\exp(-Kt) + \frac{1}{9} \exp(-9Kt) \right]$	(26)
Overhults	$Y = \exp[-(Kt)^n]$	(27)
Page	$Y = \exp[-(Kt^n)]$	(28)

Fonte: Barrozo; Sartori; Freire (1998).

A Equação 23 apresenta a mesma forma da correlação semiempírica de Henderson e Pabis (Equação 25) estimada para o cálculo da constante de secagem, podendo por analogia determinar a relação apresentada na Equação 29.

$$D_{EF} = \frac{KL_0^2}{\pi^2} \quad (29)$$

3.3.3 Tipos de secagem

A secagem é uma das operações industriais de maior gasto energético (HU et al., 2016), e as elevadas cargas energéticas estão relacionadas com as altas taxas de calor necessárias para a remoção de umidade do sólido por evaporação. Durante a secagem ocorrem transferências simultâneas de calor e massa através da aplicação de calor no material (MUJUMDAR, 2014; PERRY; CHILTON, 1980).

Normalmente, para a secagem de pastas e suspensões de materiais termossensíveis, procura-se empregar técnicas de leito móvel, como por exemplo leito fluidizado, leito de jorro e *spray dryer*, sendo importante o controle dos parâmetros fluidodinâmicos e operacionais, pois esses se relacionam a eficiência do processo e qualidade do produto (EPSTEIN; GRACE, 2011; MUJUMDAR, 2014). No entanto, quando se faz a opção pelo leito fixo destacam-se, para a desidratação de vegetais, a secagem convectiva tradicional, a secagem com uso de bomba de calor, a secagem a vácuo, a liofilização e a secagem em micro-ondas.

Os equipamentos de secagem de primeira geração compreendem os secadores como o de bandejas, forno, túnel entre outros que usam ar quente como meio de transferência de calor; os de segunda geração, como *spray drier* e tambor rotativo, ainda continuam sendo usados, no entanto, as condições de operação foram otimizadas para oferecer um produto de maior qualidade. Os secadores de terceira e quarta geração, representados por liofilização, micro-ondas, infravermelho, bomba de calor e leito fluidizado, são amplamente utilizados na secagem, como é possível observar na Tabela 3.

Além dessas técnicas consolidadas que podem ser empregadas na secagem de pastas, tem uma tecnologia de secagem emergente que tem ganhado a visibilidade dos estudiosos em secagem, que é a secagem por janela de refração. Nesta técnica o material é depositado sobre uma fina película transparente infravermelha que forma uma "janela" através da qual ocorre a secagem, sendo que o material a ser seco pode estar na forma de pastas, polpas, purês e até mesmo sucos (RAGHAVI; MOSES; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2018). Neste tipo de secagem as temperaturas do produto são mantidas baixas e a secagem ocorre rapidamente e não exige altas pressões, e estudos relatam sua capacidade de aumentar a validade do produto seco. A secagem por janela de refração pode ser aplicada nas indústrias de alimentos, farmacêutica, nutracêutica, cosmética e de pigmentos. No entanto, reserva-se esta técnica para produtos de alta qualidade, pela sua capacidade de reter compostos aromáticos e pigmentos naturais, tornando esta técnica de alto custo.

Tabela 3 – Vegetais, estado da matéria-prima e equipamento de secagem.

Vegetal	Estado	Secador	Referência
Abacate (<i>Persea americana</i>)	Pasta	Infravermelho	Da Silva e Da Silva, (2018)
Abacaxi (<i>Ananas comosus</i>)	Espuma e Suco	Convectivo tradicional <i>Spray dryer</i>	Shaari et al., (2018)
Amendoim bambara (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	Pasta	<i>Spray drying</i>	Hardy e Jideani (2018)
Cebola (<i>Allium cepa</i> L.)	Fatias	Convectivo tradicional Liofilizador Vácuo	Ren et al., (2017)
<i>Hawthorn</i> Fruto espinheiro	Partículas	Leito fluidizado	Farzan et al., (2017)

Ar desumidificado			
Jambolão/jamelão (<i>Syzygium cumini</i> L.)	Pasta	Liofilizador Micro-ondas Vácuo	Paul e Das (2018)
Pêra (<i>Pyrus communis</i> L. cv.)	Cubos	Convectivo tradicional	Proietti et al., (2018)
Pimenta vermelha (<i>Capsicum annuum</i> L.)	Pasta	Micro-ondas	Bozkir et al., (2018)
Rosa-mosqueta (<i>Rosa rubiginosa, rosa eglanteria</i> L.)	Pasta	Vácuo	Demarchi, Irigoyen e Giner (2018)
Taro (<i>Colocasia esculenta</i> (L). Schott)	Fatias	Convectivo tradicional Micro-ondas Vácuo	Wei et al., (2018)
Fonte: Rocha et al. (2018a)			

3.3.3.1 Secagem em leito de jorro

A secagem de pastas e soluções em leito de jorro com partículas inertes apresenta vantagens e limitações. Como vantagens têm o movimento cíclico das partículas, íntimo contato gás-sólido, resultando em altas taxas de transferências de massa e calor, operações contínuas, semicontínuas e batelada, equipamentos de baixo custo, secagem de material sensível. Como desvantagens apresentam-se a difícil ampliação de escala, capacidade de secagem e vazão de alimentação limitadas (EPSTEIN; GRACE, 2011; MATHUR; EPSTEIN, 1974).

Diversos estudos analisaram o processo de secagem de pastas em leito de jorro com foco na fluidodinâmica do leito e nos parâmetros operacionais, relacionando-os aos parâmetros de eficiência e qualidade de processo e de produto. Pham (1983) estudou as mudanças no comportamento dinâmico do leito de jorro durante o processo de secagem de sangue bovino em leito de jorro cônico, visualizou a formação de zonas mortas às quais não existem em leitos secos. Constatou a existência de uma vazão de alimentação máxima, acima da qual ocorria instabilidade no leito após um curto período de processo, para cada conjunto de parâmetros operacionais estudados.

Rocha et al. (2011) avaliaram a secagem de polpa de frutas tropicais em leito de jorro, analisando os efeitos da composição das polpas na fluidodinâmica e desempenho do

processo. Os autores verificaram que altas concentrações de amido e lipídios favoreceram a estabilidade fluidodinâmica e a alta eficiência de produção de pó. A eficiência da produção de pó foi relacionada com a composição da polpa. Os resultados do desempenho da secagem, fluidodinâmica com os pós revelaram promissor potencial de produção de pós de alta qualidade em leito de jorro.

Tais estudos mostram que apesar da ampla visibilidade que os secadores de leito móvel tipo *spray dryer* têm alcançado, o leito de jorro em sua simplicidade é capaz de oferecer produtos similares, necessitando de um gasto energético bem menor. Quando o produto seco em leito de jorro é comparado com produtos obtidos por secagem convencional, é possível observar a preservação de compostos termicamente sensíveis, que são facilmente degradados nas condições normais, essa preservação é resultante das interações que ocorrem dentro da câmara de secagem, relacionadas as taxas de transferências, tempo de residência e das interações sólido-gás.

3.3.3.2 Secagem em camada delgada com umidade do ar controlada

A secagem em leito fixo, proporciona o conhecimento da cinética de secagem dos materiais, principalmente os de origem biológica, sendo este essencial para a modelagem, otimização e controle do processo. Assim, os modelos matemáticos são usados para a compreensão de novos sistemas de secagem ou para otimização de processos já existentes. Estudos da secagem de vegetais têm investigado os modelos teóricos e empíricos utilizados para descrever a operação de secagem, como, abacate (AVHAD; MARCHETTI, 2016), *hawberry* (DUAN, 2017), yacon (FRANCO et al., 2017), gengibre (LV et al., 2017), mirtilo (YU et al., 2016), cogumelos (ZHANG et al., 2016) entre outros.

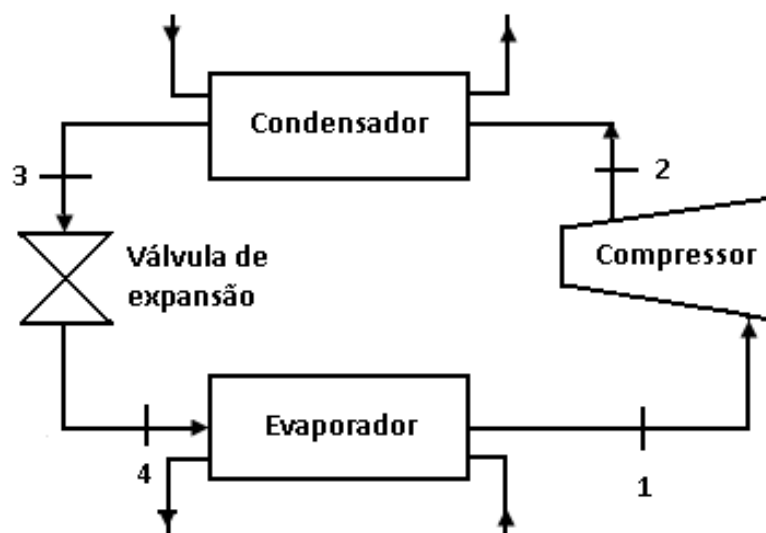
Há muitas décadas frutas e hortaliças são desidratadas por diferentes métodos e equipamentos. O método mais comum era a desidratação em secadores de bandejas com circulação forçada de ar quente. Mas recentemente, com o surgimento de secadores dimensionados corretamente e estudos mais aplicados, fizeram com que os produtos existentes fossem melhorados e que outros produtos fossem desenvolvidos.

3.3.3.3 Secagem em camada delgada com bomba de calor

A bomba de calor consiste de quatro componentes principais (evaporador, compressor, condensador e válvula de expansão) que atuam a fim de reduzir a umidade do ar

de secagem. Este equipamento opera realizando um ciclo termodinâmico que, consumindo trabalho (energia elétrica), transfere calor de uma fonte fria para uma fonte quente, como mostrado na Figura 10 (MORAN; SHAPIRO, 2006).

Figura 10 – Ciclo da bomba de calor



Fonte: Moran e Shapiro (2006).

A bomba de calor explora as propriedades físicas de evaporação e condensação do fluido refrigerante. No evaporador, a energia absorvida é transferida para o fluido refrigerante que aquece e evapora. O compressor faz com que este fluido circule em circuito fechado, aspirando-o e comprimindo-o para aumentar a sua pressão e sua temperatura. No condensador o calor é transferido e, o fluido refrigerante ao arrefecer liquefaz-se. Por fim, a válvula de expansão permite a diminuição da pressão do fluido e, consequentemente, o arrefecimento do vapor úmido que volta a entrar no evaporador.

O princípio de funcionamento da bomba de calor fundamenta-se no princípio de Carnot, que demonstra que o rendimento teórico máximo de qualquer máquina térmica não depende das propriedades dos fluidos, mas sim das temperaturas dos corpos entre os quais se processa a transferência de calor (STOECKER; JABARDO, 2006). O processo de secagem tradicional requer grandes quantidades de energia, representando entre 10% e 15% do consumo total energético. O aumento de preços, escassez e o custo dos combustíveis fósseis, levantou uma preocupação significativa com o meio ambiente, assim, começou a ser enfatizado o uso de energias renováveis ou reaproveitamento de calor gerado, como fontes alternativas de energia nos processos (LÓPEZ-VIDAÑA et al., 2020)

A secagem assistida por bomba de calor é um processo de eficiência energética, porque o calor é recuperável (PERERA; RAHMAN,1997), além disso, essa tecnologia é reconhecida como ecologicamente correta, pois gases e vapores não são liberados na atmosfera. O condensado pode ser recuperado e descartado de maneira apropriada, e também existe o potencial de recuperar voláteis valiosos do condensado. No entanto, a viabilidade econômica do secador de bomba de calor é discutível porque é usada energia de alto custo (eletricidade) (PRASERTSAN; SAEN-SABY, 1998).

3.3.3.4 Aplicação da secagem com bomba de calor

Os estudos com bomba de calor iniciaram nos anos de 1985, ano que foi depositada a primeira patente dos aparatos que deveriam conter o equipamento de secagem para promover a desumidificação do ar, fazendo com que o ar retornasse ao sistema com uma umidade reduzida. Esse estudo concluiu apenas que, a bomba de calor era efetiva para redução da umidade do meio, desde que seus dispositivos fossem respeitados e atuassem de acordo com o ciclo de Carnot, e suas afirmações tornam-se verdadeiras apenas para aplicação em um secador rotativo (GOLDBERG, 1987). A partir disso, expandiu-se os estudos para outros tipos de secadores e junto a isso começaram as aplicações em alimentos, visto que umidades reduzidas do ar de secagem baixavam consideravelmente o tempo de secagem.

Após sua descoberta, a bombas de calor foi amplamente empregada na indústria, entretanto, seu uso em secagem, particularmente em alimentos, tem sido limitado. Assim, começaram os estudos para avaliar o potencial dos secadores desumidificadores por bomba de calor para uso na secagem de alimentos, visto que esses ofereciam várias vantagens sobre os secadores convencionais de ar quente para a secagem de produtos alimentícios, incluindo maior eficiência energética, melhor qualidade do produto e a capacidade de operar independentemente das condições climáticas externas (PERERA; RAHMAN,1997).

Atualmente, a indústria de alimentos procura por métodos que promovam a preservação, a economia e as menores alterações nos atributos alimentos, como os vegetais processados. Além do que, o desenvolvimento de novas tecnologias para preservação e processamento de vegetais é necessário para reduzir perdas, obter melhores produtos e agregar valor. Assim, melhorando os processos de secagem através da redução de energia e fornecimento de produtos de alta qualidade com um mínimo de contribuição econômica, tornar-se o objetivo da secagem moderna (DUAN et al., 2017).

O secador com bomba de calor é um secador convectivo que opera à baixas temperaturas, isto porque possui um sistema de refrigeração embutido que desumidifica e, também recupera o calor latente de evaporação dos gases de escape. Como consequência, é um sistema de controle fechado, com maior eficiência energética do que os secadores convencionais (JEYAPRAKASH; FRANK; DRISCOLL, 2016). É possível encontrar autores que afirmaram que a secagem com bomba de calor melhora a qualidade e o controle da operação, reduzindo o impacto ambiental, aumentando a eficiência energética e reduzindo o custo operacional; além de preservar as propriedades originais, como sabor, aroma e cor, como mostram as secagens de *hawberry* (DUAN et al., 2017), tomate (JEYAPRAKASH; FRANK; DRISCOLL, 2016), sangue (TRAN, 2016) e *Spirulina sp.* (COSTA et al., 2015; COSTA et al., 2016).

3.4 REIDRATAÇÃO

Os produtos desidratados precisam ser reidratados antes do consumo ou processamento posterior. Secagem de frutas e legumes por diferentes métodos tem sido amplamente estudada, mas há pouca informação relacionada à reidratação dos produtos secos. Durante a reidratação, a adsorção de água no tecido resulta no aumento de massa, sendo influenciada pela natureza do produto e pelas condições empregadas para a reidratação (LEWICKI, 1998; KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003). O estudo da cinética de reidratação pode ser usado para determinar a extensão dos danos sofridos pelo material em qualquer etapa do processamento (RASTOGI; SINHA, 2000).

A reidratação é influenciada por vários fatores, agrupados como: fatores intrínsecos (composição química do produto, técnicas e condições de secagem e procedimentos de pós-secagem) e fatores extrínsecos (temperatura e condições hidrodinâmicas). Alguns desses fatores induzem a mudanças na estrutura e composição do tecido, comprometendo as propriedades de reconstituição (TAIWO; ANGERSBACH; KNORR, 2002).

A literatura apresenta inconsistência nas características de reidratação dos produtos secos, dessa forma, o fenômeno de reidratação foi avaliado em alguns materiais fibrosos como abóbora (SEREMET et al., 2016), arroz (JIAO; XU; JIN, 2014), batata (DHALSAMANT; TRIPATHY; SHRIVASTAVA, 2017), berinjela (RUSSO; ADILETTA; DI MATTEO, 2013), cereja (HORUS et al., 2016), cogumelo (DOYMAZ, 2014), maçã (WINICZENKO et al., 2014), mirtilo (ZIELINSKA; MARKOWSKI, 2016) entre outros. Nesses estudos é possível observar

que as características de reidratação são particulares de cada material, sendo necessários estudos que promovam a elucidação dos mecanismos de transferência de massa.

3.4.1 Cinética de reidratação

A reidratação não pode ser tratada como o processo inverso da secagem. O estudo da cinética de reidratação pode ser útil para aperfeiçoar este processo, sendo interessante conhecer como ocorre a adsorção de água, como será afetada pelas variáveis de processamento e como o tempo de saturação pode ser previsto (SANJUÁN et al., 1999). A reconstituição do pó pode ser obtida através da reidratação, pois a reidratabilidade em água é uma propriedade essencial de produtos desidratados já que estes, normalmente, são consumidos reconstituídos. A cinética de reidratação é capaz de descrever mecanismos e a influência que certas variáveis do processo exercem sobre a transferência de umidade. Krokida e Marinos-Kouris (2003) estudaram a cinética reidratação de vários vegetais (maçã, batata, cenoura, banana, pimenta, alho, cogumelo, cebola, ervilha, abóbora e tomate) considerando um modelo cinético. Esses autores verificaram que, a taxa constante e o teor de umidade de equilíbrio eram funções da temperatura de reidratação, mostrando a influência do meio na capacidade de adsorção de água no material. Além disso, as condições de secagem também podem influenciar a migração da água durante a reidratação afetando a capacidade de reidratação dos pós (ZHAO et al., 2017), assim, a reidratação é dependente dos mecanismos de difusão que ocorrem na secagem para que aconteça uma nova transferência de massa.

As curvas de reidratação podem ser traçadas empregando as correlações empíricas propostas para secagem (Equações de 24 a 26), sendo capazes de representar o fenômeno de adsorção. Através desses modelos é possível determinar a constante de reidratação (K_r), a qual é capaz de fornecer informações sobre a rapidez com que a água penetra no material.

3.5 PROPRIEDADES FUNCIONAIS, NUTRICIONAIS E BIOATIVAS

O termo funcionalidade é aplicado para referir-se às propriedades não nutritivas, mas que conferem aos alimentos maior conveniência de manuseio, melhor aparência na apresentação e maior aceitação dos consumidores (SGARBIERI, 1998).

A solubilidade das proteínas é determinada por três fatores principais: grau de hidratação, densidade e distribuição de cargas ao longo da cadeia, e presença de substâncias não proteicas como fosfatos, carboidratos e lipídios, que podem ter efeito estabilizante. Para

uma proteína solubilizar-se, deve interagir com o solvente por ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e interações iônicas. A solubilidade é função principalmente do pH, força iônica, tipo de solvente e temperatura. Em relação à temperatura, o aquecimento provoca inicialmente uma desnaturação seguida de uma degradação, o que implica na baixa capacidade dos grupos polares fixarem água (DEMETRIADES; McCLEMENTS, 2000).

A digestibilidade proteica é um parâmetro nutricional que avalia o aproveitamento de uma fonte proteica, fornecendo uma mensuração da susceptibilidade da proteína à proteólise e, pode ser influenciada pelo tratamento térmico, presença de polifenóis, inibidores de tripsina e lecitinas, entre outros (SGARBIERI, 1987). Os alimentos de origem animal têm maior digestibilidade que os de origem vegetal, pelo fato de que os alimentos de origem animal não contêm fibra alimentar e fatores antinutricionais, fazendo com que a velocidade de trânsito intestinal seja mais lenta e, em consequência, obtenha-se maior absorção dos nutrientes (HERNÁNDEZ; LA VEJA; SOTELO, 1984).

Compostos antioxidantes são definidos como substâncias que agem retardando ou prevenindo a oxidação do substrato nos processos oxidativos, impedindo a formação de radicais livres (HALLIWELL et al., 1995). Radicais livres são evidenciados como responsáveis pelo envelhecimento precoce e pelo aparecimento de doenças degenerativas associadas ao envelhecimento celular, como câncer, doenças cardiovasculares, declínio do sistema imune e disfunções cerebrais (ATOUI et al., 2005). A reação dos radicais livres é controlada, nos seres vivos, por compostos antioxidantes, que podem ser de origem endógena ou provenientes da dieta alimentar, como os tocoferóis (vitamina E), ácido ascórbico (vitamina C), carotenoides, selênio e polifenóis (VALKO et al., 2004).

Os biocompostos são de grande interesse na indústria alimentícia, pois além de trazerem benefícios à saúde também podem ser usados como indicadores de reações, através da degradação ou desaparecimento, em alguns casos é possível ainda ter um surgimento de novos compostos por meio de reações indutivas causadas no meio em que se encontra esse produto. Geralmente, em operações unitárias que necessitam de temperatura pode-se usar como forma de controle um biocomposto que seja abundante no produto, controlando a quantidade inicial e final no produto, como fenóis e antioxidantes. Existem também indicadores visuais como as clorofilas durante a operação de secagem, esses pigmentos na secagem em leite de jorro tendem a adquirir uma coloração amarelo-esverdeado e na secagem tradicional fica marrom-esverdeado (ROCHA et al., 2018).

Tais compostos podem ser monitorados pelo emprego da cinética de degradação dos compostos de interesse, essas curvas são responsáveis por representar o comportamento e

as tendências, desses biocompostos ao decorrer das operações, possibilitando a definição do tempo e de melhorias nas operações de processamento. O comportamento cinético do processo de degradação da pasta foi descrito utilizando um modelo cinético de primeira ordem, conforme a Equação 30 (UDDIN; HAWLADER; ZHOU 2001), integrando a Equação (30), tem-se a Equação (31), onde C é a concentração de composto e C₀ é a concentração inicial.

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C \quad (30)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_d t) \quad (31)$$

Para ajudar na elucidação do processo de degradação de compostos termossensíveis expostos a tratamento térmico, pode-se caracterizar a gradação térmica dos compostos de interesse analisando termoestabilidade, assim a secagem pelo método destrutivo torna-se relevante. Partindo das curvas lineares de degradação para cada composto, pela aplicação da Equação de Arrhenius (Equação 32), para obter a energia de ativação (E_a), (FOGLER, 2006).

$$\ln k_d = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (32)$$

A entalpia de ativação (ΔH), a energia livre de inativação (ΔG) e entropia de ativação (ΔS) foram calculadas pelas Equações (33), (34) e (35), respectivamente, (MERCALI et al., (2013).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (33)$$

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{k_d \times h}{k_b \times T} \right) \quad (34)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (35)$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

A pastas foi composta pelos seguintes constituintes: cebola (*Allium cepa* L.), tomate (*Lycopersicum esculentum*), cenoura (*Daucus carota* L.), couve (*Brassica oleracea*), batata (*Solanum tuberosum*), óleo de soja comercial. A escolha dos vegetais foi baseada na formulação proposta por IBGE (1999), na disponibilidade ao longo das estações do ano e também na produção local, para que não ocorresse restrições por escassez de matéria-prima. Para o enriquecimento proteico foi utilizado soro de queijo, subproduto da indústria queijeira abundante no estado do Rio Grande do Sul. Os vegetais foram adquiridos em um comércio local, o qual era abastecido por agricultores da cidade do Rio Grande-RS e o soro de queijo em pó foi cedido pela Univates de Lajeado-RS, a qual é situada no Vale do Taquari, região conhecida pelo grande volume de leite produzido e processado.

Seguindo os preceitos da programação para manter os parâmetros da formulação otimizada, foi necessário seguir padrões na escolha da matéria-prima para garantir as características desejadas. Assim, técnicas de controle de qualidade foram adotadas para evitar variações entre a formulação otimizada e a obtida experimentalmente. Os vegetais utilizados eram todos oriundos de produtores rurais do município de Rio Grande-RS, para atenuar os efeitos climáticos e do solo. Para o efeito do amadurecimento foi elaborada uma escala baseada em atributos visuais, conforme o Quadro 1, para ser utilizada no momento de aquisição das matérias-primas, essa técnica foi utilizada com a finalidade de padronizar a pasta de vegetais *in natura*, minimizando possíveis erros de análises posteriormente.

A escala qualitativa desenvolvida para escolha dos constituintes é necessária para evitar resultados distorcidos nas posteriores análises de qualidade do produto, pois os vegetais têm a capacidade de continuar sua respiração mesmo após a colheita, tornando possível a continuidade do ciclo metabólico. Essas reações metabólicas são responsáveis pela formação de compostos e supressão de outros, esses fitocompostos transformados alteram diretamente a composição da formulação, mudando consequentemente as quantidades de cada componente. Além disso, vegetais em estágios iniciais também são prejudiciais devido a acidez elevada causada pelo alto índice de ácidos orgânicos, esses ácidos tendem a diminuir durante o processo de maturação em decorrência da oxidação dos ácidos tri-carboxílicos, essas reações são responsáveis pela síntese de compostos fenólicos, lipídicos e voláteis.

Quadro 1 – Parâmetros qualitativos visuais para escolha da matéria-prima.

Vegetal	Aspecto indesejável	Aspecto desejável	Aspecto indesejável
Tomate			
Cebola			
Cenoura			
Couve			
Batata			

4.2 MAXIMIZAÇÃO PROTEICA

Segundo Brasil (1998a), a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína é de 50 g para um adulto saudável, e para um alimento ganhar a titulação de enriquecido ou fortificado de acordo com Brasil (1998b), deve fornecer no mínimo 15% da substância que se deseja enriquecer, para cada 100 mL ou 100 g de produto, então decidiu-se que a pasta deveria fornecer no mínimo 30% da ingestão diária recomendada, dessa forma, a pasta deveria conter no mínimo 15 g de proteína a cada 100 g de produto. Portanto, foi estabelecido um intervalo de 15 a 20% (m m^{-1}) de proteína, respeitando lógica de programação, onde é necessário restringir limites máximo e mínimo de cada nutriente, como mostra a Tabela 4, com as restrições utilizadas para formular as pastas de vegetais enriquecidas com soro de queijo.

Os limites para constituir as equações e inequações linear foram baseados na formulação proposta por IBGE (1999) e pela RDC nº 12 de 1978, que caracteriza e padroniza sopa desidratada. O limite de lipídios foi fixado em 4% devido a funcionalidade do leite de jorro, pois de acordo com Rocha et al. (2018) essa concentração é ideal para manter a escoabilidade e impedir o colapso do leite durante a secagem. O custo do produto foi determinado de acordo com o valor das sopas desidratadas encontradas no comércio local, os valores coletados foram apenas das sopas que possuíam composição similar à da formulação desenvolvida, para uma quantidade de 100 g de produto.

Tabela 4 – Restrições para formulação das pastas de vegetais enriquecida de soro de queijo, maximizando o teor proteico.

	Limite Mínimo	Limite Máximo
Carboidratos (% m m ⁻¹)	50	70
Proteínas (% m m ⁻¹)	15	20
Lipídios (% m m ⁻¹)	4	4
Fibras (% m m ⁻¹)	5	10
Calorias (kcal 100g ⁻¹)	200	500
Custo (R\$ 100g ⁻¹)	1,00	4,00

Fonte: Adaptado de IBGE (1999).

O aplicativo Microsoft Solver Excel permite fazer a otimização sendo a função objetiva a maximização do teor proteico. Essa função é uma equação linear que relaciona os constituintes disponíveis com seus respectivos teores proteico, segundo a Equação 36.

$$P_T = \sum_{i=1}^n m_i . P_i \quad (36)$$

As funções de restrição (Equações 37 a 49) são equações e inequações que limitam a função que se quer otimizar. A Equação 37 relaciona as massas dos constituintes em base seca.

$$C_{BS} = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_7 \quad (37)$$

As Inequações 35 a 47 limitam o conteúdo de carboidratos (C), proteínas (P), lipídios (L), valor calórico (Vc) e custo do produto (Cp), respectivamente. As inequações 48 e

49 restringem a possibilidade matemática de valores negativos para quantidade mássica e que a quantidade mássica seja superior à quantidade máxima pré-estabelecida, respectivamente.

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i c_i \geq C_1 \quad (38)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i c_i \leq C_2 \quad (39)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i p_i \geq P_1 \quad (40)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i p_i \leq P_2 \quad (41)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i l_i \geq L_1 \quad (42)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i l_i \leq L_2 \quad (43)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i vc_i \geq Vc_1 \quad (44)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i vc_i \leq Vc_2 \quad (45)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i cp_i \geq Cp_1 \quad (46)$$

$$\sum_{i=1}^{i=7} m_i cp_i \leq Cp_2 \quad (47)$$

$$m_i \geq 0 \quad (48)$$

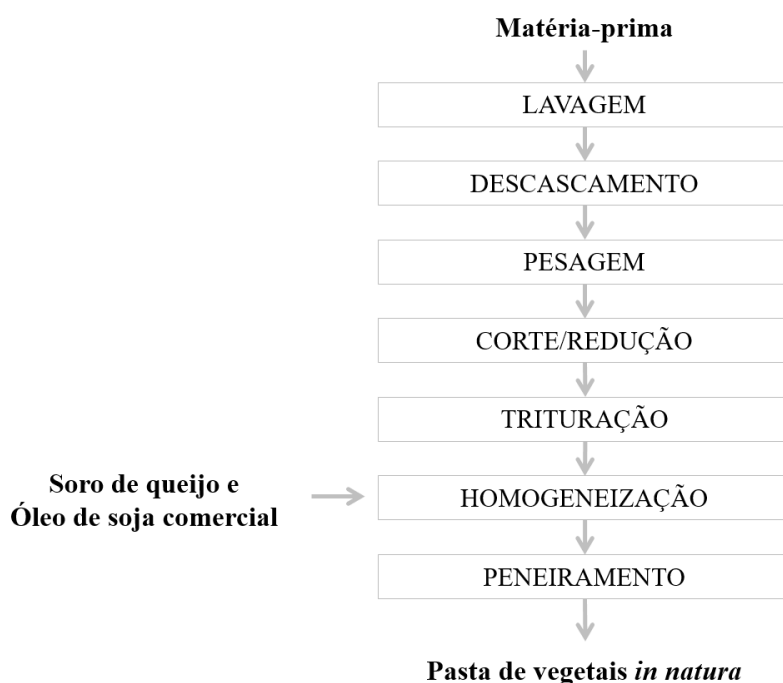
$$m_i \leq m \quad (49)$$

Após a maximização oferecida pela programação linear, a qual estimou as quantidades necessárias para obter a formulação proteicamente otimizada, os vegetais passaram por uma série de etapas as quais estão apresentadas na Figura 11.

Conforme a Figura 11, o processamento da pasta foi realizado de acordo com a RDC n° 216 (BRASIL, 2004), que dispõe sobre as boas práticas de fabricação. Inicialmente, os vegetais foram submetidos a uma lavagem com solução de água e hipoclorito de sódio com concentração de 20 ppm. Essa lavagem serve para remoção de sujidades grosseiras,

contaminações microbianas presentes nas cascas, e essa etapa devidamente realizada evita posteriores contaminações durante as demais etapas do processamento. A etapa seguinte é o descascamento, que consiste na retirada de cascas e deformidades, sendo que para a couve foi feita a retirada de talos (caule) e nervuras (sistema vascular). A remoção dessas partes foi feita para evitar possíveis entupimentos durante a secagem em leito móvel e, também para que a programação não fosse otimizada com um excesso de fibras, o que causaria uma redução dos demais nutrientes e aumentaria demasiadamente a quantidade das outras de matérias-primas.

Figura 11 – Fluxograma das etapas de obtenção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo



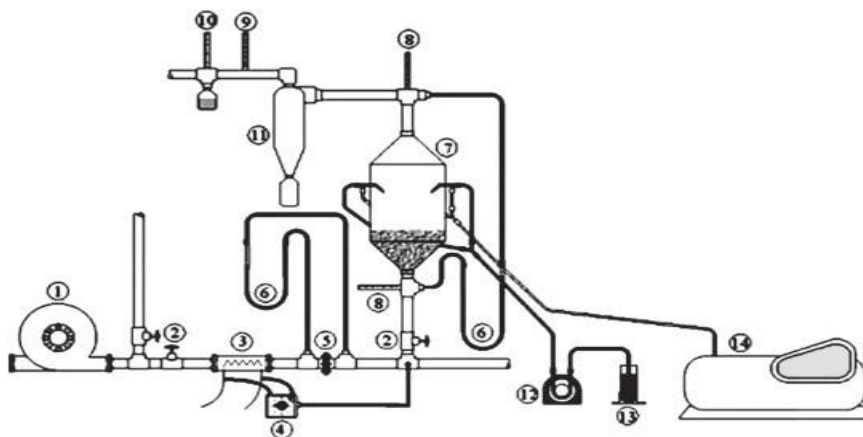
Após as etapas seguintes foram de pesagem e redução de tamanho. A pesagem foi realizada a fim de colocar exatamente as quantidades otimizadas pela programação linear, e a redução foi feita para facilitar a etapa seguinte. A etapa de trituração foi feita em triturador do tipo doméstico, pois quantidades reduzidas fornecem um produto de melhor qualidade e com partículas de tamanho uniforme. A matéria-prima triturada foi encaminhada para homogeneização, com a adição de óleo de soja e o soro de queijo, seguida de peneiramento em peneira da série Tyler (*mesh* 10). Após a etapa de secagem, os pós obtidos foram moídos em moinho de facas (modelo Willey, Filadélfia), e, posteriormente, foram peneirados (35 *mesh* de Tyler padrão), exceto o produto obtido por secagem em leito de jorro.

4.3 PROCEDIMENTO DE SECAGEM POR DIFERENTES TÉCNICAS

4.3.1 Secagem em leito de jorro

A Figura 12 apresenta um esquema do equipamento de secagem de leito de jorro utilizado nos experimentos.

Figura 12 – Esquema do equipamento de secagem de leito de jorro



Fonte: Rocha et al. (2014).

Legenda: (1) soprador radial; (2) válvulas de regulagem de vazão de ar; (3) sistema de aquecimento do ar constituído de três resistências independentes de aquecedores do tipo quartzo; (4) controlador de temperatura; (5) placa de orifício; (6) manômetro de tubo em U; (7) célula de secagem; (8) termopares de entrada e saída; (9) termopar de bulbo seco; (10) termopar de bulbo úmido; (11) ciclone tipo *Lapple*; (12) bomba peristáltica; (13) reservatório da pasta e (14) compressor de ar.

Os experimentos de secagem da pasta de vegetais enriquecida foram realizada em célula de leito de jorro com geometria cone-cilíndrica. A célula cone-cilíndrica era composta por duas extremidades cônicas de vidro de 15 cm de altura e diâmetros (D_c) de 17,5 cm, com ângulo incluído de 60° e diâmetro de orifício de entrada do ar (D_i) de 2,9 cm, sendo a relação (D_c/D_i) igual a 6,0, com uma coluna cilíndrica com diâmetro de 17,5 cm e altura de 75 cm. O leito de partículas de inertes, utilizado como suporte para secagem, foi de partículas de polietileno (diâmetro médio de 3,2 mm, esfericidade 0,7 e densidade de 0,96) com uma carga de 4,0 kg.

O fluido utilizado na secagem foi ar aquecido por um sistema de três resistências de quartzo de 800 W cada. As determinações de vazão de ar foram realizadas por meio de placa de orifício acoplada, e as medidas de temperaturas do ar (entrada, saída, bulbo úmido e bulbo seco) foram realizadas por termopares cobre-constantan. Na parte superior da coluna estava a saída de ar, a qual foi conectada com um ciclone *Lapple* com diâmetro de 100 mm. As amostras do pó foram coletadas em um recipiente de vidro acoplado na saída do ciclone.

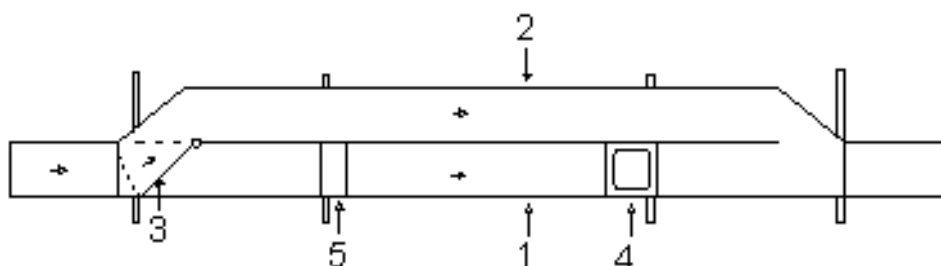
4.3.2 Secagem em camada delgada

Os experimentos de secagem da pasta de vegetais enriquecida em secador de bandeja em camada delgada com escoamento paralelo de ar foram conduzidos de duas formas distintas. Sendo realizada a secagem tradicional com controle da umidade do ar de secagem, mantendo uma umidade absoluta de $0,012 \text{ kg } \text{água kg}^{-1} \text{ ar seco}$ (controlada com a bomba de calor), e estudado o efeito da temperatura do ar de entrada (50, 60, 70 e 80°C). Para realização do método destrutivo foram feitas 10 retiradas de amostras a cada 30 min, para realização da cinética de caracterização das respostas. Essas retiradas foram feitas até a amostra atingir umidade equivalente a umidade comercial (igual ou menor que 10%, m m^{-1} , bu), para cada experimento.

Na secagem com bomba de calor, os experimentos foram realizados nas temperaturas de 40, 50 e 60°C com umidade absoluta do ar de $0,002 \text{ kg } \text{água kg}^{-1} \text{ ar seco}$, sendo a umidade controlada e reduzida pelo sistema de bomba de calor. O secador com bomba de calor era composto por um ventilador centrífugo que forçava a circulação do ar de secagem. A bomba de calor possuía um evaporador e um condensador conectados a um compressor e uma válvula de expansão, formando um sistema de refrigeração responsável pela redução de umidade presente no ar e pelo reaproveitamento de ar quente saturado, a saída do condensador estava conectada ao duto de passagem do ar.

A saída do duto de ar era acoplada à entrada do evaporador, que era termicamente acoplada a um trocador de calor do ar úmido (em circuito fechado), a água retirada do ar saturado era drenada para um recipiente abaixo do sistema. As Figuras 13 e 14, apresentam as vistas superior e frontal do equipamento de secagem com bomba de calor, respectivamente.

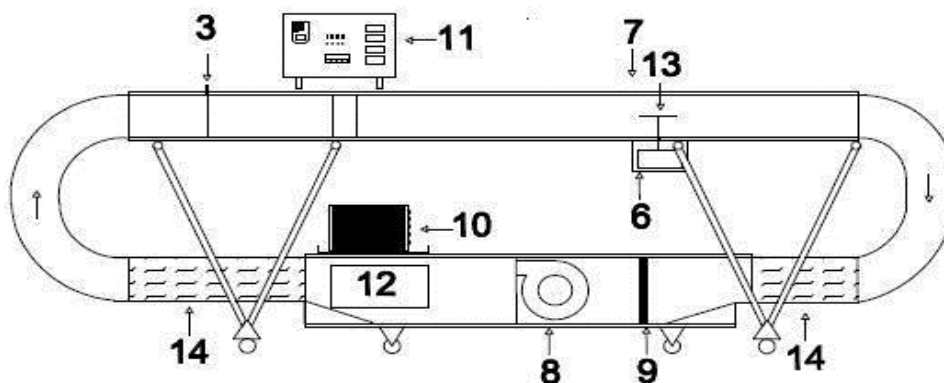
Figura 13 – Esquema do equipamento de secagem em bandeja, vista superior.



Fonte: Costa (2014).

Legenda: (1) duto principal; (2) duto *by-pass*; (3) Registro na posição fechado; (4) tampa de acesso a bandeja; (5) homogeneizador.

Figura 14 – Esquema do equipamento de secagem em bandeja, vista frontal.



Fonte: Costa (2014).

Legenda: (3) Registro na posição fechado; (6) balança; (7) poço para termômetro e Pitot; (8) ventilador centrífugo; (9) trocador de calor frio; (10) sistema de refrigeração; (11) quadro de comando; (12) resistências elétricas; (13) bandeja de secagem; (14) mangas flexíveis.

Para os ensaios de secagem a velocidade do ar de secagem foi de $2,5 \text{ m s}^{-1}$, para desconsiderar os efeitos das resistências externas de transferências de calor e massa, e a espessura das amostras foi de 3 mm e carga na bandeja de $0,5 \text{ kg m}^{-2}$, garantindo a condição de camada delgada

4.3.3 Secagem à vácuo e por liofilização

Os experimentos de secagem da pasta de vegetais enriquecida à vácuo foi realizada em secador de laboratório (Quimis, modelo Q819V2, São Paulo, Brasil). O aparelho de secagem a vácuo consistia em uma bomba de vácuo, unidade de controle de vácuo e uma câmara de secagem com controlador de temperatura. A câmara de secagem era de chapa de aço com dimensões de $30 \text{ cm} \times 26,5 \text{ cm}$, e o sistema de aquecimento era composto por chapa de aço ($14,5 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$) aquecida por resistência de 440 W. A bomba de vácuo (Quimis, São Paulo, Brasil) tinha uma potência de 826 W e uma pressão de aproximadamente de vácuo 760 mm Hg. Os ensaios de secagem a vácuo foram realizados a temperaturas de 40°C , com uma pressão absoluta de vácuo de 13,3 kPa, conforme descrito por Larrosa et al. (2016).

A secagem da pasta de vegetais enriquecida por liofilização foi realizada em liofilizador de laboratório (Liotop, modelo L108, São Paulo, Brasil), e congelada em ultrafreezer (Indrel, modelo IULT 90-D, São Paulo, Brasil). Neste estudo, as amostras foram depositadas em placas de alumínio, com 15 cm de diâmetro, e preenchidas até uma altura de 5 mm, após as amostras foram levadas ao congelamento a -80°C por 48h, e finalmentes foram

colocadas no liofilizador a -56°C por 48 h, a uma pressão absoluta de vácuo de 50 $\mu\text{m Hg}$, para que ocorresse a desidratação.

4.4 CINÉTICA DE SECAGEM

A caracterização da secagem foi realizada através das curvas de secagem do adimensional de umidade (X/X_0) em função do tempo de secagem, das curvas da taxa de secagem (N) em função da umidade absoluta do material (X) e das curvas do adimensional de água livre $[(X-X_e)/(X_0-X_e)]$ em função do tempo de secagem. A partir das curvas do adimensional de água livre em função do tempo serão obtidos os valores da constante (K), através dos modelos empíricos: Lewis (Equação 24), Henderson e Pabis (Equação 25), Henderson e Henderson (Equação 26), Overhults (Equação 27) e Page (Equação 28).

Também foi utilizado o modelo difusivo, baseado da segunda Lei de Fick, para descrever o transporte de umidade durante a secagem, considerando valores constantes de difusividade efetiva de umidade durante todo o processo de secagem, geometria de placa plana infinita, sem encolhimento do material e distribuição uniforme da umidade inicial das amostras. A solução geral do modelo difusivo para o perfil médio de umidade, considerando a secagem por dois lados do material é dada pela Equação 23 (CRANK, 1975).

A cinética degradativa das propriedades das amostras de pasta de vegetais enriquecida (solubilidade proteica, digestibilidade proteica *in vitro*, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total, licopeno e β -caroteno) durante os experimentos de secagem foram feitas pelo do método destrutivo. No qual que para cada experimento, na temperatura do ar considerada (50, 60, 70 e 80°C) foram realizadas dez retiradas de amostras, e essas retiradas foram em função do tempo de secagem sendo retiradas amostras a cada 30 min, totalizando 300 min de operação, para cada experimento de secagem.

4.4.1 Determinação da umidade de equilíbrio

O método gravimétrico estático foi usado para determinar a umidade de equilíbrio da pasta úmida e dos produtos em pó. As isotermas foram determinadas nas temperaturas de 20°C a 70°C . Os experimentos foram realizados em frascos de vidro fechados hermeticamente (altura de 7 cm e diâmetro de 6 cm), como mostra a Figura 15. Amostra *in natura* foi utilizada nas isotermas de dessorção, e as curvas isotérmicas de adsorção foram feitas para os produtos da secagem utilizando bomba de calor nas temperaturas de secagem de 40, 50, 60°C . As

amostras foram inseridas em recipientes contendo solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,20-0,70 kg kg⁻¹) para manter a atividade de água na faixa de 0,043-0,89 dentro dos frascos, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de atividade de água para as concentrações de H₂SO₄ em diferentes temperaturas.

[H ₂ SO ₄] (% kg kg ⁻¹)	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
20	0,878	0,873	0,878	0,888	0,890	0,885
25	0,816	0,817	0,824	0,829	0,830	0,834
30	0,749	0,747	0,753	0,770	0,776	0,770
35	0,665	0,666	0,674	0,681	0,682	0,680
40	0,568	0,565	0,574	0,582	0,584	0,590
45	0,458	0,461	0,470	0,483	0,488	0,496
50	0,355	0,355	0,366	0,380	0,388	0,395
55	0,258	0,260	0,267	0,280	0,287	0,297
60	0,167	0,170	0,178	0,189	0,199	0,205
65	0,093	0,097	0,102	0,110	0,124	0,124
70	0,043	0,045	0,049	0,055	0,061	0,066

Fonte: Perry (1984).

Figura 15 – Aparato experimental das isotermas de sorção.



Fonte: Moreira (2010)

As amostras foram colocadas sobre um suporte em cada frasco para não entrar em contato com a solução ácida, e realizar os fenômenos de transferência. Os frascos ficaram em incubadora com temperatura controlada durante o tempo necessário para atingir uma condição

de equilíbrio (14 – 19 dias). Nesta condição final foi realizada a análise de umidade em estufa a 105°C por 24 h, a fim de determinar a umidade de equilíbrio.

4.4.2 Modelos de isotermas e propriedades termodinâmicas

Os dados de umidade de equilíbrio (X_e) em função da atividade de água (a_w) foram ajustados aos modelos de BET (Equação 6) e GAB (Equação 7), os quais têm uma sólida base teórica, portanto, seus parâmetros possuem significado físico, além, do modelo semiempírico de Oswin (Equação 8). Para a estimativa das propriedades termodinâmicas de sorção foram utilizados os valores do conteúdo de umidade para calcular valores de a_w e seus parâmetros de ajuste, utilizando a equação de GAB (Equação 7); a partir da aplicação destes valores na relação de linearização da Equação Clausius-Clapeyron (Equação 9) obteve-se as propriedades.

Para a determinação das propriedades termodinâmicas do processo degradativo das repostas de solubilidade proteica, digestibilidade proteica, antioxidantes, compostos fenólicos, licopeno e β -caroteno, foram realizados experimentos utilizando a cinética do método destrutivo. Foram determinados os valores da constante de degradação térmica (k_d), energia de ativação (E_a), entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), de acordo com as Equações 32 a 35, respectivamente.

4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.5.1 Composição química da pasta de vegetais enriquecida

As análises físico-químicas foram realizadas na pasta *in natura* e nos produtos secos. As amostras foram analisadas quanto ao teor de umidade (método N° 013/IV) e fibra bruta (método N° 044/IV) segundo IAL (2004; 2008), cinzas (método de forno N° 923.03) e proteína bruta (método Macro Kjeldahl N° 979.09) de acordo com A.O.A.C. (1995). Os lipídios de acordo com Bligh e Dyer (1959) e os carboidratos por diferença.

4.5.2 Propriedades funcionais, nutricionais, bioativas e de cor

4.5.2.1 Solubilidade proteica e Capacidade de Retenção de Água (CRA)

A determinação da solubilidade proteica em meio aquoso foi pelo método de Morr et al. (1985). Adicionou-se aproximadamente 2,5 g de amostra em 50 mL de água destilada, a seguir levou-se ao agitador magnético por 15 min e, posterior, centrifugação a $3500 \times g$ por 15

min. Após a centrifugação, filtrou-se a suspensão, e procedeu-se a determinação de proteína do sobrenadante. O índice de proteína solúvel foi determinado sobre o conteúdo total de proteína das amostras e o teor de proteína solúvel, como mostra a Equação 50. A capacidade de retenção de água (CRA) foi quantificada segundo adaptações de Anderson et al. (1969). Preparou-se uma mistura contendo 2,5 g de amostra e 30 mL de água, mantida sob agitação por 30 min e, posteriormente, centrifugada a $5000 \times g$ por 15 min na temperatura de 24 °C.

$$PS = \frac{50 \times A_p}{W \times \frac{S}{100}} \quad (50)$$

4.5.2.2 Digestibilidade proteica *in vitro*

A digestibilidade foi realizada utilizando soluções das enzimas pepsina e pancreatina, simulando as condições características do trato gastrointestinal, segundo Khalil et al., (2007). Em erlenmeyer, 1,0 g de amostra foi hidrolisado com solução de pepsina 1,5 mg mL⁻¹ em HCl 0,1 N na proporção 1:10 (enzima:proteína) durante 3 h a 37°C e 150 rpm. Ao final, o pH das amostras foi elevado a 7,0, utilizando solução de NaOH 0,3N, e foi adicionada solução de pancreatina 1,5 mg mL⁻¹ em tampão fosfato pH 8,0 na proporção 1:10 (enzima:proteína). As amostras foram mantidas sob agitação (130 rpm) à 37°C por 24 h.

Após a hidrólise, foi adicionado TCA 40% para precipitação do material não digerido, ficando as amostras em repouso por 1 h no refrigerador. Após, as amostras foram centrifugadas a $3500 \times g$ durante 15 min e filtradas com papel filtro. No sobrenadante foi determinado o teor de aminoácidos liberados, pelo método de Lowry et al. (1951), empregando uma curva padrão de tirosina cuja concentração variou entre 0,01 a 0,1 mg mL⁻¹.

4.5.2.3 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

Para a determinação dos compostos fenólicos e atividade antioxidante, foi obtido um extrato metanólico segundo Oliveira et al. (2007). A quantificação dos fenóis foi pelo método espectrofotométrico, utilizando o reagente Folin-Ciocalteu, empregando-se curva padrão de ácido gálico (0 a 20 µg mL⁻¹).

A atividade antioxidante foi determinada pela capacidade de sequestrar o radical estável 1,1-difenil-2-picrihidrazil (DPPH), segundo o método de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), modificado por Miliauskas, Venskutonis e Van Beek (2004).

4.5.2.4 Licopeno, β -caroteno e Clorofilas

Os carotenoides foram obtidos por meio da extração com solventes orgânicos (BURET, 1991), quantificados por método espectrofotométrico nos comprimentos de onda de 450 e 503 nm, e as concentrações de β -caroteno e licopeno determinadas pelas Equações 51 e 52, respectivamente, (LIME et al., 1991). As clorofilas *a* e *b* foram extraídas com solvente orgânico e quantificadas pelas Equações 53 a 55, respectivamente, conforme descrito por Lichtenthaler (1987).

$$C_{\beta\text{-caroteno}} = 4,624A_{450} - 3,091A_{503} \quad (51)$$

$$C_{\text{licopeno}} = 3,956A_{450} - 0,806A_{503} \quad (52)$$

$$Ch_a = 16,72A_{665,2} - 9,16A_{652,4} \quad (53)$$

$$Ch_b = 34,09 A_{652,4} - 15,28A_{665,2} \quad (54)$$

$$Ch_{ab} = 1,44 A_{665,2} - 24,93 A_{652,4} \quad (55)$$

4.5.2.5 Variação de cor

Os parâmetros de cor das pastas *in natura* e desidratadas foram avaliados utilizando-se um colorímetro Minolta (CR-300, Osaka, Japão), por meio do diagrama tridimensional de cores (*L*, *a*, *b*), onde *L* indica a luminosidade da amostra variando de 0 (escuro) a 100 (claro), *a* indica cromaticidade tendendo do verde (-) ao vermelho (+) e *b* indica a cromaticidade que varia do azul (-) ao amarelo (+). O índice de saturação (*C*) da amostra foi determinado pela Equação 56, o ângulo Hue conforme a Equação 57 e a variação da cor (ΔE) foi determinada pela Equação 58. O ângulo Hue é o valor em graus correspondente ao diagrama

tridimensional de cores, onde: 0° (vermelho), 90° (amarelo), 180° (verde) e 270° (azul) (SRINVASA et al., 2004). A variação da cor relaciona as diferenças de cor entre a amostra *in natura* e a amostra desidratada.

$$C = \sqrt{(a)^2 + (b)^2} \quad (56)$$

$$\text{Hue} = \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (57)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (58)$$

4.5.3 Propriedades químicas, térmicas e morfológicas

4.5.3.1 Transformada de Fourier na Região do Infravermelho (FTIR)

Os extratos metanólicos da pasta de vegetais enriquecida foram analisados no espectro de infravermelho (Shimadzu, Prestige 21, modelo The-210045, Japão), a fim de identificar os principais picos que representam os grupos funcionais, utilizando metanol como branco. A análise se baseia na espectroscopia da transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) de acordo com a refletância atenuada total horizontal (HATR), através de um prato de cristal com um ângulo de abertura de 45°. As análises foram realizadas em temperatura ambiente de 20°C utilizando uma varredura de frequência de 4000-750 cm⁻¹ na resolução de 4 cm⁻¹, com quarenta e cinco varridas por alíquota.

4.5.3.2 Análises térmicas (DSC e TGA)

As análises termogravimétricas foram determinadas pelas técnicas de DSC (Shimadzu, modelo DSC60, Japão) e TGA (Shimadzu, modelo TGA, Japão), a fim avaliar a estabilidade térmica do produto (RIVERO et al., 2010). As curvas de TGA foram derivadas a fim de obter a derivadas das curvas obtendo então o DTG.

4.5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras tiveram sua estrutura morfológica determinada pela análise de microscopia eletrônica de varredura, utilizando para as análises um microscópio (Jeol, modelo JSM-6610LV, Japão). As amostras foram metalizadas com ouro em uma câmara de vácuo (Denton Vacuum, Sputtering Desk V, EUA), e foram utilizadas acelerações de voltagem de 15 kV para a obtenção das imagens, com ampliações de 50 a 1000 vezes (GOLDSTEIN et al., 1992).

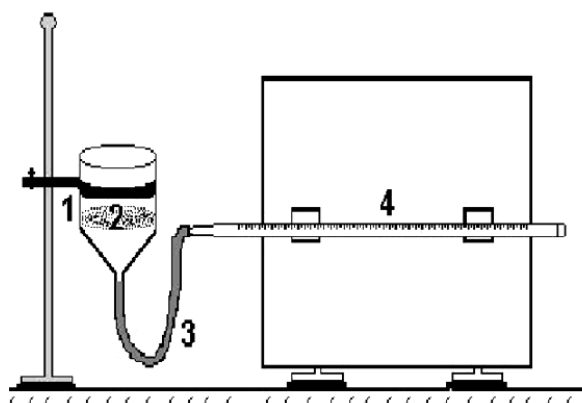
4.5.3.4 Difração de raio-X (DRX)

A difração de raio-X foi realizada para avaliar o impacto estrutural causado pelas amostras secas, utilizando difratômetro (modelo D8 Advance, Brunker, Alemanha), com radiações de Cu K α . O instrumento foi operado a 40 kV e 40 mA, e os resultados da difração foram obtidos em uma faixa de $2\theta = 5-70^\circ$, a uma taxa de 2 min^{-1} (2θ) e um tamanho de passo de $0,05^\circ$ (2θ). A cristalinidade (C) foi calculada usando o software Diffraction Eva 3.1.

4.6 CINÉTICA DE REIDRATAÇÃO

As amostras secas (em pó) foram reidratadas com água destilada a 25°C em um aparato de reidratação de acordo com a Figura 16, e a cinética foi avaliada pela quantidade de água adsorvida pelo pó em determinado tempo.

Figura 16 – Aparato de reidratação



Legenda: (1) Funil de Büchner, (2) papel filtro, (3) mangueira de silicone e (4) pipeta graduada.

Fonte: Weska, Brizio e Pinto (2006).

A cinética de reidratação foi expressa em curvas como uma relação do teor de umidade (b.s.) e do tempo de reidratação, e as curvas de adsorção de água à temperatura ambiente e a constante de reidratação (k_r) foram estimadas de acordo com as correlações empíricas análogas as Equações 24 a 26.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As respostas consideradas nos tratamentos experimentais (solubilidade proteica, digestibilidade proteica, compostos fenólicos, atividade antioxidante, licopeno, β -caroteno, clorofila e parâmetros de cor) foram comparadas utilizando teste de Tukey para determinar as diferenças significativas entre os valores, no intervalo de 95% de confiança ($p < 0,05$) (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005).

Os dados de cinética de secagem, cinética de reidratação e isothermas de sorção foram ajustados através de regressões não-lineares. A avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos de cinética de secagem, foi verificado através do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}), Equação 59, da soma dos erros quadráticos (Equação 60) e pelo critério de informação de Akaike (Equação 61), a cinética de reidratação e isothermas, foram avaliadas através do coeficiente de determinação (R^2_{ajust}) e pelo desvio médio relativo (DMR) (Equação 62).

$$R^2_{\text{ajust}} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N - 1}{N - (p - 1)} \right) \quad (59)$$

$$SSQ = \sum_i^N (Y_{pi} - Y_{\text{expi}})^2 \quad (60)$$

$$AIC = N \ln \left(\frac{SSQ}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (61)$$

$$DMR = \frac{100}{N} \sum_i^N \left(\frac{X_{ei} - X_{pi}}{X_{ei}} \right) \quad (62)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FORMULAÇÃO DA PASTA DE VEGETAIS ENRIQUECIDA POR PROGRAMAÇÃO LINEAR

A pasta de vegetais enriquecida teve seu teor proteico otimizado através da incorporação de soro de queijo, usando a programação linear como ferramenta matemática computacional para atingir o objetivo desejado. Respeitando assim um conjunto de funções de restrições lineares, que são utilizados a fim de restringir a hipótese matemática que possibilita a obtenção de quantidades negativas ou fora do intervalo estimado. Assim, a pasta enriquecida apresentou as quantidades e composição estimada pela programação linear, conforme as restrições exigidas, e encontram-se apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

As soluções matemáticas do problema proposto no estudo, em termos de quantidades e restrições otimizadas, respectivamente, foi a de maior eficiência e qualidade de resolução. Entretanto, até obter uma resposta de interesse, a otimização foi reformulada enumeras vezes de acordo com a sequência finita de operações lógicas, e quando essa sequência foi aplicada a um número finito de dados satisfatórios, resolveu-se o problema. Segundo Charkhgard, Savelsbergh e Talebian (2017), quando se utiliza procedimentos lógicos perfeitamente definidos, esses possibilitam à solução de um problema em um número finito de etapas, chegando numa solução lógica.

Tabela 6 – Quantidades estimadas para cada constituinte pela programação linear.

Constituintes	Quantidades (g)
Tomate	329,8
Cenoura	183,7
Couve	157,8
Cebola	143,7
Batata	74,1
Soro de queijo em pó	9,5
Óleo de soja	1,4

Observa-se na Tabela 6 que o tomate foi o constituinte que convergiu para maior quantidade pela programação linear em relação aos demais. Isso se deve ao fato de que os limites de proteínas foram restringidos entre 15 e 20% (m m^{-1}), e este vegetal apresenta em sua composição química um alto teor de proteínas. Apesar da função objetivo maximizar o teor

proteico, não necessariamente os constituintes que possuem maior quantidade de proteínas seriam otimizados em quantidades maiores; ou seja, a otimização de uma formulação deve respeitar as restrições estabelecidas que são delimitadas para alcançar o objetivo proposto. Na Tabela 7 estão apresentadas as restrições otimizadas para cada nutriente. Para os carboidratos é possível observar que a programação linear restringiu para o valor médio da faixa de restrição. Para as proteínas restringiu para o limite máximo estabelecido, já que o objetivo principal era maximizar o teor proteico. Os lipídios tiveram seus limites fixados em 4%, e as calorias tiveram sua restrição convergida para o limite mínimo, essa formulação teve como base de cálculo a produção de 900 g de pasta *in natura*.

A programação linear apresentou-se como uma ferramenta essencial e viável para a maximização do teor proteico de uma pasta de vegetais, pois por meio de restrições foi possível formular um produto de alto teor proteico utilizando apenas as quantidades necessárias para atingir o objetivo, fazendo com que os desperdícios sejam minimizados de maneira efetiva. Esta técnica matemática já foi empregada em outros estudos a fim de maximizar teor proteico (ROCHA et al., 2014) e também atividade antioxidante (LARROSA et al., 2015), alcançando êxito em ambas as formulações. Os valores da composição centesimal obtidos experimentalmente da pasta de vegetais enriquecidas com soro de queijo estão também apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição centesimal da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo *in natura*.

	Composição otimizada	Composição obtida experimentalmente
Proteína (% m m ⁻¹)	20,0	19,5 ± 0,3
Carboidratos (% m m ⁻¹)	61,0	60,1 ± 0,6
Lipídios (% m m ⁻¹)	4,0	3,8 ± 0,2
Fibra bruta (% m m ⁻¹)	10,0	9,8 ± 0,1
Cinzas (% m m ⁻¹)	5,0	6,6±0,2
Valor calórico (kcal 100 g ⁻¹)	355,5	383,5 ± 0,5
Custo (US\$ 100 g ⁻¹)	0,58	0,64 ± 0,06

Comparando os valores da composição da pasta otimizada pela programação linear e com os valores da pasta obtida experimentalmente (Tabela 7) mostra a precisão e exatidão da programação linear, pois são matérias-primas vulneráveis a vários fatores, como clima, solo e

as etapas do amadurecimento. Esses fatores afetam diretamente a composição dos vegetais, causando perdas/aumentos de determinadas substâncias presentes, e observa-se a pequena variação entre as composições demonstrando a efetividade nas restrições escolhidas. Sabe-se que a programação linear é uma ferramenta extremamente útil, e foi aplicada com sucesso para resolver vários problemas em uma ampla variedade de áreas, no entanto, sua aplicação em formulações alimentícias era até considerada abstrata. A função objetivo e o conjunto de restrições tiveram sua complexidade voltada para resolver os sistemas de equações lineares a cada iteração, como ferramenta para convergir em uma solução aceitável e viável, aproximadamente a solução ideal, sem aumentar a complexidade da iteração.

5.2 EXPERIMENTOS DE SECAGEM POR DIFERENTES TÉCNICAS

5.2.1 Secagem da pasta de vegetais enriquecida em leite de jorro

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos para as respostas de solubilidade proteica, capacidade de retenção de água, digestibilidade proteica *in vitro*, compostos fenólicos e atividade antioxidante, na secagem em leite de jorro da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo, e tais respostas foram utilizadas para avaliação da operação de secagem.

Tabela 8 – Resultados obtidos para avaliar os tratamentos de secagem da pasta enriquecida com soro de queijo

Exp.	Sol. (% m m ⁻¹)	CRA (g g ⁻¹)	Digest. (% m m ⁻¹)	Fenóis (mg _{EAG} g ⁻¹)	AA (%inib.)
(1)	19,8±0,5 ^d	4,8±0,5 ^d	78,8±1,0 ^c	3,09±0,05 ^d	72,8±0,3 ^d
(2)	34,2±1,1 ^b	10,1±0,5 ^b	75,4±0,6 ^d	4,22±0,03 ^c	74,6±0,3 ^b
(3)	39,4±0,2 ^a	8,3±0,1 ^c	82,1±0,3 ^b	5,25±0,01 ^b	73,8±0,6 ^c
(4)	26,5±0,1 ^c	10,8±0,1 ^a	84,9±2,2 ^a	7,72±0,01 ^a	75,7±0,2 ^a

Valor médio ± erro médio (triplicata). Sol: solubilidade proteica; CRA: capacidade de retenção de água; Digest: digestibilidade; Fenóis: compostos fenólicos totais; AA: atividade antioxidante. Legenda: (exp. nº1) 90°C e 7,5% (m m⁻¹); (exp. nº 2) 90°C e 10% (m m⁻¹); (exp. nº 3) 100°C e 7,5% (m m⁻¹); (exp. nº 4) 100°C e 10% (m m⁻¹). Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05).

A Tabela 8 mostra que as respostas de solubilidade proteica, capacidade de retenção de água, digestibilidade proteica *in vitro*, compostos fenólicos e atividade antioxidante apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), nas condições estudadas. De todas as propriedades funcionais existentes a solubilidade proteica é a de maior importância, sendo que as demais propriedades se tornam dependentes e, portanto, deve ser a primeira verificada em produtos alimentícios pulverizados. Segundo Fennema et al. (2010), as moléculas de água são capazes de ligarem-se a diversos grupos de proteínas, com diferentes funções. A solubilidade proteica *in vitro* apresentou o maior valor no tratamento de maior temperatura (100°C), e isso mostra a tendência de a solubilidade aumentar em determinadas faixas de temperatura (40-60°C). A secagem em leito de jorro apresente um baixo tempo de residência na célula de secagem, aproximadamente 13 min, fazendo com que o produto atinja temperaturas pouco superiores à temperatura de bulbo úmido do ar de entrada.

Esse comportamento também foi observado por Hassan, Pawelzik e Von Hoersten (2016), pois verificaram que a solubilidade proteica em grãos de milho teve um aumento na temperatura de 55°C em relação a amostra controle, e esse aumento foi notado após os grãos serem submetidos ao tratamento térmico. Os aumentos de solubilidade observados após os tratamentos térmicos, podem estar associados à atividade altamente proteolítica das amostras durante o tratamento, o que pode levar a hidrólise das proteínas armazenadas fazendo com que essas sejam mais facilmente solubilizadas em água. Além disso, segundo McIntyre, Sullivan e Riordan (2016), as proteínas do leite e de seus derivados tem altos índices na fase aquosa após a centrifugação, aumentando o nível de solubilização proteica.

A condição com maior digestibilidade apresentou-se quase 85% (m m^{-1}) e as demais com valores superiores a 75% (m m^{-1}) de proteína biodisponível, isto pode ser decorrente das temperaturas do ar de saída mais elevadas. Marichal et al. (2000) afirmaram que o grau de dano depende da quantidade de calor aplicada e da extensão do aquecimento. Além disso, Pizzaro et al. (2016) mostraram que o consumo de alimentos com alto valor de proteínas de origem animal biodisponíveis estão diretamente ligados com a capacidade de absorção de ferro, evidenciando a importância do efeito das proteínas biodisponibilidade das proteínas em seres humanos.

Outro fator associado à digestibilidade é a morfologia do pó. Chen et al. (2016) mostraram que os pós secos com superfícies mais ásperas e rugosas foram mais suscetíveis à digestão, e a amostra tornou-se mais facilmente dissolvida e digerida, sendo que o componente ativo pôde ser absorvido rapidamente após a ingestão. Os vegetais são conhecidos por possuírem fatores antinutricionais, e o tratamento térmico é capaz de provocar uma redução e/ou inativação de algumas dessas substâncias indesejáveis (BENEVIDES et al. (2011). Assim,

a operação de secagem pode ter ocasionado uma leve desnaturação das proteínas, causando mínimas perdas na digestibilidade proteica.

Porém, se for aplicada uma temperatura elevada pode provocar a desnaturação excessiva das proteínas resultando na sua insolubilização, afetando as propriedades funcionais, pois a maioria das proteínas é desnaturada quando expostas a moderado aquecimento (60 a 90°C, por 1 h ou menos). Schmid, Eib e Reinelt (2015) estudaram a influência da secagem na desnaturação de isolados proteicos de soro de queijo, e esse estudo mostrou que o fator temperatura está diretamente ligado a perdas das propriedades proteicas, sendo necessário manter sempre o rigoroso controle da temperatura de operação, para que fossem minimizadas as perdas dos compostos nitrogenados.

A capacidade de retenção de água (CRA) apresentou valores de 4,8 a 10,8 g g⁻¹, sendo os melhores resultados obtidos na maior concentração de sólidos na pasta 10% (m m⁻¹). A capacidade de retenção de água é a capacidade de reter a sua própria água, assim como a água adicionada, durante a aplicação de forças externas (como gravidade, pressão ou centrifugação) ou durante e após aquecimento. Ramasamy, Gruppen e Kabel (2015), afirmam que materiais com alto teor de fibras eram capazes de reter água, como os vegetais, nesses é possível encontrar substâncias responsáveis pelo inchaço dos pós como amido, polissacarídeos de parede celular, lignina e proteínas.

No vegetal intacto a água penetra nos poros por impregnação, e suas estruturas celulares permanecem inalteradas e separadas entre si, fazendo com que entrada de água seja controlada pela parede celular do vegetal (PAUDEL et al., 2016). No entanto, no produto na forma de pó as suas estruturas celulares já estão rompidas, fazendo com que a água penetre mais facilmente. No presente estudo, a pasta foi processada aproveitando todos os insumos (sumo e polpa) dos vegetais utilizados, deixando o produto seco com estruturas celulares rompidas, como vacúolos, citoplasma e parede celular, sendo que estes compartimentos são constituídos por vários biopolímeros reticulados, que do ponto de vista de retenção de água podem ser vistos como bons formadores de gel polimérico reticulado (VAN DER SMAN, 2015).

Outras substâncias que atuam sobre a retenção de água são as proteínas solúveis do soro de queijo, que apresentam um excelente perfil de aminoácidos, caracterizando-as como proteínas de alto valor biológico que são facilmente ligáveis a água, pois existe uma forte tendência a formar géis quando em presença de água. De Kruif et al. (2015a) verificaram que existe uma forte capacidade de retenção de água pelas frações de caseína que ainda se encontram presente nas frações do leite como o soro, e essa retenção é depende das interações

e reticulações das caseínas. Kruif et al. (2015b), em seu trabalho posterior, provaram que uma maior concentração de moléculas proteicas causou uma maior interação com a água, evidenciando um aumento na capacidade de retenção de água. Esse fato, também foi verificado no presente estudo, onde nas condições de operação de maior concentração de sólidos (10% m m⁻¹), foram encontrados os valores mais elevados de CRA, ficando em torno de 10 g g⁻¹.

Os resultados experimentais demonstraram que com aumento na concentração de sólidos (10% m m⁻¹) e na temperatura de operação (100°C) ocorreu um aumento na capacidade antioxidante do pó. Esse aumento nos compostos fenólicos também foi relatado por Horuz et al. (2017) durante a secagem de micro-ondas de cerejas, e Samoticha, Wojdylo e Lech (2016) atribuíram esse comportamento ao aquecimento rápido que ocorre na secagem de micro-ondas, quando comparado a secagem tradicional, que pode levar à inativação de enzimas oxidativas e promover uma preservação dos compostos fenólicos. Durante a secagem em leito de jorro resultados semelhantes foram alcançados, porque essa é uma secagem em que o produto passa pouco tempo em contato com o ar quente, fazendo com que substâncias termossensíveis sejam preservadas.

O aumento nos valores de compostos fenólicos na maior temperatura, para as concentrações de 7,5 e 10 % (m m⁻¹), pode estar associado a um efeito protetor do conteúdo fenólico que ocorre durante a secagem em comparação com a amostra fresca, que foi de 4,36±0,3 mg_{EAG}.g⁻¹. Esse efeito protetor contra o dano oxidativo nas células pode ser influenciado pela concentração de sólidos da pasta, pois na maior concentração forma-se uma película mais espessa de produto sobre as partículas inertes do leito de jorro, fazendo com que o material não seja completamente exposto ao ar de secagem. Isso está de acordo com os resultados obtidos por Amami et al., (2017) que relataram um aumento no conteúdo fenólico durante a secagem convectiva de morango na temperatura de 50°C, para os morangos que não foram submetidos ao pré-tratamento de ultrassom. Além disso, a secagem pode dar origem a poros nas partículas do pó, por se tratar de tecido vegetal, e isso conduz ao aumento da extração dos compostos antioxidantes durante a preparação da amostra.

A atividade antioxidante total apresentou uma pequena diminuição em todos os tratamentos com relação à amostra *in natura*, que foi de 76,6±0,6 % de inibição pelo radical DPPH. Os resultados mostraram que, quando os experimentos foram realizados a na temperatura de entrada do ar de 100 C, observou-se uma maior capacidade de inibição pelo radical DPPH. Esse comportamento também foi encontrado por Larrosa et al. (2015), quando estudaram a secagem de pasta composta por diversos vegetais. Sabe-se que durante o processo de secagem, o grupamento fenol pode apresentar diferentes estados de oxidação que podem

influenciar na atividade antioxidante, e como os vegetais da pasta estudada contêm inúmeros compostos fenólicos, é possível aparecer diferenças no perfil de compostos bioativos que pode resultar em mudanças complexas na atividade antioxidante (DEEPA et al., 2007).

Braga e Rocha (2013) verificaram que o tempo de exposição ao calor durante o processo de secagem em leito de jorro preservou as antocianinas, mostrando a efetividade da secagem em leito de jorro para preservação de compostos com características antioxidantes. Liu et al., (2015) também relataram uma preservação no teor de antocianinas de batatas-doces roxas secas em leito de jorro. Islam et al., (2017a) estudaram os efeitos da moagem e secagem sobre as propriedades antioxidantes da polpa da laranja em pó, e notaram que preservação dos compostos antioxidantes podia estar relacionada com a acessibilidade de compostos funcionais, que aumentou devido à ruptura mecânica das células e minimização do tamanho de partícula. Assim, nesse estudo os valores encontrados para a atividade nas condições estudadas foram superiores a $72,8 \pm 0,3$ % de inibição, evidenciando a capacidade do secador de leito de jorro não degradar produtos termicamente sensíveis.

5.2.1.1 Propriedades químicas, térmicas, morfológicas, estruturais e cinética de reidratação dos produtos secos em leito de jorro

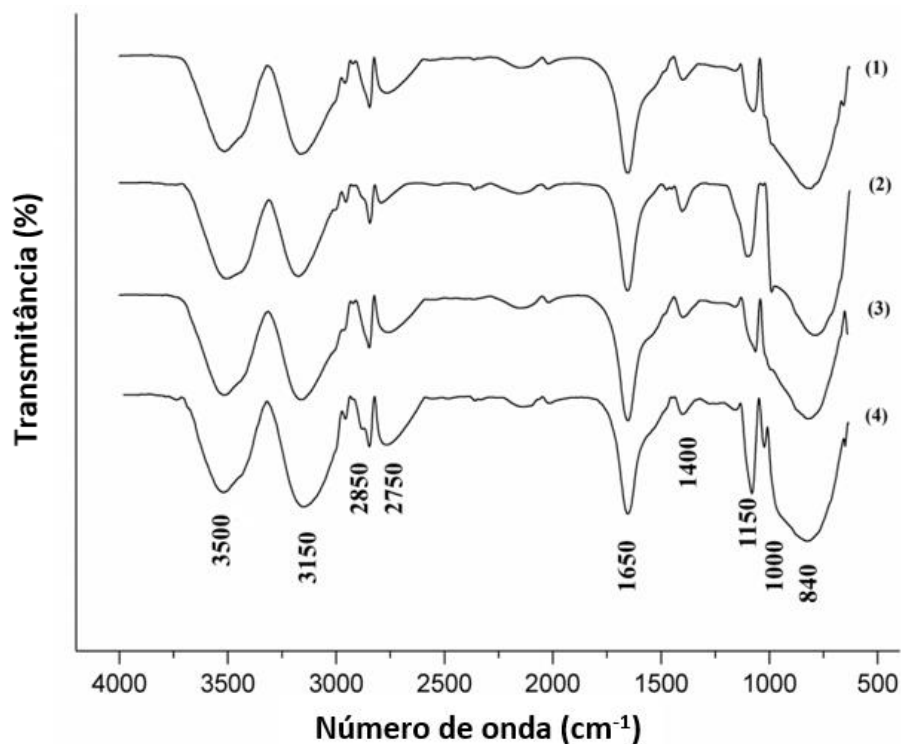
A caracterização química da formulação maximizada seca foi realizada utilizando a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a térmica pela calorimetria exploratória diferencial (DSC), e a morfológica pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela difração de raios-X (DRX). A Figura 17 mostra os espectros na região do infravermelho (FTIR) obtidos dos extratos metanólicos do pó.

Os espectros de infravermelho dos extratos metanólicos dos pós secos apresentados na Figura 17, mostram sua composição química referentes aos grupamentos orgânicos, foram encontradas bandas nas regiões de 3500 e 3150 cm^{-1} , 2850 e 2750 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 840 cm^{-1} em todas as condições de secagem e, também houve o aparecimento de um pico na região de 1000 cm^{-1} . Esse pico foi evidenciado nas condições em que a concentração de sólidos foi de 10% (m m^{-1}), ficando notável na temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As bandas 3500 a 3150 cm^{-1} quando aparecem em duetos correspondem ao estiramento do plano do grupamento --OH são características de álcoois ou fenóis, no entanto, quando provenientes de álcoois esses picos são menos intensos do que os fenóis. Os picos de 2850 e 2750 cm^{-1} podem corresponder ao estiramento --CHO , que consiste em um par de bandas fracas, uma em $2860\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ e a outra em $2760\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ representando o grupo funcional

aldeído (SILVERSTEIN; WESTER; KIEMLE, 2005).

Figura 17 – Espectros de FTIR dos extratos metanólicos das amostras de pastas de vegetais enriquecida com soro de queijo.



Legenda: (1) 90°C e 7,5%, (2) 90°C e 10%, (3) 100°C e 7,5% e (4) 100°C e 10%.

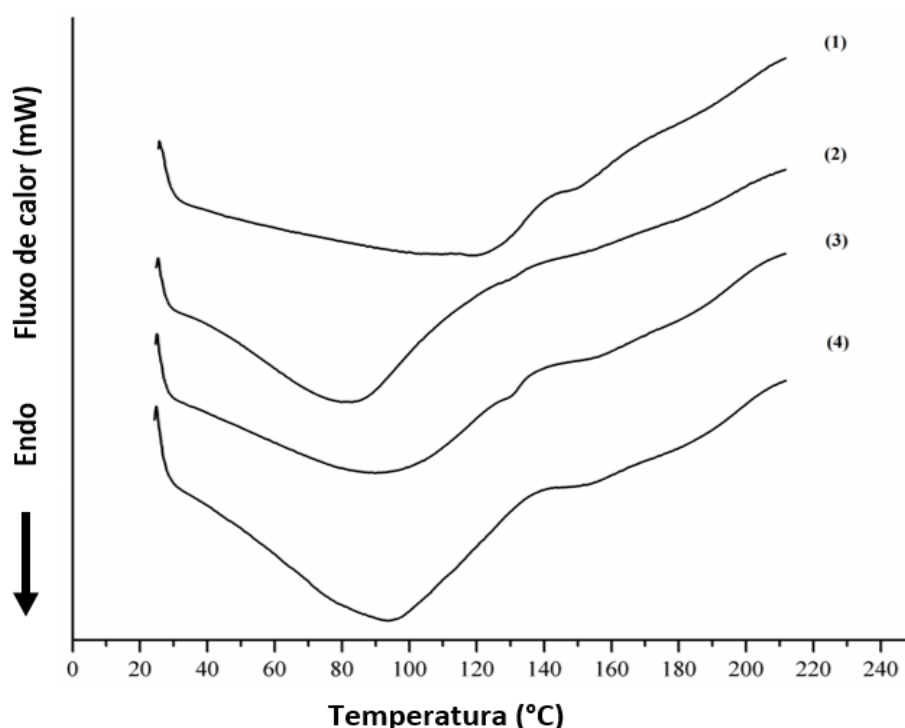
Souza et al. (2013) encontraram na região entre 1680 e 900 cm^{-1} vários picos e conferiram com as bandas de compostos fenólicos, associaram também as bandas nas regiões de 1600-1520 cm^{-1} as vibrações da ligação C=C, típica dos sistemas aromáticos. De acordo com Ge et al. (2018), o período compreendido entre bandas 1640 e 1400 cm^{-1} correspondem as vibrações C=O do anel aromático benzopirano, esse grupamento é associado aos flavonoides, que são substâncias com alto poder antioxidante presente nos alimentos naturais, como na cebola na forma de quercetina, que é um flavonoide com propriedades terapêuticas. Estes autores verificaram ainda ácidos orgânicos e açúcares que podem apresentar um ou mais grupos álcool -OH, essa presença foi confirmada pelas bandas no intervalo de 1150 e 1000 cm^{-1} . No presente estudo o pico na região de 1000 cm^{-1} foi se formando no decorrer da operação, e esse surgimento corresponde com o aumento dos compostos antioxidantes nas mesmas condições de secagem, evidenciando assim, a capacidade desta operação desenvolver um efeito protetor contra o dano oxidativo nas partículas. A região de 900 a 750 cm^{-1} pode ser a deformação de C-H, e mostra as absorções características dos anéis aromáticos que se encontram fora do plano

frequentemente presentes em biomateriais que exercem atividade antioxidante (SILVERSTEIN; WESTER; KIEMLE, 2005).

As interações químicas também foram relatadas por Kumar, Manoj e Giridhar (2015) e Rocha et al. (2014). Esses autores relacionaram os picos encontrados à presença de compostos com atividade antioxidante, pois esses, geralmente tem o mesmo perfil espectral. Outro fato importante é que a intensidade dos picos dos pós tem sua intensidade variável, sendo dependente das condições que o material foi exposto anteriormente. Em produtos secos um fator determinante é a umidade final, porque altos teores de umidade podem levar à diluição dos compostos no extrato metanólico, diminuindo a intensidade dos picos.

As curvas termogravimétricas dos pós da pasta de vegetais enriquecida estão apresentadas na Figura 18, onde é possível observar a degradação térmica dos pós.

Figura 18 – Curvas da calorimetria exploratória diferencial dos pós da pasta de vegetais enriquecida.



Legenda: (1) 90°C e 7,5%; (2) 90°C e 10%; (3) 100°C e 7,5%; (4) 100°C e 10%.

A Figura 18 mostra as curvas termogravimétricas dos pós analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde é possível observar que as curvas das amostras apresentaram picos endotérmicos, sendo que o pico mais pronunciado para o pó seco foi a

100°C com uma concentração de 10% (m m^{-1}), e esse pico ficou na região de 97°C, indicando ser uma condição de operação mais estável termicamente. Este comportamento é associado à maior estabilidade térmica dos compostos presentes no pó, como compostos funcionais e bioativos que se mantiveram suas quantidades inalteradas e/ou superiores ao valor inicial mesmo após o tratamento térmico.

A análise DSC também é capaz de fornecer informações sobre a fusão da amostra, transições de fase, evaporação, desidratação e até mesmo pirólise do material (RAHMAN, HAMDAN; HUI, 2017). Assim, o impacto das condições de secagem nos pós dos tratamentos (1), (2), (3) e (4) foi avaliado pelos valores da temperatura de transição vítrea, que foram de 121,7°C, 81,8°C, 88,3°C e 97,3°C para os respectivos tratamentos, esse comportamento mostrou que houve uma forte tendência dos pós com menores umidade atingirem seu estado de transição em temperaturas menores, pois para condições estudadas os pós tiveram umidades de 9,28%, 8,06%, 8,20% e 8,95 % (d.b). Conforme Daza et al., (2016) na temperatura de transição vítrea o sistema amorfo muda de alta viscosidade para uma viscosidade mais baixa, estando essa temperatura associada à estabilidade do pó em relação a sua mobilidade, além disso, partículas armazenadas acima da temperatura de transição vítrea leva a inconvenientes como a adesividade e aglomeração, fator este que pode afetar diretamente as propriedades funcionais estudadas e a reconstituição do material.

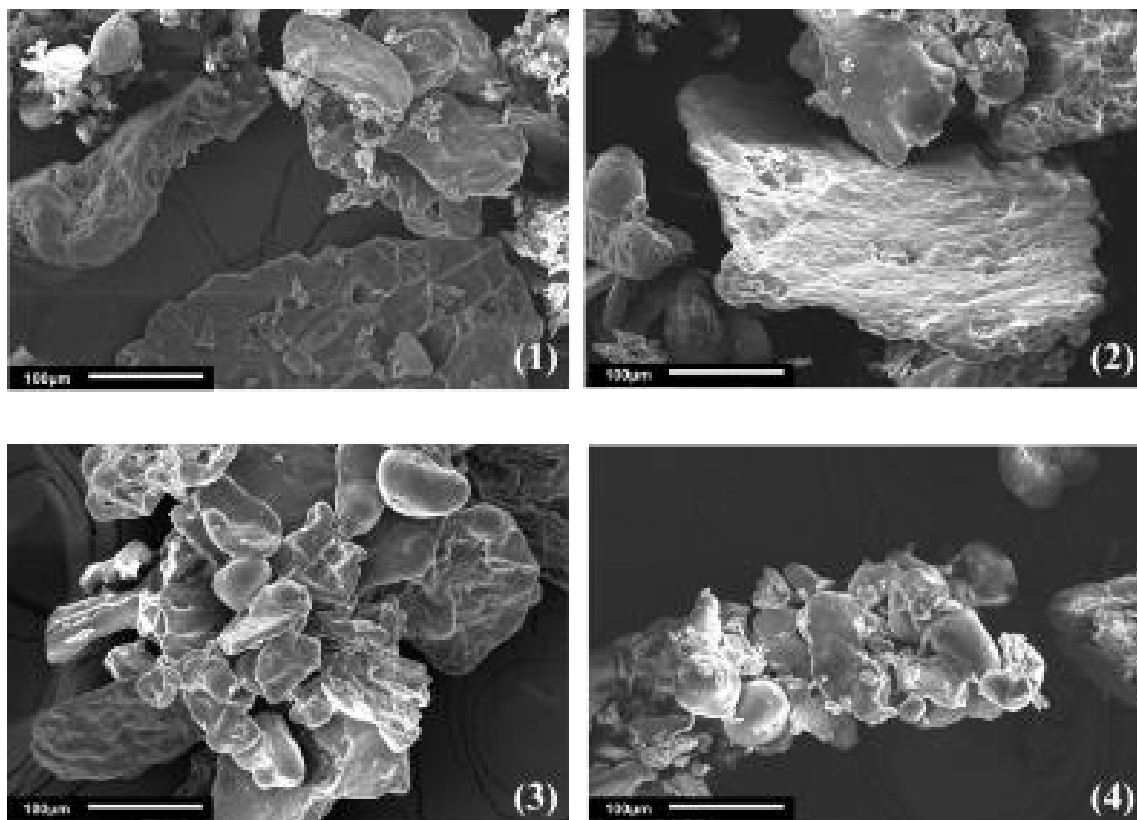
Porém, Islam et al., (2015b), quando estudaram o efeito do ultrassom em peras liofilizadas, viram que a transição vítrea estava relacionada ao relaxamento molecular e ao rearranjo que ocorreu durante a mudança de fase, verificaram ainda que os picos termogravimétricos diminuirão com o aumento da umidade presente no pó. Talvez esses resultados estejam relacionados com a composição química da matéria-prima, pois Ladbroke, Williams e Chapman (1968), estudando as interações entre lecitina, colesterol e água pelas curvas gravimétricas, notaram que existia uma susceptibilidade na degradação térmica influenciada pela presença de ácidos graxos, porque quando aumentou a concentração de colesterol aumentou também o pico de transição endotérmica principal. Justificando o fato do presente estudo ter obtido no maior teor de umidade maior temperatura de transição vítrea, porque a formulação estudada apresentava 4% (m m^{-1}) de lipídios, enquanto os vegetais, normalmente, não apresentam mais que 2% (m m^{-1}) em sua composição.

A Figura 19 mostra as microscopias eletrônica de varreduras dos pós secos nas diferentes condições com magnificações de ($\times 250$). Conforme mostrado nesta figura, o pó apresentou partículas com tamanhos superiores a 100 μm para os tratamentos (1) e (2), e inferiores a 100 μm para os tratamentos (3) e (4). Também é possível observar a tendência das

partículas se aglomerarem, isso pode ser causado devido alguns cristais de lactose iniciarem a reação de caramelização durante a secagem, este fato é confirmado pela adesão das partículas no leito gerando um acúmulo de 18 a 22% para esses experimentos.

As imagens mostram também que os pós apresentaram estrutura irregular, compacta e levemente rugosa. Partículas com bordas mais arredondadas são resultados de maior desordem no leito durante a secagem, pois elas entram em um íntimo contato causando uma maior abrasividade na quebra da película aderida na partícula de inerte, e partículas com tendência ao formato esférico, como mostra a Figura 19 nos tratamentos (3) e (4), tendem a solubilizar mais rapidamente, facilitando a reidratação posterior.

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de pastas de vegetais enriquecida com soro de queijo ($\times 250$).



Legenda: (1) 90°C e 7,5%; (2) 90°C e 10%; (3) 100°C e 7,5%; (4) 100°C e 10%.

Zotarelli et al. (2017) durante a secagem de polpa de manga conseguiram observar a presença de fibras no material seco por pulverização, entretanto, para a secagem da pasta compostas por diversos vegetais, isso não foi observado, apesar da pasta conter $0,09 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ de fibras em sua composição. Esse não aparecimento de fibras ocorreu devido a efetividade na

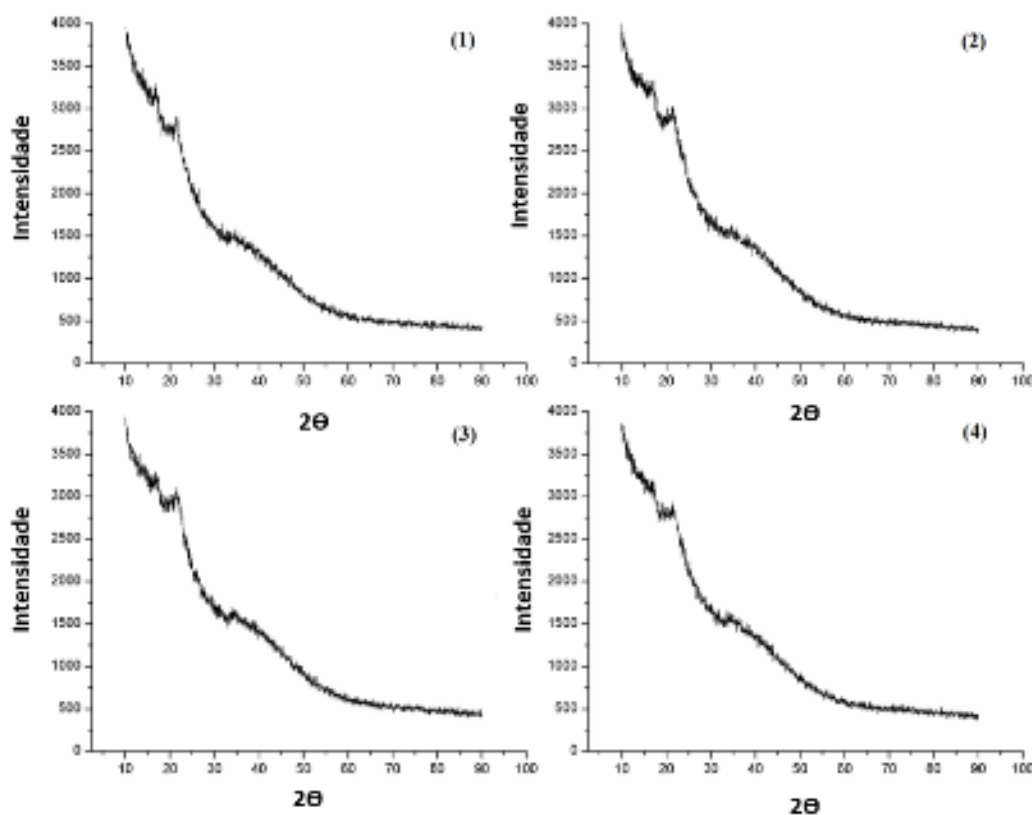
etapa de trituração dos vegetais, pois se as fibras estivessem presentes poderia ocorrer o entupimento do sistema de alimentação e atomização do secador.

Yazdanpanah e Langrish (2011) estudaram a cristalização e secagem de leite em pó em um secador de leite fluidizado, e afirmam que em secagens realizadas a 70°C e 80°C os pós secos mantiveram suas estruturas cristalinas, e os pós secos em temperaturas superiores a essas começaram a perder sua amorficidade, sendo a perda da amorficidade está diretamente associada a mudanças na transição vítrea do material. Assim em formulações que contenham lactose estão susceptíveis a caramelização, fazendo com que o pó tenha uma tendência a aglomeração devido a adesividade promovida pelo açúcar.

As amostras de pós secos da pasta enriquecida mostraram padrões de DRX altamente semelhantes (Figura 20) e exibiram arranjos cristalinos menos intensos. Os graus de cristalinidade dos pós secos foram de 14,4 %, 13,4 %, 9,9 % e 12,8 % para os tratamentos (1), (2), (3) e (4), respectivamente, podendo classificar as partículas como amorfas. Os baixos índices de cristalinidade foram atribuídos a não ocorrência de cristalização da lactose presente no soro, já que as partículas durante a secagem não atingiram altas temperaturas, devido ao baixo tempo de residência do produto na célula do leito de jorro, em torno de 13 min. Pois para que houvesse cristalização dos açúcares durante a secagem, os materiais deveriam atingir temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Amami et al. (2017) secaram morango em diferentes temperaturas, e obtiveram pós com características amorfas e associaram este fato as baixas massas molares dos açúcares dos morangos (sacarose, frutose e glicose) e aos poucos teores de ácidos orgânicos que levariam a reação de caramelização.

Outro fator responsável pelos graus de cristalinidade similares são os teores de umidade dos pós, que foram próximos para os quatro tratamentos, não sendo suficiente para causar interações no produto ao nível da cristalinidade (SHUJUN et al., 2006). Os difratogramas são capazes de fornecer informações a respeito do produto final, pois seus resultados podem indicar degradação gradual da estrutura cristalina (ZHANG et al. 2014), essas alterações não foram obtidas nesse trabalho porque, normalmente, são atribuídas ao uso de diferentes técnicas de secagem utilizadas e também a estrutura do biomaterial. Como foram mantidos cuidados rigorosos na formulação e obtenção da pasta, e no controle da operação de secagem, as mudanças estruturais não foram perceptíveis.

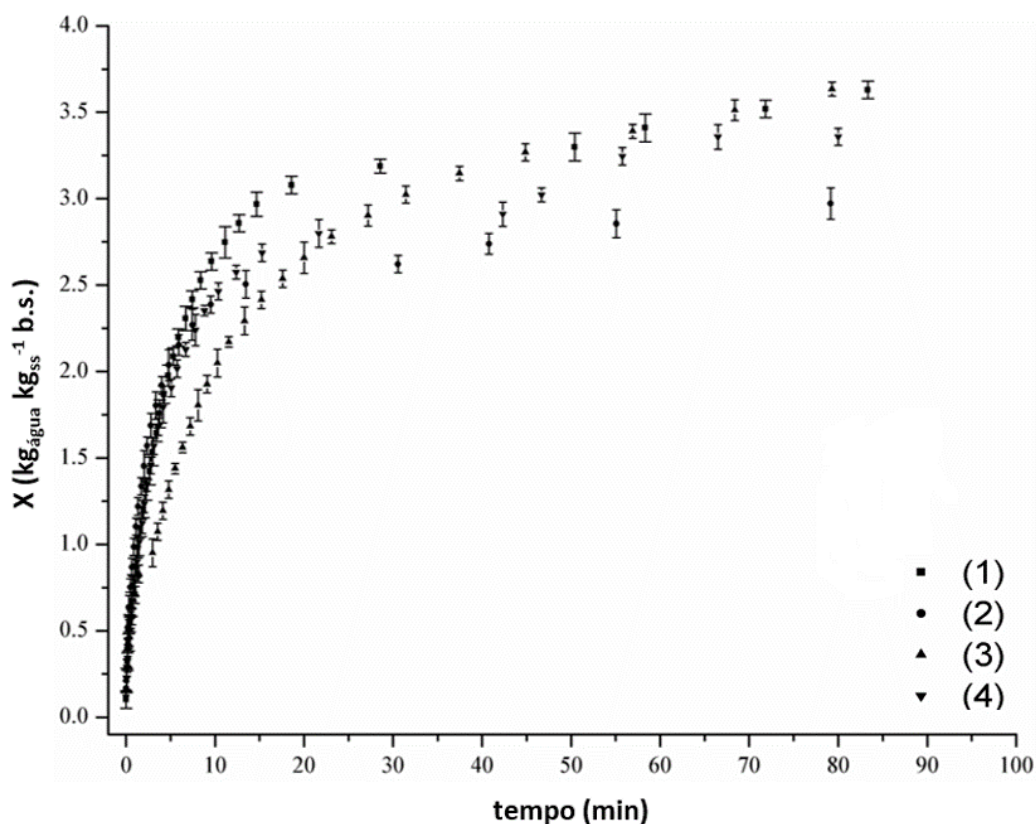
Figura 20 – Difração de raios-X dos pós de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seco em diferentes condições.



Legenda: (1) 90°C e 7,5%; (2) 90°C e 10%; (3) 100°C e 7,5%; (4) 100°C e 10%.

A Figura 21 apresenta as curvas de reidratação do pó de pasta de vegetais enriquecida de soro de leite seca em leite de jorro em diferentes condições. Nesta figura, as curvas são capazes de indicar mudanças físicas e químicas que ocorreram durante a secagem, tanto pelas condições de operação quanto pela composição do produto (DOYMAZ, 2014). Sendo possível observar que o tempo total de reidratação variou em função da temperatura de operação, pois na amostra seca em temperatura mais elevada apresentou um tempo menor para atingir o equilíbrio. Observa-se também na Figura 21 que, inicialmente ocorreu uma rápida adsorção de água até atingir a transição de umidade, e esse fenômeno acontece devido à capilaridade da partícula (MARKOWSKI; BONDARUK; BLASZCZAK, 2009), pois o aumento da difusividade efetiva da água tem sido associado à formação de pequenos canais no tecido dos vegetais que se formam durante a secagem (FARHANINEJAD et al., 2017).

Figura 21 – Curva da cinética de reidratação dos pós de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca em leito de jorro em diferentes condições.



Legenda: (1) 90°C e 7,5%; (2) 90°C e 10%; (3) 100°C e 7,5%; (4) 100°C e 10%.

Notasse ainda nesta figura que, em todos os tratamentos, os pós conseguiram atingir mais de 70% (m m^{-1}) de sua umidade inicial, nos primeiros 30 min de operação. Posteriormente, ocorreu uma adsorção mais lenta de água onde as curvas mostraram uma forte tendência a ficarem constantes, até atingir a umidade de equilíbrio, correspondendo ao final da reidratação. Seremet, et al., (2016) reidrataram fatias de abóbora secas, e conseguiram reconstituir nos primeiros 30 min de operação apenas 40,5 a 54,2 % de sua umidade inicial, isso pode ter acontecido devido ao formato do material (fatias) que foi reidratado, sendo preferível reconstituir materiais pulverizados.

5.2.2 Secagem da pasta de vegetais enriquecida em camada delgada com umidade do ar controlada

A partir dos resultados obtidos para os produtos secos em leito de jorro, começou o estudo da secagem em camada delgada com umidade do ar controlada ($0,012 \text{ kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1} \text{ar seco}$).

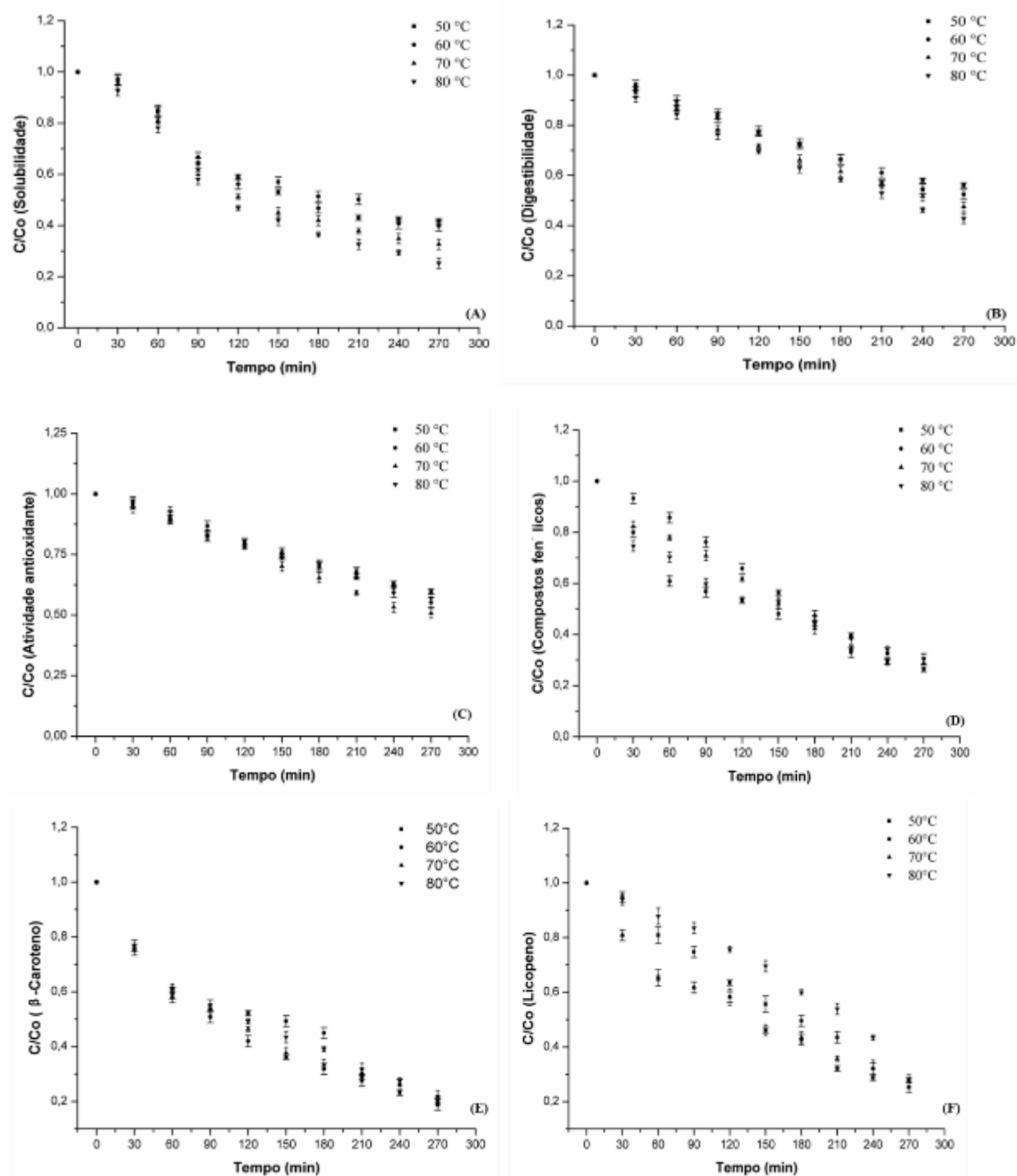
Os estudos de secagem feitos em camada delgada permitem a definição de parâmetros físicos do material, como também os parâmetros termodinâmicos, os quais são específicos de cada produto. A deterioração da qualidade dos alimentos durante o processamento pode ser realizada por meio de alterações nos metabólitos secundários presentes nos alimentos. O controle dessa determinação é possível através de marcadores de processo, que são substâncias que serão analisadas no decorrer da operação, possibilitando explicar o efeito da temperatura nos compostos marcadores.

Neste estudo foram analisadas as respostas funcionais (solubilidade e digestibilidade proteica) e compostos bioativos (atividade antioxidante, compostos fenólicos, licopeno e β -caroteno). Segundo López-Ortiz et al. (2020) é possível classificar a estabilidade das substâncias através dos índices de aromaticidades obtidos durante o processo de secagem, e concluíram que as mudanças observadas no comportamento aromático estavam relacionadas à desestabilização dos compostos, o que levou ao processo de degradação.

A Figura 22 apresenta o comportamento cinético de degradação dos compostos estudados (propriedades funcionais e bioativos) presentes na pasta de vegetais enriquecida na secagem em camada delgada, os quais evidenciam que o processo de degradação seguiu um modelo de cinética de primeira ordem. Para a faixa estudada, entre 50 a 80°C, os compostos degradaram mais rapidamente com o aumento da temperatura do ar de secagem. Observa-se, também que a degradação ocorreu até um determinado tempo, tendendo a ficar constante. Esse fato pode ser atribuído à secagem em camada delgada (bandeja) formar uma camada de proteção, favorecendo a estabilidade de compostos mesmo que termossensíveis. Para as respostas de digestibilidade e atividade antioxidante esses valores de perdas foram superiores a 40% do valor inicial, para todas as temperaturas estudadas.

Com relação aos demais compostos, esses tiveram o comportamento esperado onde sua degradação ocorreu rapidamente, sendo esses altamente instáveis quando expostos à temperatura elevada. Os compostos fenólicos, licopeno e β -caroteno, que são muito sensíveis as variações térmicas, não foram completamente degradados. Segundo Lim e Roos (2018) existem diferenças nas taxas de degradação desses compostos devido ao sistema ao qual estão ligados; os autores verificaram ainda, que em sistemas carboidrato-proteína ocorrem mudanças estruturais formando uma espécie de material de parede capaz de proteger alguns compostos, impedindo a reação de degradação.

Figura 22 – Comportamento cinético da degradação dos compostos termossensíveis da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada, com condições controlada.



A Tabela 9 mostra o comportamento cinético da constante de degradação na secagem em camada delgada, obtido para as respostas de solubilidade proteica, digestibilidade proteica *in vitro*, atividade antioxidante, compostos fenólicos, licopeno e β -caroteno. Observa-se que durante a operação de secagem os compostos diminuíram significativamente, e os

comportamentos seguiram o modelo de cinética de primeira ordem, conforme os valores de R^2 , que se apresentaram superiores a 0,91, e desvio médio relativo inferiores a 5%.

O processo de degradação que ocorre durante a operação de secagem em substâncias termossensíveis acontece devido à exposição do material ao ar de secagem, no entanto, isso pode ser minimizado pelo uso de condições controladas. Neste estudo é possível observar que as taxas de degradação foram mais baixas quando comparadas com a literatura. Qiu et al., (2018) estudaram a degradação da capacidade antioxidante de batatas roxas e obtiveram valores da constante de $6,7$ a $10,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para temperaturas entre 50 e 80°C .

As respostas de compostos fenólicos, licopeno e β -caroteno foram mais susceptíveis a degradação não só pela temperatura, mas também pela possível exposição à luz e ao oxigênio, que ocorre durante a secagem. Esses compostos são de grande interesse em formulações, pois geralmente, encontram-se em vegetais em baixas concentrações devido a elevada quantidade de água. Dessa forma, produtos secos que apresentem esses compostos têm alto valor agregado.

As constantes de degradação térmica são peculiares de cada material e são dependes das condições de processo, e as diferenças entre as constantes estão relacionadas aos mecanismos de degradação de cada composto, pois cada condição pode fazer com que a rota de degradação seja diferente. Assim, condições controladas fazem que o sistema se mantenha o mesmo, fazendo com os compostos sejam expostos aos mesmos fatores, diminuindo possibilidades de rotas alternativas.

O conhecimento da constante de reação de degradação é extremamente importante para determinação dos parâmetros termodinâmicos dos produtos, como a energia de ativação da reação de degradação, as variações da entalpia, da entropia e da energia livre de Gibbs. Pois, do ponto de vista termodinâmico do processo de degradação, esses parâmetros fornecem informações valiosas sobre a cinética de degradação térmica das reações que ocorrem em alimentos. A Tabela 10 apresenta os parâmetros termodinâmicos para o processo degradativo de cada resposta avaliada. Os valores negativos da variação de entalpia padrão representam uma reação exotérmica, que resulta em uma diminuição na taxa de degradação com aumento da temperatura. Seu valor representa uma medida da barreira a ser superada para as moléculas reagirem e mostra a diferença energia entre o reagente e o complexo ativado (GEORGIEVA; ZVEZDOVA; VLAEV, 2012). Se os valores de entalpia forem semelhantes para todas as condições avaliadas, isso indica que a barreira energética que deve ser superada para alcançar o estado de transição é semelhante (MERCALI et al., 2015), e tal comportamento foi observado na Tabela 10 em todas as respostas.

Tabela 9 – Valores da constante de degradação dos compostos da pasta de vegetais enriquecida, coeficiente de determinação e desvio relativo médio, na secagem em camada delgada.

	Exp.	$k_d \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R²	DRM (%)
Solubil.	50°C	3,59±0,17	0,963	0,733
	60°C	3,96±0,22	0,955	0,053
	70°C	4,69±0,23	0,966	0,764
	80°C	5,42±0,13	0,977	0,697
Digest.	50°C	2,22±0,03	0,995	0,074
	60°C	2,34±0,08	0,978	0,366
	70°C	2,73±0,03	0,997	0,191
	80°C	3,10±0,01	0,998	0,012
Antiox.	50°C	1,87±0,03	0,994	0,265
	60°C	1,96±0,05	0,987	0,263
	70°C	2,06±0,05	0,989	0,232
	80°C	2,40±0,07	0,986	0,324
Fenóis	50°C	2,35±0,05	0,986	0,940
	60°C	3,25±0,20	0,968	1,015
	70°C	3,90±0,16	0,982	1,150
	80°C	5,08±0,27	0,941	0,022
Licopeno	50°C	5,79±0,40	0,930	1,650
	60°C	5,90±0,32	0,954	2,763
	70°C	6,38±0,29	0,971	1,842
	80°C	6,76±0,34	0,966	0,870
β-Carot.	50°C	3,07±0,25	0,910	1,746
	60°C	4,11±0,20	0,967	0,263
	70°C	5,04±0,21	0,972	0,243
	80°C	5,13±0,21	0,974	2,538

Valores médios ± desvio padrão (triplicata). R²: coeficiente de determinação; DRM: desvio médio relativo

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos (variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) do processo degradativo da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada.

	Exp.	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)
Solubil.	50°C	-2,877	94,43	-301,28
	60°C	-2,960	97,17	-300,70
	70°C	-3,043	99,69	-299,53
	80°C	-3,127	102,26	-298,55
Digest.	50°C	-2,877	95,72	-305,28
	60°C	-2,960	98,63	-305,08
	70°C	-3,043	101,23	-304,03
	80°C	-3,127	103,90	-303,19
Antiox.	50°C	-2,877	96,19	-306,71
	60°C	-2,960	99,12	-306,55
	70°C	-3,043	102,04	-306,37
	80°C	-3,127	104,65	-305,32
Fenóis	50°C	-2,877	95,57	-304,81
	60°C	-2,960	97,72	-302,35
	70°C	-3,043	100,22	-301,06
	80°C	-3,127	102,45	-299,09
Licopeno	50°C	-2,877	93,15	-297,31
	60°C	-2,960	96,07	-297,39
	70°C	-3,043	98,81	-296,97
	80°C	-3,127	101,61	-296,71
β-Carot.	50°C	-2,877	94,85	-302,59
	60°C	-2,960	97,07	-300,40
	70°C	-3,043	99,49	-298,93
	80°C	-3,127	102,42	-299,00

*Valores médios $\pm$ desvio padrão (triplicata)

Os valores positivos da entropia mostraram que as moléculas no estado de transição estão menos organizadas em comparação com as moléculas no seu estado inicial, de modo que

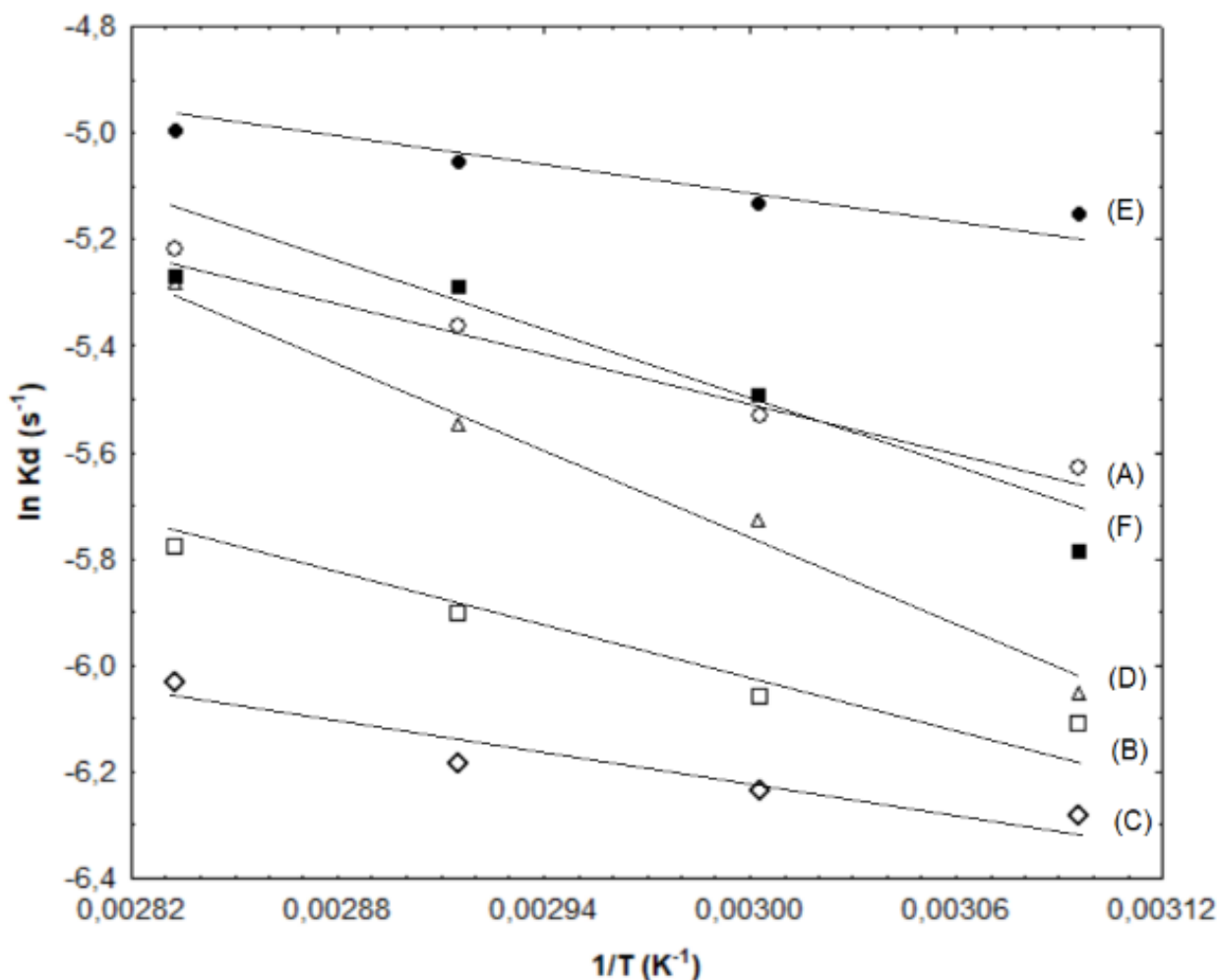
a formação do complexo ativado aumenta entropia. Esse comportamento físico-químico no processo de degradação indica a provável formação de novos compostos que ocorreram devido a aplicação de calor no material, justificando os valores positivos da variação de entropia. Estes valores positivos refletiram em maior grau de desordem, significando que, mesmo que pequeno, a amostra mudou de um estado mais ordenado para um estado menos ordenado, e esse aumento foi detectado com um aumento de temperatura de processo de apenas 10°C.

Os valores negativos da variação de energia livre de Gibbs mostraram que a reação de degradação de cada a resposta analisada ocorreu de forma espontânea, o que era esperado devido à natureza complexa e sensível dos compostos. Os valores negativos de ΔG indicaram a natureza espontânea da secagem, e os seus valores decrescentes com o aumento da temperatura implica que o grau espontaneidade do processo de secagem aumenta com o aumento da a temperatura, tornando a secagem energeticamente favorável.

Sabe-se que o estudo da cinética química é bastante complexo e envolve grandes números de variáveis e experimentos. Isso é necessário, pois está diretamente relacionado ao estabelecimento do mecanismo químico da reação, para obter dados cinéticos experimentais e a correlação desses dados. Portanto, é possível afirmar que ocorreram reações de formação/degradação de compostos durante a secagem, no entanto, para elucidar o mecanismo de reação são necessários estudos mais aprofundados. A Figura 23 mostra o comportamento da energia de ativação necessária para as reações de degradação dos compostos bioativos.

Os valores da energia de ativação das reações de degradação (E_a) foram calculados utilizando a Equação 32. A energia de ativação é a quantidade mínima de energia necessária para dar início nas colisões entre as partículas resultando em reações, ou seja, as reações só ocorrem quando o sistema recebe energia necessária, e no processo de secagem essa energia é na forma de calor. Para as reações de degradação quanto maior a temperatura, mais facilmente a reação será capaz de sobrepor a energia de ativação. Uma regra geral aproximada, diz que aumentando a temperatura em 10°C irá dobrar a velocidade da reação (k_d), na ausência de quaisquer outros efeitos dependentes da temperatura, devido a um aumento do número de colisões entre moléculas, fato que pode ser observado na Figura 22 e pela Tabela 9.

Figura 23 – Energia de ativação necessária para as reações de degradação dos compostos bioativos da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada.



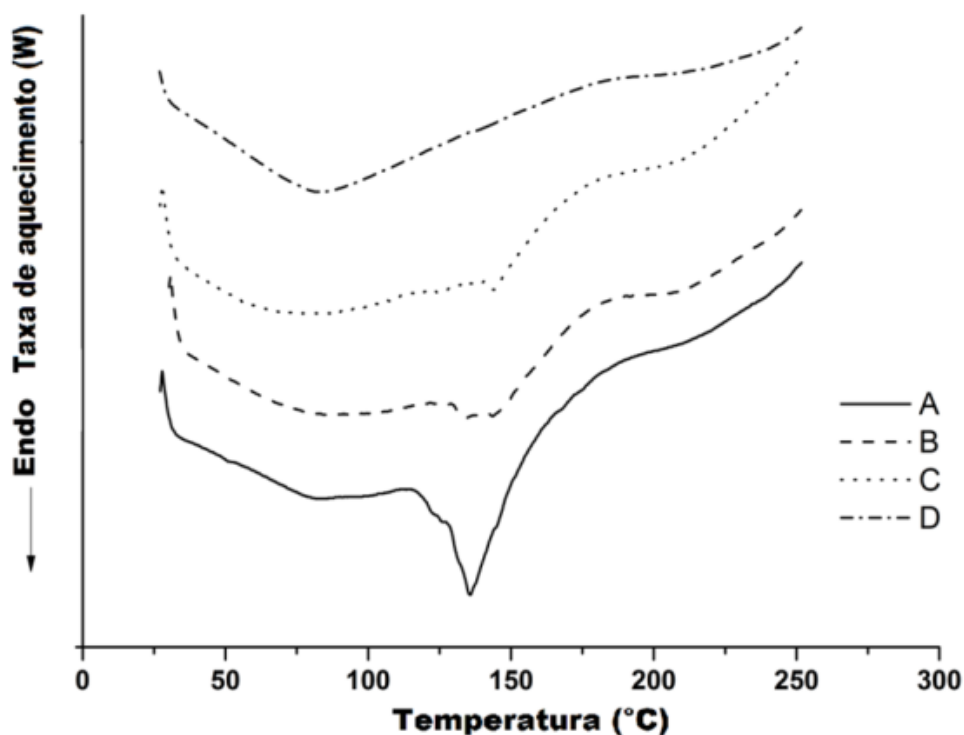
Legenda: (A) Solubilidade proteica, (B) Digestibilidade proteica, (C) Atividade antioxidante, (D) Compostos fenólicos, (E) Licopeno e (F) β-Caroteno.

Sendo assim, o produto de cada experimento de secagem em camada delgada foi analisado quanto às propriedades químicas (FTIR), térmicas (DSC), morfológicas (MEV) e estruturais (DRX), a fim de avaliar a qualidade final do produto seco nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, mostrando as influências da variável temperatura, como um parâmetro fundamento no controle operacional. A Figura 24 mostra os termogramas dos pós da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo.

A Figura 24 mostra as curvas termogravimétricas dos pós analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), na qual é possível observar que as amostras apresentaram picos endotérmicos característicos de transição de fase de 1ª ordem com variações de entalpia. As transições de fase são alterações no estado físico de materiais como, por

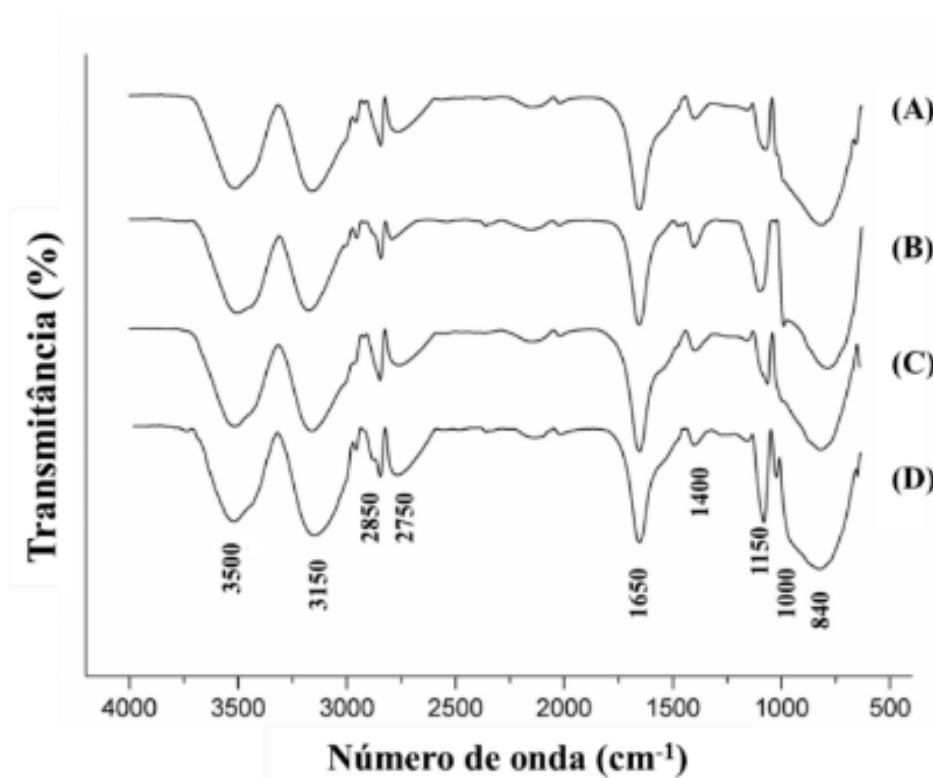
exemplo, perda de compostos termossensíveis. O experimento a 80°C apresentou maior variação de entalpia (ΔH), sendo a condição mais estável termicamente, ou seja, termodinamicamente mais susceptível a reações de formação/transformação/degradação.

Figura 24 – Curvas da calorimetria exploratória diferencial dos pós da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada: (A) 80°C, (B) 70°C, (C) 60°C e (D) 50°C.



Os espectros de infravermelho dos extratos metanólicos dos pós secos são apresentados na Figura 25, que mostram que nas composições químicas referentes aos grupamentos orgânicos, foram encontradas bandas nas regiões de 3500 e 3150 cm^{-1} , 2850 e 2750 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 840 cm^{-1} em todas as condições de secagem. Também houve o aparecimento de um pico na região de 1000 cm^{-1} , esse pico foi evidenciado com o aumento da temperatura, ficando mais evidente na temperatura de 80°C. As bandas 3500 a 3150 cm^{-1} quando aparecem em duetos correspondem ao estiramento do plano do grupamento ($-\text{OH}$) são características de álcoois ou fenóis, no entanto, quando provenientes de álcoois esses picos são menos intensos do que os fenóis. Os picos de 2850 e 2750 cm^{-1} podem corresponder ao estiramento ($-\text{CHO}$) que consiste em um par de bandas fracas, uma em 2860-2800 cm^{-1} e a outra em 2760-2700 cm^{-1} representando o grupo funcional aldeído (SILVERSTEIN; WESTER; KIEMLE, 2005).

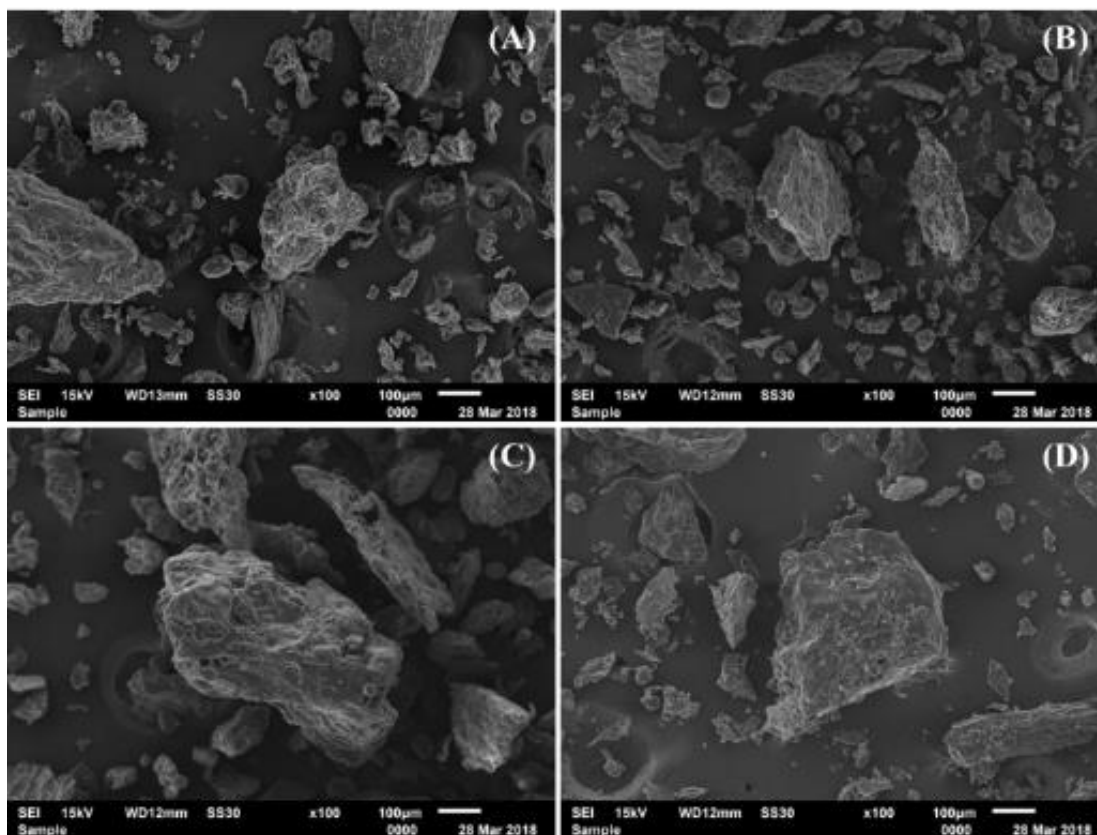
Figura 25 – Espectros de FTIR dos extratos metanólicos das amostras de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo secos em camada delgada: (A) 50°C, (B) 60°C, (C) 70°C e (D) 80°C.



Souza et al. (2013) encontraram na região entre 1680 e 900 cm^{-1} vários picos e conferiram como as bandas de compostos fenólicos, associaram também as bandas nas regiões de 1600–1520 cm^{-1} as vibrações da ligação (C=C), típica dos sistemas aromáticos. De acordo com Ge et al. (2018), o período compreendido entre bandas 1640 e 1400 cm^{-1} correspondem as vibrações (C=O) do anel aromático benzopirano e esse grupamento é associado aos flavonoides, que são substâncias com alto poder antioxidante presente nos alimentos naturais. O pico de baixa intensidade na região de 1400 cm^{-1} aparece devido à vibração de metileno $-\text{CH}_2$, também é visto em padrões de β -caroteno, e pode ser atribuída aos pigmentos de licopeno (PARLOG, 2011).

A Figura 26 mostra as microscopias eletrônica de varreduras dos pós secos obtidos na em camada delgada, nas diferentes condições de secagem.

Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura ($\times 100$) dos pós da pasta de vegetais enriquecida seca em camada delgada: (A) 50°C, (B) 60°C, (C) 70°C e (D) 80°C.

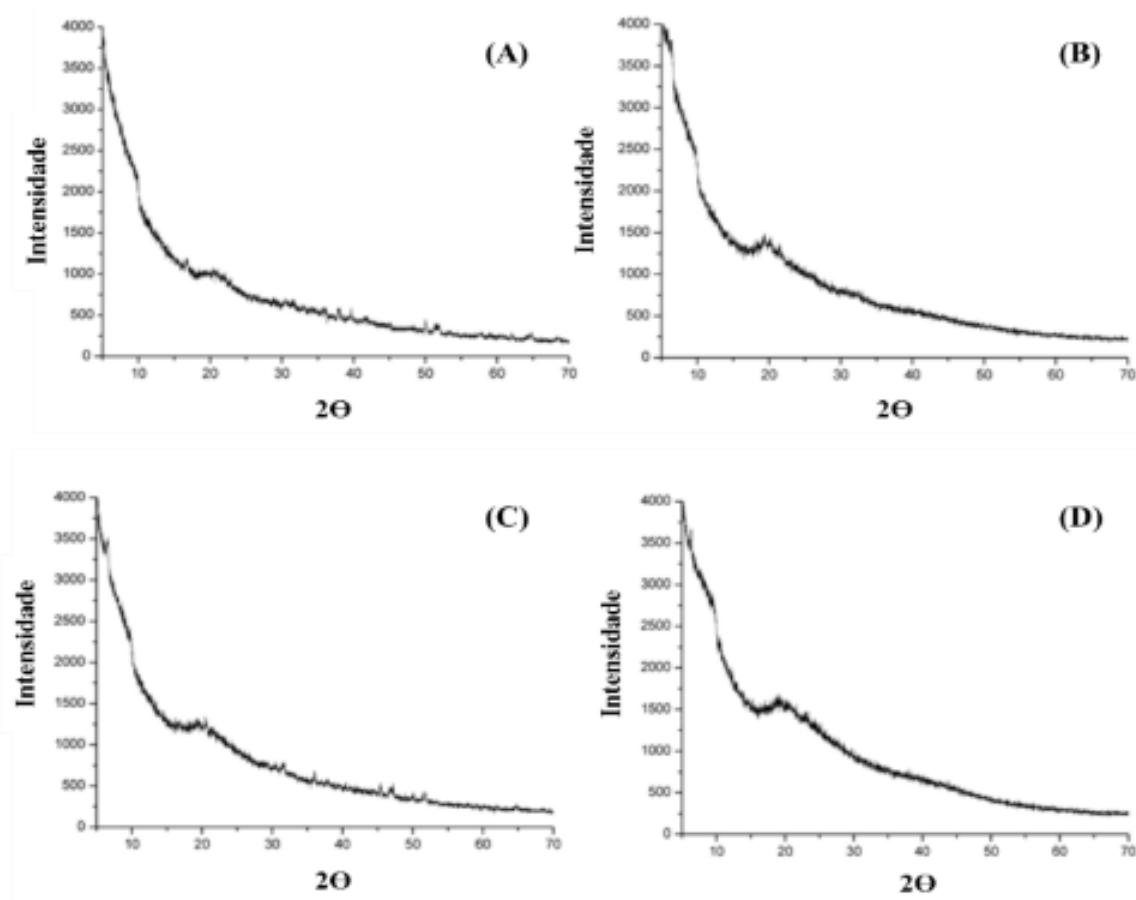


Conforme mostrado na Figura 26, os pós secos moídos em moinho de facas apresentaram partículas com tamanhos superiores a 100 μm para todas as condições de secagem. As imagens mostram também que os pós apresentaram estrutura irregular, compacta e levemente rugosa. Os pós secos em temperaturas superiores tenderam a perder sua amorficidade, sendo que a perda da amorficidade está diretamente associada a mudanças na transição vítrea do material.

Assim em formulações que contenham lactose estão susceptíveis a caramelização, fazendo com que o pó tenha uma tendência a aglomeração devido a adesividade promovida pelo açúcar, prejudicando o processo de moagem do pó. Esse fator é mais evidente nas temperaturas de 70 e 80°C nas quais os pós apresentaram granulometria não uniforme.

A Figura 27 mostra a difração de raios-X dos pós secos da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo em secador de camada delgada, com condições do ar controladas.

Figura 27 – Difração de raios-X dos pós de pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca em camada delgada em diferentes condições



As amostras na Figura 27 mostram padrões de XRD semelhantes, e exibiram arranjos cristalinos e menos intensos, sendo os graus de cristalinidade dos pós de aproximadamente de 15 % para todos os tratamentos, podendo classificar as partículas como amorfas. Os baixos índices de cristalinidade foram atribuídos a não ocorrência de cristalização da lactose presente no soro. Para que houvesse cristalização dos açúcares durante a secagem, os materiais deveriam atingir temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, que foram superiores a 90°C como mostrado na Figura 24. Os difratogramas são capazes de fornecer informações a respeito do produto, pois seus resultados podem indicar degradação gradual da estrutura cristalina (ZHANG et al. 2014).

Outro fator responsável pelos graus de cristalinidade similares são os teores de umidade dos pós, que foram próximos para as todas as temperaturas (aprox. 10% m m⁻¹, bu), não sendo suficiente para causar interações no produto ao nível da cristalinidade.

5.2.3 Secagem da pasta de vegetais enriquecida em camada delgada com bomba de calor

Tendo em vista o comportamento dos compostos termossensíveis da pasta de vegetais enriquecida utilizado para definir condições de processamento durante a operação de secagem com condições controladas, foi possível evoluir o estudo da operação de secagem utilizando a bomba de calor a fim de diminuir a temperatura e o tempo de operação. Essa otimização do processo faz com que o produto mantenha suas características físico-químicas mais preservadas, devido ao emprego de temperaturas mais brandas. Além disso, operações curtas, tornam a secagem econômica, pela redução de energia envolvida e pela capacidade de promover a recirculação de ar quente.

Os experimentos utilizando o aparato da bomba de calor, para controlar a umidade do ar, foram realizados em temperaturas mais brandas de 40, 50 e 60°C. Todos os experimentos foram realizados a uma umidade absoluta do ar de secagem constante de 0,002 kg água kg⁻¹ ar seco, aumentando a capacidade de retirada de água do material pelo ar. O experimento de secagem tradicional foi realizado em secador com escoamento paralelo de ar a uma temperatura de 65°C e espessura de 3 mm, conforme descrito por Krokida e Marinos-Kouris, (2003). A Tabela 11 apresenta os valores das características físico-químicas para avaliar a secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo para solubilidade proteica, capacidade de retenção de água, digestibilidade proteica, compostos fenólicos e atividade antioxidante.

Tabela 11 – Resultados das características físico-químicas para avaliar a secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.

Exp.	Sol. (% m m ⁻¹)	CRA (g g ⁻¹)	Digest.* (% m m ⁻¹)	Fenóis* (mgEAG g ⁻¹)	AA* (%inib.)
(1)	29,8±0,5 ^d	11,8±0,1 ^b	92,8±0,5 ^{c,b}	4,49±0,05 ^d	74,8±0,3 ^a
(2)	31,2±0,1 ^c	11,1±0,3 ^c	92,4±0,9 ^b	5,22±0,03 ^c	73,6±0,3 ^b
(3)	34,4±0,5 ^b	12,3±0,1 ^a	91,1±0,3 ^a	5,55±0,01 ^b	72,8±0,9 ^b
(4)	13,8±0,5 ^e	10,2±0,5 ^d	33,3±0,9 ^d	2,88±0,02 ^e	21,1±0,6 ^c
<i>In natura</i>	39,1±1,0 ^a	-	90,8±1,4 ^{a,b}	6,69±0,06 ^a	75,0±0,1 ^a

*Valor médio ± erro médio (triplicata). Sol: solubilidade proteica; CRA: capacidade de retenção de água; Digest: digestibilidade; Fenóis: compostos fenólicos totais; AA: atividade antioxidante. Letras diferentes na mesma coluna

apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Legenda – secagem com bomba de calor: (1) 40°C; (2) 50°C; (3) 60°C; secagem tradicional: (4) 65°C.

As proteínas são biopolímeros que podem ligar-se em moléculas de água ou lipídio, mostrando um caráter anfifílico, amplamente utilizados nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Contudo, produtos ricos em proteínas são suscetíveis ao pH, força iônica e processamento térmico. Isso se deve ao fato de que as proteínas geralmente têm uma solubilidade reduzida e baixas propriedades funcionais em determinadas condições, principalmente perto do ponto isoelétrico, exposição ao calor e na presença de concentrações salinas altas (SPOTTI et al., 2014). Assim, nessas condições, a carga superficial e a solubilidade das proteínas podem diminuir consideravelmente, limitando a aplicação dessas proteínas em sistemas alimentícios (WONG; DAY; AUGUSTIN, 2011). No entanto, no presente estudo foi constatado o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura, deixando os teores de solubilidade proteico dos produtos secos próximos aos da referência (*in natura*), como mostrado na Tabela 11. Também é fortemente evidenciada a dependência dessa resposta ao par tempo-temperatura, pois na temperatura mais baixa obteve-se o menor valor e na temperatura mais elevada, conseqüentemente, valor maior, mostrando que longos tempos são mais prejudiciais as respostas proteicas do que somente a temperatura, destacando a importância do estudo das condições operacionais, para garantir a qualidade do produto.

Tendo em vista, o poder de formar géis dos complexos proteínas-açúcares, fica constatada na Tabela 11 a capacidade de retenção de água por parte da pasta de vegetais enriquecida, devido sua composição ser rica em proteínas globulares proveniente do soro e em pectina dos vegetais. A ligação das proteínas com polissacarídeos pode diminuir problemas relacionados a perdas das propriedades funcionais das proteínas, como a capacidade de retenção de água (ALBANO; NICOLETTI, 2018). A conjugação entre o grupo amina de uma proteína, peptídeo ou aminoácido e o grupo carbonila (extremidade redutora) de um açúcar pode ocorrer naturalmente através da reação de Maillard induzido por aquecimento. Esta é uma série complexa de reações não enzimáticas, incluindo a reação entre açúcares redutores e o grupo amino, seguido pelo rearranjo das bases de Schiff para formar os produtos de Amadori ou Heyns (cetoses). A formação do complexo açúcar-proteína é desejável em produtos onde a desnaturação térmica limitaria a utilização de proteínas. Setiowati et al. (2016) estudaram a conjugação de proteínas do soro de queijo com pectina de baixo grau de metoxilação em condições de calor, com objetivo de formar gomas. Essas proteínas que compõe o soro de queijo são em sua maioria do tipo globulares e estão representadas pelas β -lactoglobulina, α -lactalbumina, albumina sérica bovina e imunoglobulinas em menores quantidades. Sedaghat-

Doost et al., (2020) conjugaram proteínas do soro de queijo isoladas com gomas de amêndoa e linhaça (gomas arabinogalactanas), essas gomas possuem uma fração solúvel em água formando um hidrocolóide.

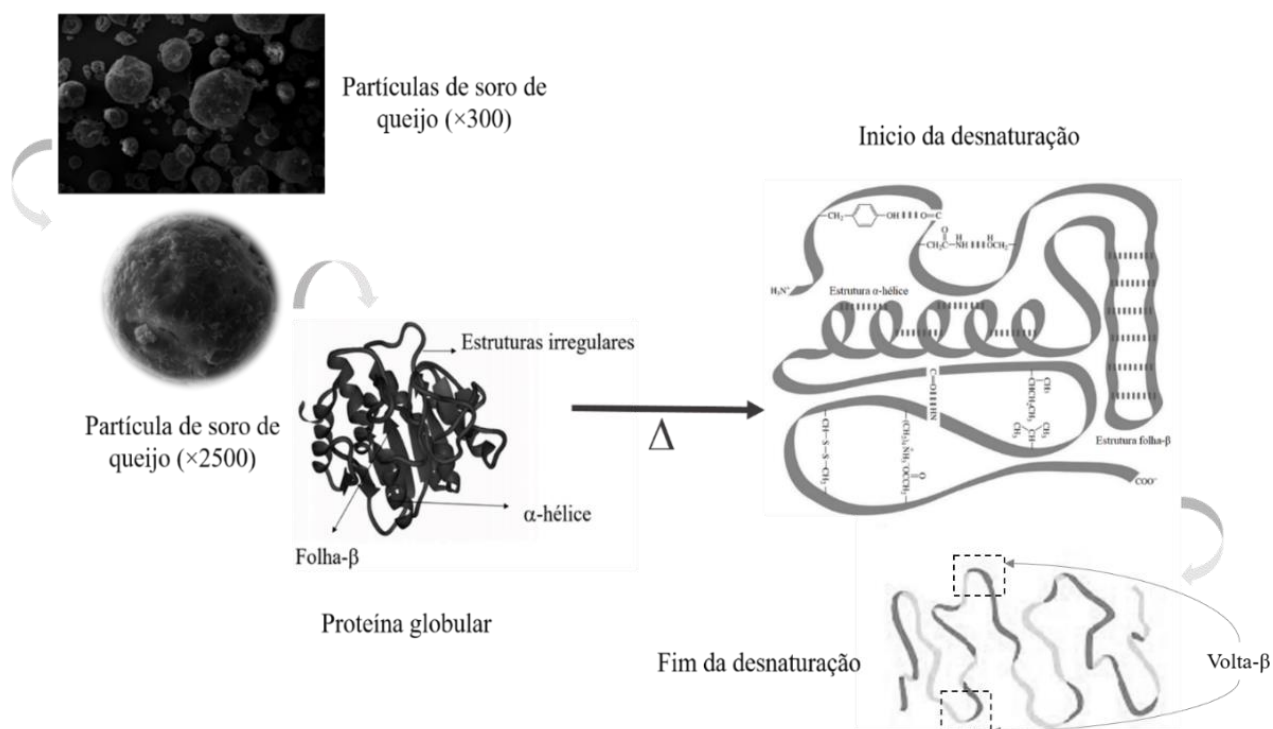
A digestibilidade proteica é um marco dos parâmetros nutricionais nos estudos de novos produtos, pois não adianta desenvolver um produto enriquecido, suplementado ou complementado proteicamente, se o aporte proteico não estiver biodisponível para nutrir o consumidor. A partir disso, houve uma expansão no desenvolvimento de alimentos à base de vegetais incorporados de concentrados ou isolados de proteínas oriundas de leguminosas (RUTHERFURD et al., 2014). Sabe-se que proteínas de origem vegetal têm uma baixa biodisponibilidade no sistema gastrointestinal de humanos, entretanto, Del Rio et al. (2020) constataram que mesmo em baixas quantidades (11% para a soja e 23% para a ervilha), o processamento térmico por *spray dryer* auxiliou para o aumento da digestibilidade proteica, ainda este estudo apenas da digestibilidade proteica gástrica *in vitro*, que é aquela que ocorre no estômago pela pepsina em pH ácido. Assim no presente estudo, a biodisponibilidade foi estudada simulando as condições de todo trato gastrointestinal (Tabela 12), apresentando uma digestibilidade de aproximadamente 90 % do conteúdo de proteína da pasta de vegetais *in natura*, esse percentual alto é atribuído a origem animal da proteína utilizada, pois as proteínas provenientes de qualquer leite, têm uma alta biodisponibilidade já que são destinadas a animais/indivíduos em fase de crescimento. Porém, neste estudo existia um fator que não contribuiu para o alto teor de biodisponibilidade que é o processamento térmico, que poderiam causar desnaturação proteica. A Figura 28 mostra o esquema provável do mecanismo de desnaturação da proteína do soro de queijo induzido pelo aquecimento.

Ainda que não esteja elucidado, no mecanismo que ocorre durante o aquecimento é evidente que acontecem reações que tornam proteínas antes não disponíveis em biodisponíveis após a secagem, como mostra a Tabela 11, onde tem-se um pequeno aumento na biodisponibilidade proteica para as amostras secas utilizando a técnica com bomba de calor. Já a amostra seca em bandeja tradicional (Exp. nº 4) há uma redução de 63% com relação a amostra *in natura*, isso pode ser associado ao longo tempo de secagem, que foi de 4 h, causando uma exposição intensa ao ar de secagem. As proteínas globulares, predominantes no soro de queijo, são estruturas complexas terciárias compostas por diversos tipos de estruturas secundárias (α -hélice e folha- β) na mesma molécula formando um aglomerado por meio da atração dos aminoácidos constituintes.

Além disso, conforme se forma a conformação β , ela pode apresentar 2 tipos folha- β e volta- β , a configuração volta- β é menos comum, porém, muito presente em proteínas

globulares, pois sua estrutura é uma volta de 180° composta de 4 aminoácidos essa estrutura formada frequentemente quando ocorre a ligação com prolina e/ou glicina na cadeia peptídica, presentes em produtos de origem animal, como o soro de queijo

Figura 28 – Esquema das prováveis reações de desnaturação das proteínas predominantes no soro de queijo por calor.



Haque et al. (2015), estudando as propriedades do soro de queijo seco em *spray dryer*, verificaram a presença desse grupo, corroborando a hipótese da mudança estrutural da proteína pela temperatura. Provavelmente, o aquecimento brando em tempos curtos é suficiente para iniciar a desnaturação, que consiste em “alinhar” o enovelado proteico, deixando a cadeia de aminoácidos mais susceptíveis a ação enzimática, aumentando a biodisponibilidade.

Os fenóis são normalmente encontrados nas estruturas celulares como monômeros que são extremamente instáveis, e sua estabilidade é influenciada por vários fatores como pH, temperatura, oxigênio, luz, concentração e presença de co-pigmentos, íons metálicos e enzimas (LAO; GIUSTI, 2017). Entre esses fatores, a temperatura inerente à desidratação contribui muito para a degradação dos compostos fenólicos. No entanto, neste trabalho, com o aumento da temperatura de operação ocorreu um aumento nos fenóis, como mostrado na Tabela 12, e

esse aumento ocorreu devido a formação de polímeros com grupamentos fenólicos. As substâncias poliméricas fenólicas formadas contribuíram para o aumento compostos fenólicos totais, visto que nas temperaturas estudadas não ocorreram perdas maiores que 35 % em relação a amostra *in natura*. Resultados semelhantes foram relatados por Moser et al. (2017) após avaliar a estabilidade dos fenóis em suco de uva em pó microencapsulado durante o armazenamento, usando diferentes combinações de proteína de soja, ou proteína de soro de queijo como agentes transportadores, foi observada uma baixa taxa de polimerização, se opondo a tendência da degradação térmica. Tavares et al. (2019) relataram uma correlação linear positiva entre as antocianinas e o tempo de processo, com maior formação dos polímeros com grupamentos fenólicos.

A atividade antioxidante é um resultado direto do efeito tempo-temperatura, pois mudanças significativas são observadas em temperaturas altas e em longos, como no método de secagem tradicional. Já, em processos com rigoroso controle e bem executados, como a secagem com bomba de calor, é possível manter os teores de antioxidantes praticamente inalterados, mesmo sendo compostos termosensíveis (Tabela 11). A atividade antioxidante é uma resposta muito importante para os experimentos de secagem, porque ela é capaz de fornecer informações fundamentais sobre a operação, já que tal resposta pode ser atribuída a eficiência do processo. Assim, a manutenção dos antioxidantes ocorre pelo conjunto de ações, que compõe a técnica de secagem estudada como baixas temperaturas, curto tempo de operação e altas taxas de troca térmica. Nesse estudo, as amostras secas com bomba de calor apresentarem perdas inferiores a 5 % com relação a amostra *in natura*, mostrando a efetividade desta técnica. Isso provavelmente ocorreu porque, os valores de atividade antioxidantes não estão relacionados a um único composto ou classe de compostos, mas sim a um sinergismo entre as atividades antioxidantes de diferentes classes de compostos presentes (LAGO-VANZELA et al., 2014).

A Tabela 12 apresenta os valores para as respostas de licopeno, β -caroteno e clorofilas. Os pigmentos de origem vegetal são pouco resistentes a tratamentos térmicos, os quais normalmente, são responsáveis pelo desaparecimento e/ou alterações da coloração original, devido a propensão a se degradar durante o processamento e armazenamento, além de outros fatores desfavoráveis como pH e luz (ARMESTO et al., 2017; ZHENG et al., 2014). Conforme apresentado na Tabela 12 os compostos fitoquímicos sofreram degradação ou transformação pelo aumento da temperatura de secagem, esses compostos são altamente versáteis devido a capacidade de formar outros fitocompostos dando sequência a uma cadeia de reações.

Carotenoides são os pigmentos mais abundantes na natureza, conferem nos vegetais as colorações amarela, laranja e vermelha, como licopeno e β -caroteno, também desempenham importante papel na fotoproteção dos tecidos, por causa de sua capacidade de suprimir a espécie reativa de oxigênio, principalmente singlete (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2019). A importância dos carotenoides na dieta humana e de outros animais se dá por serem precursores de vitamina A.

Tabela 12 – Resultados dos teores de antioxidantes para avaliar a secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.

Exp.	Licopeno ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	β -Caroteno ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Clorofilas (mg kg^{-1})
(1)	0,32 $\pm$ 0,03 ^{c,b}	0,71 $\pm$ 0,05 ^b	159,0 $\pm$ 0,9 ^d
(2)	0,29 $\pm$ 0,01 ^c	0,68 $\pm$ 0,02 ^b	178,2 $\pm$ 0,6 ^c
(3)	0,34 $\pm$ 0,02 ^b	0,63 $\pm$ 0,01 ^c	196,8 $\pm$ 0,5 ^b
(4)	0,26 $\pm$ 0,02 ^d	0,58 $\pm$ 0,03 ^d	111,0 $\pm$ 0,1 ^e
<i>In natura</i>	0,69 $\pm$ 0,01 ^a	1,04 $\pm$ 0,01 ^a	243,9 $\pm$ 0,2 ^a

Valor médio $\pm$ erro médio (triplicata). Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Legenda – secagem com bomba de calor: (1) 40°C; (2) 50°C; (3) 60°C; secagem tradicional: (4) 65°C.

Na Tabela 12, a redução do licopeno e do β -caroteno causada pela secagem com bomba de calor foi significativo quando comparado com a amostra *in natura*, porém ainda são menores do que as perdas da secagem em bandeja, mostrando a sensibilidade a temperatura e ao tempo de exposição. Outro fator relacionado a essa redução foi proposto por Gheonea et al. (2021), que afirmam que as quantidades de licopeno e β -caroteno, provenientes de rejeitos de tomate, diminuíram quando submetidos a tratamento térmico. Entretanto, observaram também que o conteúdo de carotenoides total aumentou, fato que os autores atribuíram a isomerização das formas *trans* para *cis* (mono ou poli), e os isômeros *cis* desses compostos têm propriedades físicas e químicas diferentes: pontos de fusão mais baixos, intensidade de cor reduzida, menor coeficiente de extinção, etc., fazendo com que o teor de carotenoides total aumentasse, mas não sendo quantificados como licopeno e β -caroteno.

A Tabela 13 apresenta os valores para os parâmetros de cor. Os valores da luminosidade (L) para os produtos secos variaram entre 43 e 47 lúmens, mostrando um distanciamento da luminosidade dos produtos secos. A luminosidade varia de 0 a 100, sendo que quanto mais próximo de 100 o produto é mais claro (LARROSA, 2012). Esse fato pode ser atribuído a retirada das moléculas de água do produto, que deixa um grande número de poros vazios na superfície das partículas, aumentando a tendência do aspecto desbotado que ocorre pela ausência de água na superfície das partículas, devido à capacidade efetiva de dispersão da luz em partículas secas em comparação com partículas em suspensão (AHMED; AL-JASSAR; THOMAS, 2015).

Tabela 13 – Resultados os parâmetros de cor para avaliar da secagem com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.

Exp.	L	a	B	C	Hue°	ΔE
(1)	43,9±0,6 ^c	1,34±0,04 ^d	26,8±0,7 ^b	26,9±0,8 ^b	87,1±0,3 ^a	16,2±0,8 ^c
(2)	41,6±0,3 ^d	1,68±0,04 ^c	25,5±0,7 ^b	25,5±0,7 ^b	86,2±0,7 ^a	13,8±0,3 ^d
(3)	47,9±0,5 ^b	1,79±0,08 ^b	26,6±0,3 ^b	26,7±0,4 ^b	86,1±0,7 ^a	19,8±0,6 ^b
(4)	49,4±0,7 ^a	2,37±0,2 ^a	31,7±0,1 ^a	31,8±0,1 ^a	85,7±0,2 ^c	23,3±0,6 ^a
<i>In natura</i>	30,4±0,9 ^e	-2,51±0,4 ^e	18,1±0,6 ^c	18,3±0,6 ^c	97,9±0,1 ^b	-

Valor médio ± erro médio. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Legenda – secagem com bomba de calor: (1) 40°C; (2) 50°C; (3) 60°C; secagem tradicional: (4) 65°C.

A cromaticidade a corresponde a variação de tonalidade, no mesmo eixo, do verde ($-a$) ao vermelho ($+a$), nesse caso a pasta *in natura* apresenta uma coloração verde devido ao valor negativo, já os produtos secos com bomba de calor apresentaram-se verdes menos intenso com relação a amostra *in natura*. Já amostra seca pelo método tradicional apresentou-se uma coloração verde levemente avermelhada, pois tende em direção ao eixo complementar correspondente a coloração vermelha ($0^\circ/360^\circ$). Essa constatação pode ser vinculada ao aumento da temperatura e do tempo de secagem, que pode ter induzido reações não-enzimáticas como reação de Maillard ou de caramelização, conhecidas pelo aparecimento de pigmentos que variam de amarelo a marrom, causando uma redução na tonalidade verde.

A cromaticidade b é a variação de tonalidade, no mesmo eixo, do amarelo ($+b$) ao azul ($-b$), os valores dos pós mostram uma tendência da saída do eixo de coloração amarela (90°) em direção ao eixo correspondente a coloração azul (270°), pois os valores são positivos. A perda de tonalidade amarela pode ser atribuída, segundo López-Ortiz et al., (2020) a reações enzimáticas dos compostos fenólicos presentes, os quais possuem uma coloração que varia de azul/roxo a vermelho/laranja, podendo ser associados à intensificação desses compostos com relação a amostra *in natura*.

O índice de saturação (C) relaciona as cromaticidades a e b , e mostrou um aumento com relação a amostra *in natura*, com comportamento similar ao da cromaticidade b , posicionando as amostras secas na região com índice de pigmentos tendendo ao vermelho e laranja, que pode ser justificado pela presença de tomate e cenoura na composição da pasta. Além disso, componentes como a batata e a cenoura, podem ter sofrido escurecimento enzimático pela atividade da enzima polifenol oxidase (PPO).

O ângulo Hue mostra a real posição das amostras no diagrama bidimensional de cores por meio das cromaticidades a e b , assim é possível determinar a coloração da amostra, nesse estudo o ângulo Hue variou de 87 a 85° para as amostras secas e 98° para a amostra *in natura*, colocando os pós seco com bomba de calor na posição de coloração de verde tendendo ao amarelo, o pó da secagem tradicional apresentou-se verde tendendo ao marrom e a *in natura* mais próxima de verde intenso. A intensidade da coloração verde acentuada é atribuída a presença de couve na formulação, essa folhosa é rica em clorofilas, como a maioria das folhosas, e a degradação térmica de pigmentos verdes tende a originar pigmentos amarelos e marrons.

A diferença de cor entre as amostras relaciona a luminosidade e as cromaticidades a e b com a amostra *in natura*, quanto mais próximo de 0, menos a amostra sofreu degradação da coloração. É possível observar na Tabela 13, que na secagem tradicional com a maior temperatura (65°C) houve uma maior diferença quando comparado aos demais. Substâncias como compostos fenólicos e carotenoides, possuem cores, assim a diferença de cor é uma forma de controle nutricional, pois quanto mais houver perda de coloração ou tonalidade mais o produto se degradou com relação ao padrão (BAWA et al., 2020).

5.2.3.1 Propriedades termodinâmicas de sorção

Tendo em vista os resultados obtidos nas análises físico-químicas para a pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca com bomba de calor nas temperaturas de 40, 50,

60°C e *in natura*, foi realizada a determinação das isotermas de sorção, nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C, a fim de determinar o teor de água final necessário para estabilizar quaisquer produtos alimentícios. Sabe-se, que o valor o de atividade de água deve ser suficientemente baixo para cessar as possíveis reações deteriorantes que possam acontecer durante o período de armazenamento. Além disso, esses valores são essenciais para estimar as propriedades termodinâmicas do produto. As Tabelas 14–17 apresentam os valores estimados para umidade da monocamada e demais parâmetros obtidos para os modelos GAB, BET e Oswin para a pasta *in natura* e os produtos secos com bomba de calor em 40, 50 e 60°C, necessários para determinação das propriedades termodinâmicas de sorção.

As propriedades termodinâmicas foram estimadas por meio dos valores de umidade de equilíbrio (X_e) em função da atividade de água do material (a_w), que estão apresentados nas Tabelas B1, B2, B3 e B4 do Apêndice B, os quais foram ajustados por regressão não linear aos modelos GAB, BET e Oswin, conforme as Equações 6, 7 e 8, respectivamente. Os valores obtidos para os parâmetros dos modelos estão apresentados nas Tabelas 14–17.

Dentre os ajustes realizados em todas os experimentos de isoterma de sorção, o modelo de GAB apresentou maiores coeficientes de determinação (superiores a 0,998) e menores desvios médios relativos (inferiores a 7%). Pela análise do desvio médio relativo (DMR), tal valor satisfaz a relação de associação dos valores experimentais de umidade de equilíbrio com os valores preditos pelo modelo, e essa relação deve ser inferior ou igual a 10% (KAYMAK ERTEKIN; GEDIK, 2004). Os modelos de BET e de Oswin também apresentaram ajustes satisfatórios, com alto coeficientes de determinação (0,985 a 0,990), porém com maiores valores do desvio médio relativo (superiores a 10%). Assim, o modelo de GAB foi escolhido como o mais adequado para a representação das isotermas de sorção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo, *in natura* e seca com bomba de calor, pois além de apresentar melhor qualidade de ajuste também abrange praticamente toda a faixa de atividade de água do material.

Compreender as relações da água em um alimento requer a determinação da umidade de equilíbrio no nível de atividade de água correspondente à faixa que o alimento pode estar sujeito. Segundo Labuza e Altunakar (2020), alimentos desidratados com valores de atividade de água entre 0,2 e 0,3 atingem nesse ponto sua vida útil máxima, e essa região de umidade ótima de um material é denominada de umidade da monocamada (X_m). Nessa região a água presente está fortemente ligada ao material, sendo constituinte do alimento como um todo, não sendo possível sua retirada por condições normais. Acima da monocamada iniciam

as reações químicas que necessitam de água, e abaixo dessa região a taxa de oxidação lipídica começa a aumentar diminuindo o tempo de validade do produto.

Assim, o modelo GAB torna-se o modelo o mais difundido para compreender as relações de água em um alimento, além de ser ajustável em uma faixa de 0,1 a 0,9 de atividade de água. Destaca-se a singularidade do parâmetro k , que é responsável por permitir a estimativa das propriedades termodinâmicas de uma forma mais significativa que os demais modelos, pois está relacionada com a energia de interação de sorção na multicamada; e a constante C_G é capaz de fornecer um indicativo da energia de ligação de sorção na região de monocamada (MONTE et al., 2018). As Tabelas 14–17 mostram os valores de X_m e C_G permitindo observar sua tendência em diminuir com o aumento da temperatura e para os valores k verificou-se uma tendência a se manterem próximos da unidade, mesmo com o aumento da temperatura.

As características do teor de umidade da monocamada indicaram que 0,4 é o limite máximo de atividade de água para a maioria das frutas e vegetais para minimizar o crescimento microbiano e as reações químicas e enzimáticas, a fim de obter uma boa estabilidade dos produtos secos durante o armazenamento (VEGA-GALVEZ et al., 2008). Investigar a umidade da monocamada é importante para determinar melhores condições de secagem melhorando o desempenho da operação. Nas Tabelas 14–17, os valores de umidade de monocamada das isotermas dessorção para a amostra *in natura* variaram de 0,097 a 0,112 kg kg^{-1}_{ss} ; e das isotermas de adsorção para o produto seco a 40°C variaram de 0,049 a 0,073 kg kg^{-1}_{ss} ; para o produto seco a 50°C de 0,048 a 0,072 kg kg^{-1}_{ss} ; para o produto seco a 60°C de 0,049 a 0,070 kg kg^{-1}_{ss} . Esse comportamento mostra que os produtos secos foram fortemente afetados pela temperatura das isotermas que variam de 20 a 70°C, tanto na dessorção como adsorção, no entanto. As variações na umidade da monocamada para os produtos secos apresentaram-se muito próximas, evidenciando que na secagem da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo utilizando a bomba de calor houve apenas uma leve alteração causada pela de temperatura de secagem nos sítios de água. A maioria dos estudos da literatura sugerem que os valores da umidade de monocamada para alimentos estão compreendidos na faixa de 0,04–0,11 kg kg^{-1}_{ss} (DALGIÇ; PEKMEZ; BELIBAGLI, 2012).

A constante de sorção C_G , que indica a energia de ligação de sorção na região de monocamada, apresentou valores menores com o aumento da temperatura na dessorção e na adsorção, mostrando uma maior facilidade de quebra das ligações da região de monocamada com o aumento da temperatura. O parâmetro C_G pode ser relacionado ao calor líquido de sorção, mostrando a variação de energia entre a primeira e as demais camadas de água restantes. Na região das multicamadas as ligações são relativamente fracas, o que tende a permitir a

deterioração do material facilmente. Nas Tabelas 14–17, os valores de k estão próximos da unidade, demonstrando o estado puro do sorbato líquido na região das multicamadas, ou seja, em uma determinada temperatura e atividade de água que correspondem a região de multicamadas as moléculas de água presente nos sítios tendem a ter as propriedades físicas da água pura e no estado livre (MONTE et al., 2018).

A Figura 29 mostra as curvas de sorção obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo *in natura* e seca em diferentes temperaturas (40, 50 e 60°C). A classificação destas curvas foi realizada conforme Brunauer, e segundo esta classificação, quando a constante de sorção C_G for superior a 2, a isoterma pode ser classificada como tipo II, a qual apresenta uma forma sigmoidal (FARAHNAKY; ANSARI; MAJZOBI, 2009). Como é possível observar na Figura 29, o formato sigmoide é comumente encontrado em materiais altamente higroscópicos (como os vegetais), capazes de sorver facilmente água do meio o qual estão presentes. No presente estudo foram obtidos valores de C_G predominantemente superiores a 2, exceto nas isotermas de adsorção na temperatura de 70°C, nesta temperatura os valores foram inferiores, porém próximos de 2.

Tabela 14 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R^2 e DMR dos modelos para representar as isothermas de dessorção da pasta de vegetais enriquecida *in natura*.

Constantes	Temperatura					
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
GAB						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,112±0,007	0,108±0,001	0,105±0,001	0,104±0,001	0,103±0,001	0,097±0,001
C_G	58,8±2,8	49,8±1,7	42,3±1,6	30,5±1,2	23,7±2,9	21,3±1,3
k	0,97±0,06	0,98±0,01	0,98±0,01	0,97±0,01	0,69±0,01	0,75±0,01
DMR (%)	1,78	2,60	6,66	2,78	3,96	6,19
R^2 (%)	99,98	99,92	99,91	99,94	99,83	99,65
BET						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,096±0,001	0,097±0,002	0,093±0,001	0,086±0,001	0,084±0,001	0,085±0,001
C_B	192,3±15,6	160,3±0,9	146,8±1,5	194,5±2,9	165,0±1,6	60,4±0,8
DMR (%)	7,70	5,96	7,47	10,12	11,01	9,82
R^2 (%)	98,79	99,41	99,29	98,67	98,37	99,01
OSWIN						
A_1	0,229±0,001	0,221±0,001	0,213±0,001	0,204±0,001	0,199±0,001	0,187±0,001
B_1	0,573±0,001	0,597±0,003	0,600±0,001	0,596±0,002	0,599±0,002	0,639±0,004
DMR (%)	14,97	15,35	15,34	12,86	11,23	13,76
R^2 (%)	98,15	98,16	98,30	98,82	98,98	98,83

Valores médios ± desvio padrão (triplicata). R^2 : coeficiente de determinação; DMR: desvio médio relativo

Tabela 15 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R^2 e DMR dos modelos para representar as isotermas de adsorção da pasta de vegetais enriquecida seca a 40°C.

Constantes	Temperatura					
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
GAB						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,073±0,001	0,065±0,001	0,061±0,001	0,056±0,001	0,052±0,001	0,049±0,003
C_G	21,1±0,3	15,4±0,1	10,8±0,2	7,1±0,1	3,5±0,1	1,8±0,1
k	0,96±0,04	0,98±0,03	0,98±0,01	0,98±0,02	0,981±0,02	0,991±0,12
DMR (%)	3,07	3,72	3,09	1,30	1,22	1,75
R^2 (%)	99,83	99,89	99,95	99,98	99,97	99,98
BET						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,059±0,001	0,058±0,001	0,055±0,001	0,049±0,001	0,045±0,002	0,045±0,001
C_B	66,0±0,1	28,0±0,1	17,8±0,1	12,2±0,1	5,9±0,1	2,2±0,1
DMR (%)	9,07	6,88	5,99	6,85	7,83	4,73
R^2 (%)	98,37	99,49	99,69	99,70	99,79	99,96
OSWIN						
A_1	0,139±0,002	0,125±0,002	0,111±0,001	0,096±0,001	0,078±0,001	0,062±0,001
B_1	0,586±0,003	0,639±0,001	0,677±0,002	0,710±0,001	0,768±0,002	0,880±0,001
DMR (%)	11,91	12,12	11,67	9,43	4,19	2,38
R^2 (%)	99,03	99,22	99,48	99,76	99,96	99,98

Valores médios ± desvio padrão (triplicata). R^2 : coeficiente de determinação; DMR: desvio médio relativo

Tabela 16 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R^2 e DMR dos modelos para representar as isotermas de adsorção da pasta de vegetais enriquecida seca a 50°C.

Constantes	Temperatura					
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
GAB						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,072±0,001	0,066±0,002	0,058±0,001	0,054±0,001	0,052±0,001	0,048±0,001
C_G	20,2±0,8	13,0±0,4	11,2±0,9	6,6±0,6	3,1±0,4	1,7±0,1
k	0,96±0,06	0,98±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01
DMR (%)	2,66	3,12	3,48	2,15	1,87	3,10
R^2 (%)	99,90	99,80	99,91	99,99	99,99	99,98
BET						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,058±0,001	0,058±0,001	0,055±0,001	0,049±0,001	0,045±0,001	0,044±0,001
C_B	66,2±2,9	23,4±4,6	15,1±0,8	10,2±0,5	5,2±0,8	2,0±0,5
DMR (%)	9,55	7,44	6,05	7,73	6,76	4,64
R^2 (%)	98,29	99,49	99,81	99,79	99,79	99,97
OSWIN						
A_1	0,137±0,001	0,123±0,001	0,108±0,001	0,092±0,001	0,076±0,001	0,060±0,001
B_1	0,582±0,001	0,646±0,001	0,694±0,001	0,725±0,001	0,778±0,001	0,892±0,001
DMR (%)	11,03	11,02	12,55	8,88	4,14	3,34
R^2 (%)	99,19	99,35	99,29	99,74	99,98	99,98

Valores médios ± desvio padrão (triplicata). R^2 : coeficiente de determinação; DMR: desvio médio relativo

Tabela 17 – Resultados da umidade na monocamada, constantes do modelo, parâmetros de ajuste, R^2 e DMR dos modelos para representar as isotermas de adsorção da pasta de vegetais enriquecida seca a 60°C.

Constantes	Temperatura					
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
GAB						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,070±0,001	0,064±0,001	0,060±0,001	0,054±0,001	0,052±0,002	0,049±0,001
C_G	17,5±0,4	12,5±0,9	10,0±0,6	5,6±0,7	2,9±0,2	1,5±0,1
k	0,96±0,01	0,98±0,01	0,98±0,01	0,98±0,01	0,98±0,01	0,99±0,03
DMR (%)	3,58	2,67	2,15	2,34	1,91	6,99
R^2 (%)	99,87	99,93	99,94	99,99	99,99	99,96
BET						
X_m (kg kg ⁻¹ _{ss})	0,057±0,001	0,057±0,001	0,053±0,001	0,048±0,001	0,045±0,001	0,045±0,001
C_B	46,3±3,8	22,3±1,0	16,6±0,8	9,1±0,4	4,7±0,2	1,8±0,1
DMR (%)	10,34	6,92	6,44	8,77	7,45	8,10
R^2 (%)	98,57	99,54	99,67	99,76	98,83	99,95
OSWIN						
A_1	0,133±0,001	0,120±0,001	0,107±0,001	0,089±0,001	0,074±0,001	0,058±0,001
B_1	0,596±0,001	0,650±0,001	0,679±0,002	0,731±0,001	0,790±0,001	0,908±0,003
DMR (%)	10,68	11,07	11,10	7,39	2,96	7,26
R^2 (%)	99,20	99,41	99,53	99,82	99,97	99,96

Valores médios ± desvio padrão (triplicata). R^2 : coeficiente de determinação; DMR: desvio médio relativo

Figura 29 – Isotermas de dessorção e adsorção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo com ajuste GAB: (A) in natura, (B) seca a 40°C, (C) seca a 50°C e (D) seca 60°C.

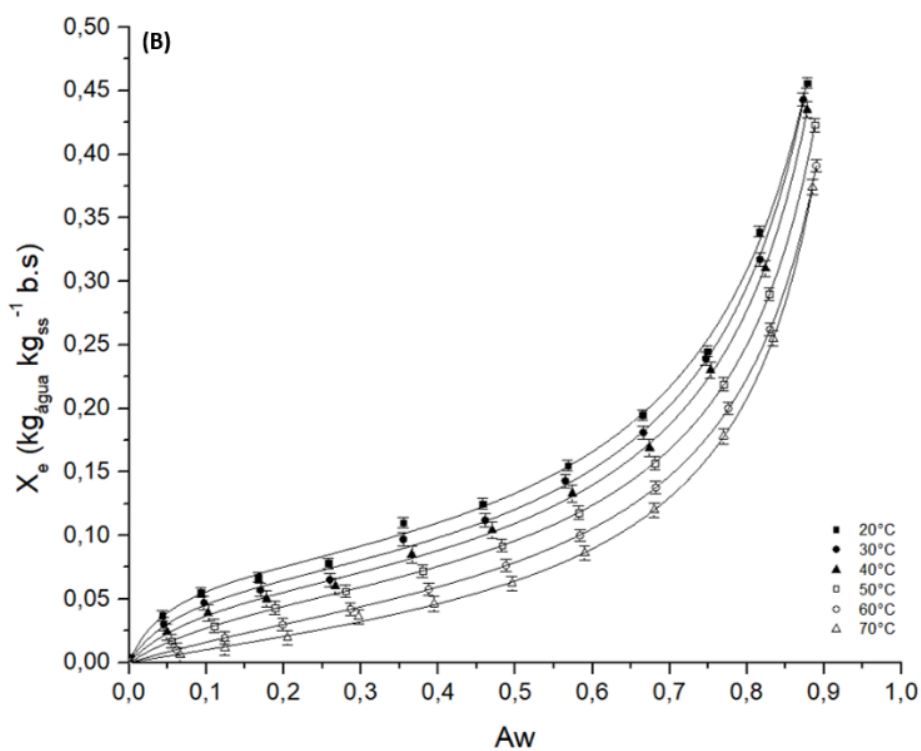
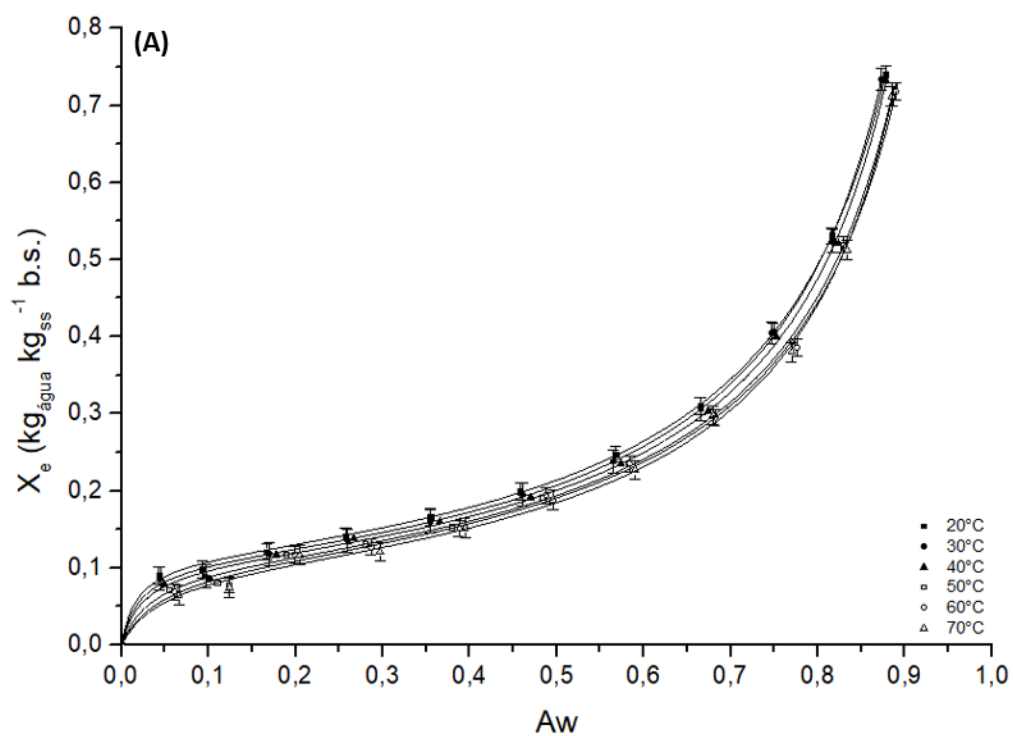
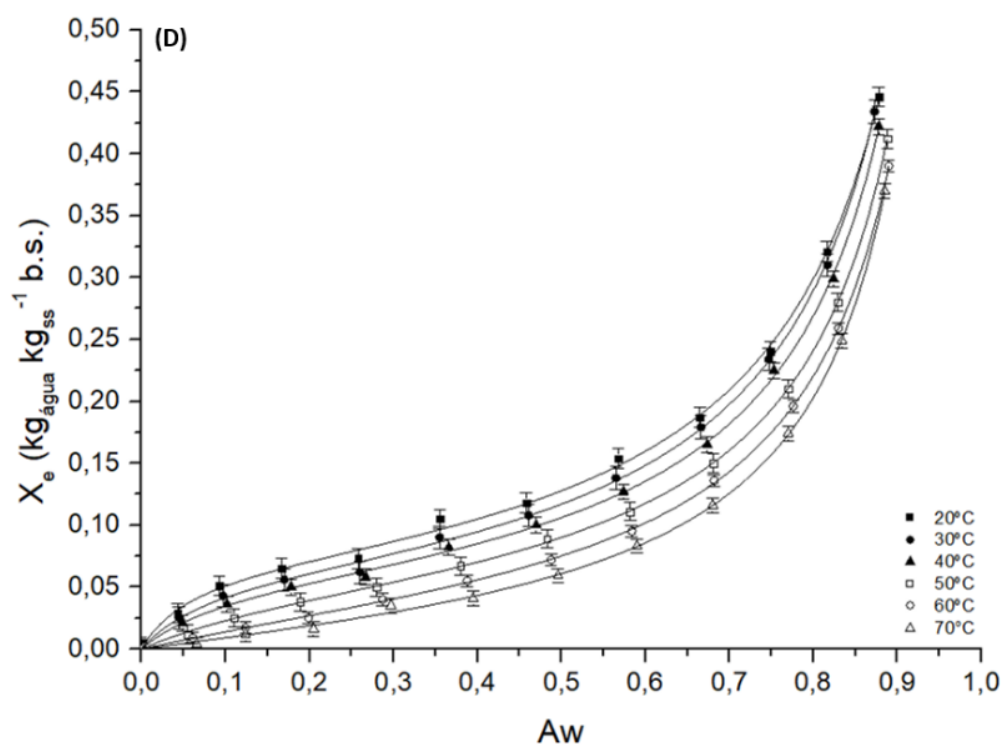
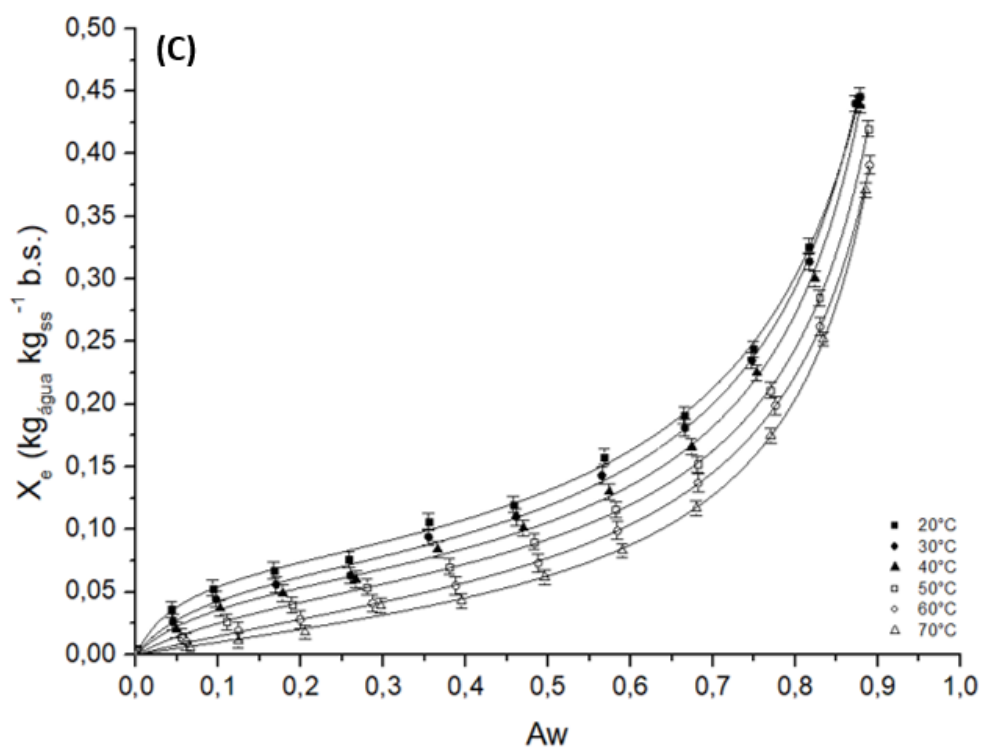


Figura 29 (Continuação) – Isotermas de dessorção e adsorção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo com ajuste GAB: (A) in natura, (B) seca a 40°C, (C) seca a 50°C e (D) seca 60°C.



Com relação a atividade de água presente nos alimentos, segundo Labuza e Altunakar (2020), na região de atividade de água entre 0,35 a 0,45 são iniciadas as mudanças no estado físico do alimento, e começam a ser notadas perda de crocância e pegajosidade dos pós, na região pode ocorrer também a recristalização de açúcares em estado amorfo causando uma aglomeração irreversível. No intervalo de 0,4 a 0,5, materiais macios (por exemplo, passas) tornam-se duros à medida que secam, para alimentos com atividades em regiões distintas, a tendência é que a transferência de água ocorra da região superior para inferior, atuando no atributo de textura causando variações entre o macio e o crocante. Na região de 0,6 existe o potencial de crescimento microbiológico, entre 0,6 a 0,75, o crescimento de fungos começa a dominar. Para alimentos de umidade intermediária no intervalo de 0,6 a 0,8, as reações químicas que requerem uma fase aquosa, que deterioram os alimentos, atingem um máximo. Para atividades superiores a 0,85 patógenos bacterianos e bactérias deteriorantes começam a crescer.

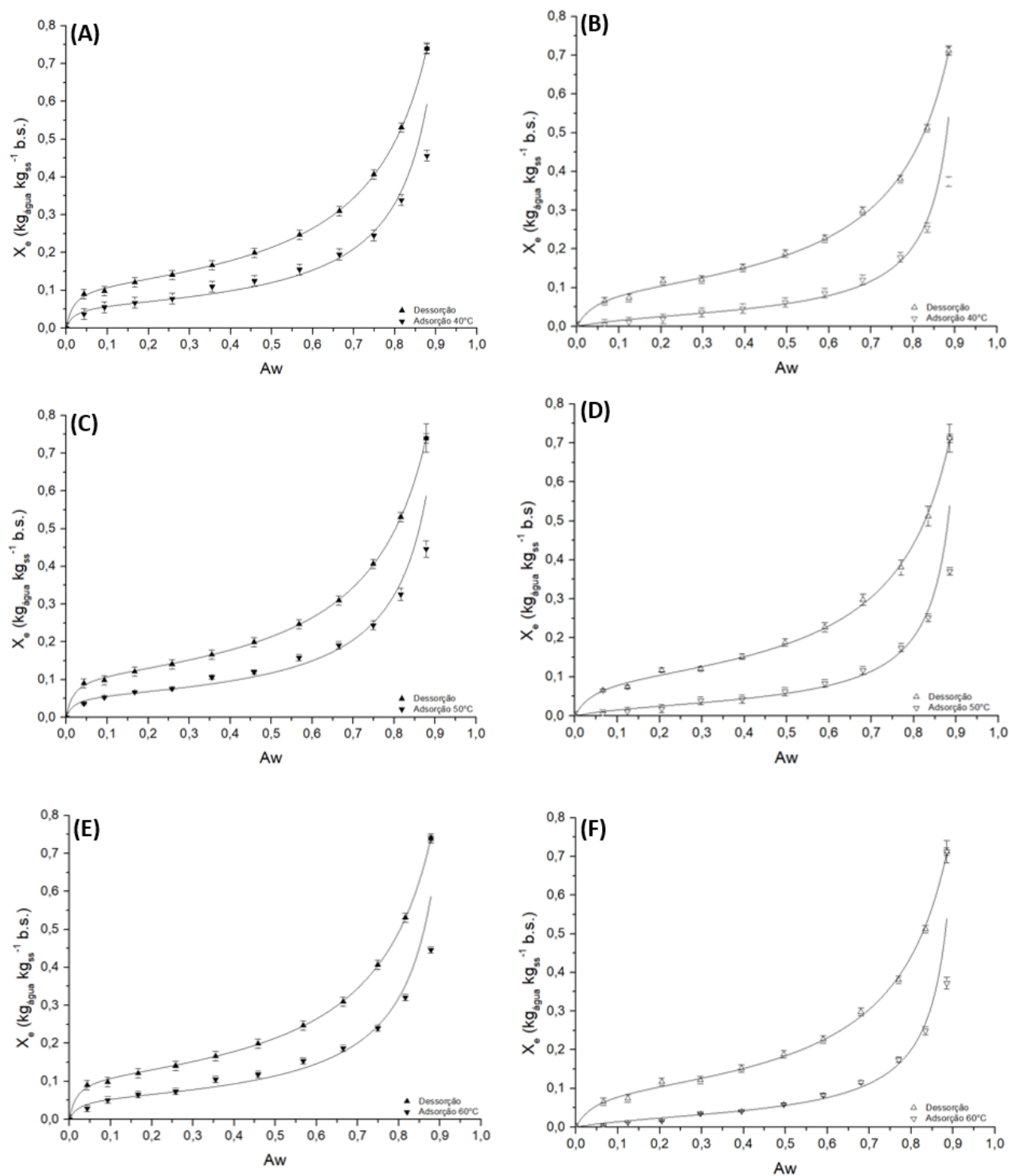
Tendo em vista o exposto e considerando a Figura 29, é possível afirmar que para qualquer atividade de água constante, um aumento significativo na temperatura tende a diminuir a umidade de equilíbrio. Este efeito é devido a ativação das moléculas de água presentes nos sítios de sorção, pela temperatura que as separa os níveis de ligação de água, reduzindo o teor de umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura. Além disso, em elevadas atividades de água e temperatura, alguns novos solutos podem se dissolver causando um cruzamento das linhas isotérmicas. Tal comportamento não foi verificado nos fenômenos de dessorção e adsorção deste estudo, mostrando uma forte tendência do produto a se manter estável, conforme demonstrado na Figura 30, com as curvas de isoterma de sorção para as temperaturas de 20 e 70°C, de cada amostra seca nas diferentes temperaturas.

Na Figura 30, as curvas indicaram que as isotermas de adsorção e dessorção mostraram o fenômeno de histerese, o qual é reconhecido por apresentar valores de umidade de equilíbrio superiores em uma mesma atividade de água para a curva de dessorção em comparação com a curva de adsorção. Quando alimentos sólidos são expostos a condições onde a pressão de vapor da água é maior do que a pressão de vapor da água nos sólidos, ocorre a adsorção, em condições inversas tem-se a dessorção (LABUZA; ALTUNAKAR, 2020). Tipicamente, as curvas resultam em mais água presente na mesma atividade para a curva de dessorção do que para a curva de adsorção.

Os principais fatores que afetam a histerese são a composição do produto, a temperatura isotérmica, o tempo de armazenamento antes da medição isotérmica, os pré-tratamentos, a temperatura de secagem e o número de ciclos sucessivos de adsorção e dessorção.

Com base na composição dos alimentos que afetam a histerese, três tipos de alimentos foram definidos: alimentos ricos em açúcar, alimentos ricos em proteínas e alimentos ricos em amido.

Figura 30 – Isotermas de sorção com ajuste GAB nas temperaturas de 20 e 70°C para a pasta seca nas temperaturas de 40°C (A e B), 50°C (C e D) e 60°C (E e F).



Em alimentos com alto teor de carboidratos, a histerese ocorre principalmente abaixo da região de monocamada (OKOS et al., 1992). Em alimentos ricos em proteínas, o fenômeno se estende por uma atividade na região de 0,85 (KAPSALIS, 1981). No geral, a histerese total diminui à medida que a temperatura de sorção aumenta. No caso da pasta de vegetais enriquecida e seus produtos, o fenômeno de histerese se estendeu ao longo das diversas atividades de água, esse fato pode ser resultado da composição do produto, o qual apresenta elevados valores de carboidratos e proteínas, fazendo com que a histerese inicie na região de monocamada até as regiões mais altas de atividade de água, mostrando uma leve tendência de redução da histerese a partir da região de 0,85, para todos os produtos estudados. Em geral, os tipos de alterações encontradas na adsorção e dessorção dependem do estado inicial do sorbato, das transições que ocorre durante a adsorção e da velocidade de dessorção (KAPSALIS, 1981).

Getahun e colaboradores (2020) relataram que vários estudos de produtos alimentícios de origem vegetal, e informaram a ocorrência de histerese nas isotermas de sorção, em todos os estágios de maturação. Yogendrarajah et al. (2015) afirmam que isso pode ser devido a uma mudança na porosidade e na estrutura morfológica dos tecidos durante o processo de adsorção e dessorção. A histerese das isotermas de sorção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo foram observadas em todas as atividades de água devido a alguns processos termodinamicamente irreversíveis que podem ter ocorridos durante os processos de dessorção e/ou adsorção. O efeito das temperaturas na histerese é dado pela diferença de umidade de equilíbrio, a mesma temperatura e atividade de água, o ponto de maior diferença é denominado região de histerese máxima e, provavelmente, ocorre devido às paredes capilares de alta elasticidade e ligações de hidrogênio entre o sorbato e o adsorvente (YAN; SOUSA-GALLAGHER; OLIVEIRA, 2008).

O efeito da temperatura nas isotermas de sorção é de grande importância, visto que os alimentos são expostos a uma variedade de temperaturas ao longo de sua cadeia até chegar ao consumidor final. Ao descrever a isoterma de sorção de umidade, a temperatura deve ser especificada e mantida constante, pois ela afeta a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre as fases de vapor e adsorvida (LABUZA e SIMON, 1970; KAPSALIS, 1981). Por isso existe a necessidade de as isotermas de sorção serem plotadas com uma temperatura constante para que seja possível a estimativa das propriedades termodinâmicas de sorção. Em geral, o efeito da temperatura no aumento da atividade água com conteúdo de umidade constante é maior em atividades de água intermediárias e baixas. A atividade da água aumenta à medida que a temperatura aumenta para um teor de umidade constante (LABUZA; ALTUNAKAR, 2020). Devido à natureza da água ligada, em atividades de água constantes, os

alimentos que seguem a isoterma do tipo II, sorvem menores quantidades de água em temperaturas mais altas do que em temperaturas mais baixas. A aplicação da equação de Clausius-Clapeyron permite prever o excesso de calor de sorção da isoterma em qualquer temperatura se a atividade de água correspondente for conhecida juntamente com o teor de umidade constante, a qual assume que o calor isostérico de sorção (q_{st}) independe da temperatura e consideram-se pontos no mesmo teor de umidade.

A Figura 31 mostra as curvas isostéricas de dessorção e adsorção para a pasta de vegetais *in natura* e seca em diferentes temperaturas, e para a estimativa das propriedades termodinâmicas foram considerados os parâmetros fornecidos pelo ajuste do modelo GAB, pois foi o que melhor representou as curvas das isotermas de sorção. Estas curvas são representadas por $-\ln(a_w)$ versus T^{-1} , obtidas da equação de Clausius-Clapeyron, Equação (9), e a umidade de equilíbrio variou de 0,05 a 0,35 (kg kg^{-1}_{ss}). As linearidades dessas curvas confirmam que o calor isostérico de sorção é independente da temperatura em diferentes umidades de equilíbrio. Os valores do calor isostérico de sorção estão apresentados nas Figuras 32.

Figura 31 – Curvas isostéricas nas temperaturas analisadas: (A) dessorção; (B) adsorção para pasta seca a 40°C; (C) adsorção para pasta seca a 50°C; (D) adsorção para pasta seca a 60°C.

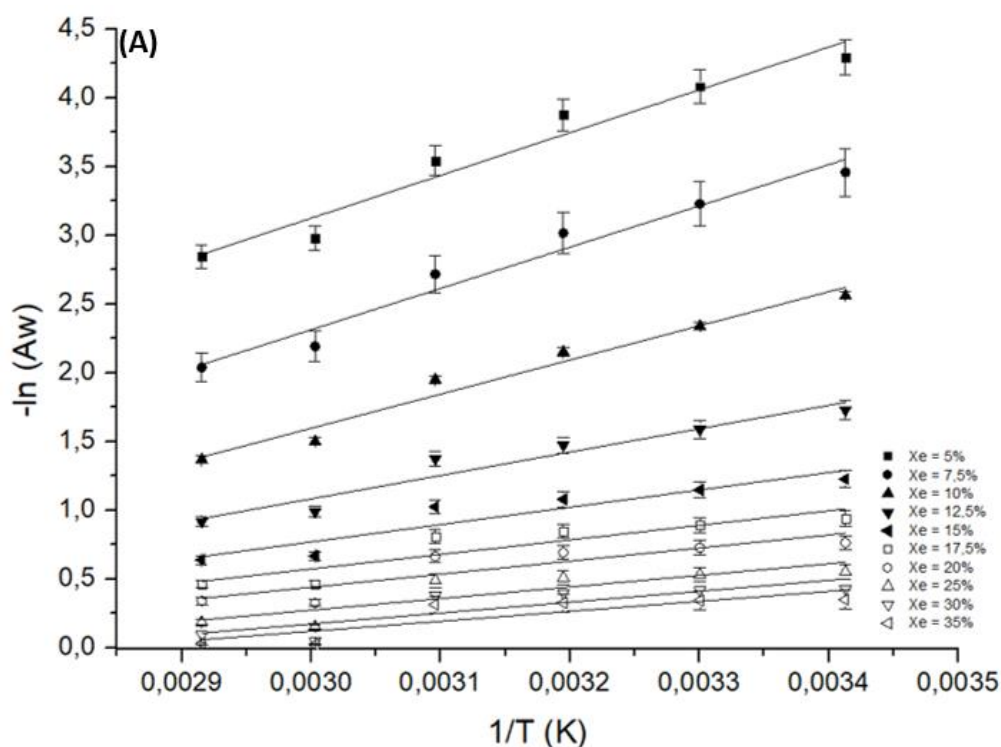


Figura 31 (Continuação) – Curvas isotéricas nas temperaturas analisadas: (A) dessorção; (B) adsorção para pasta seca a 40°C; (C) adsorção para pasta seca a 50°C; (D) adsorção para pasta seca a 60°C.

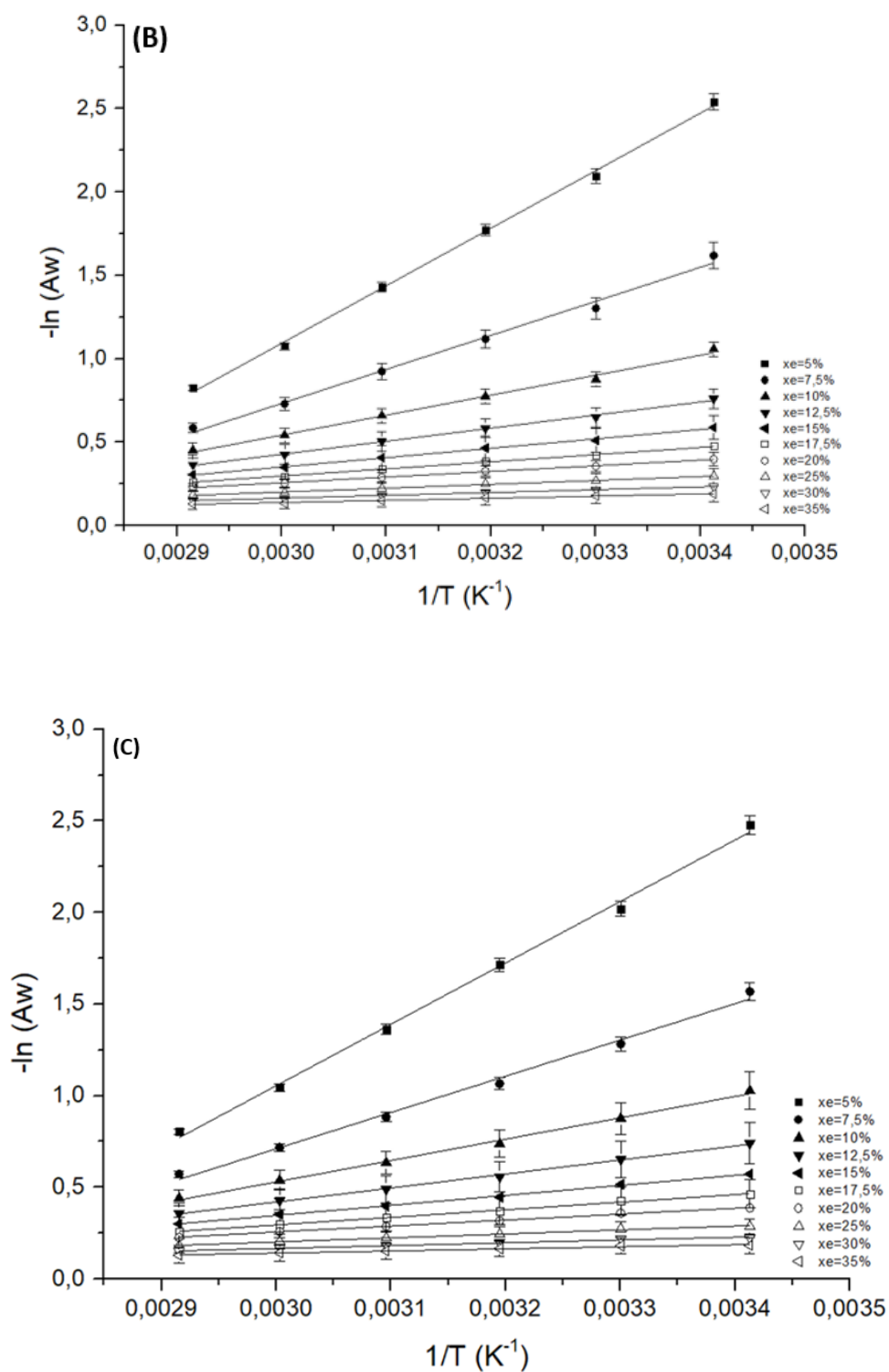


Figura 31 (Continuação) – Curvas isostéricas nas temperaturas analisadas: (A) dessorção; (B) adsorção para pasta seca a 40°C; (C) adsorção para pasta seca a 50°C; (D) adsorção para pasta seca a 60°C.

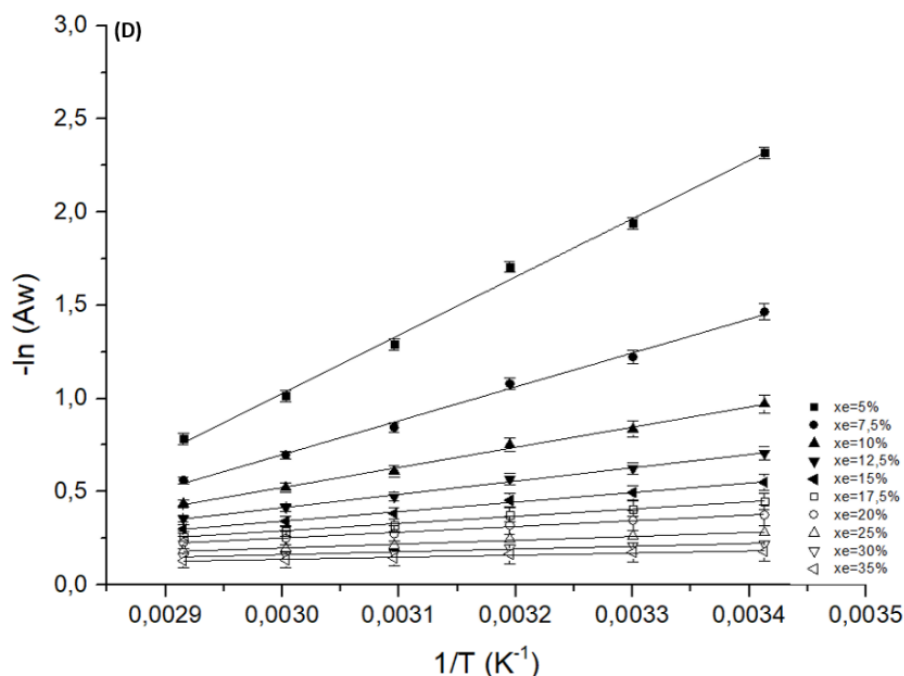


Figura 32 – Calor isostérico líquido de sorção para a pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo *in natura* e seca em diferentes temperaturas: (A) adsorção para pasta seca a 40°C; B) adsorção para pasta seca a 50°C; (C) adsorção para pasta seca a 60°C.

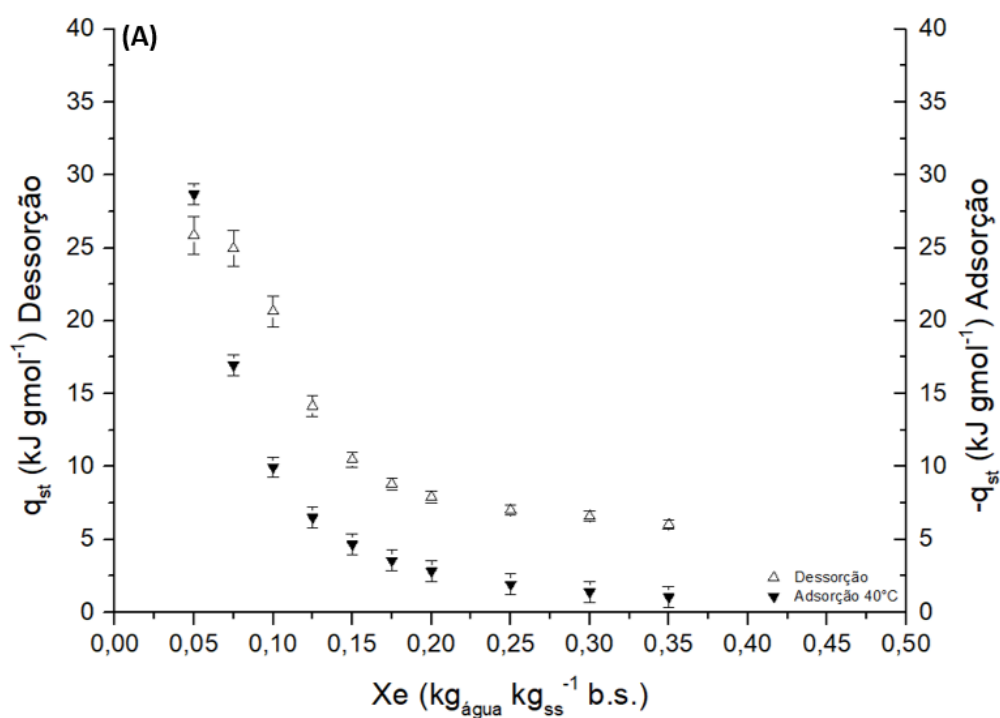
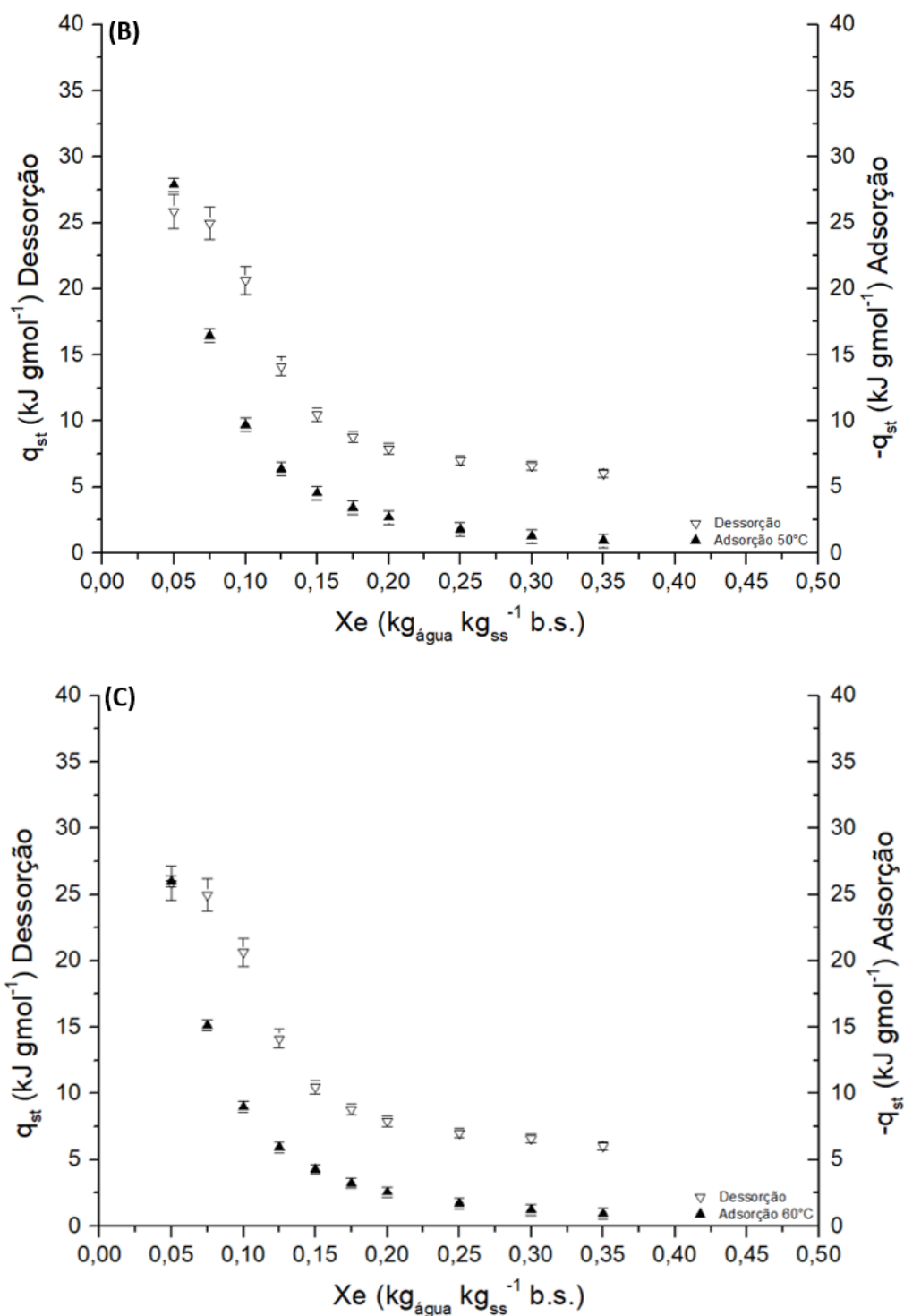


Figura 32 (Continuação) – Calor isostérico líquido de sorção para a pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo *in natura* e seca em diferentes temperaturas: (A) adsorção para pasta seca a 40°C; B) adsorção para pasta seca a 50°C; (C) adsorção para pasta seca a 60°C.



O calor isotérico de sorção é o excesso de energia de ligação necessária para remoção de água, ela é única e desconhecida e, infelizmente, não existe tabela padrão listando q_{st} para diferentes alimentos (LABUZA; ALTUNAKAR, 2020). Dessa forma, o calor de sorção é, matematicamente, a inclinação (q_{st}/R) da linearidade da equação de Clausius-Clapeyron, para uma determinada umidade de equilíbrio. O calor de sorção tende a diminuir para zero conforme o conteúdo de umidade aumenta. Isto é, um indicativo de interações reduzidas das moléculas de água (menos energia de ligação) com a superfície para que ocorra os fenômenos de sorção, comportando-se mais como água no estado puro, a tendência do calor de sorção a se manter constante, comprova a independência do efeito da temperatura em uma mesma umidade.

A quantidade de calor isotérico de sorção (q_{st}) da pasta de vegetais enriquecida seca em diferentes temperaturas é estimado com teor de umidade constante. A quantidade de calor de sorção da pasta foi afetada levemente pela temperatura de secagem mostrando mesmo comportamento, com intensidades diferentes de energia conforme mostrado na Figura 32 (A, B e C), para isothermas de dessorção e adsorção. Foi observado que o calor de sorção diminuiu com o aumento da umidade de equilíbrio para os três produtos. Também pode ser observado que é requerida uma maior quantidade de energia para remover o conteúdo de água em baixo teor de umidade. Este fenômeno é, provavelmente, devido a locais polares altamente ativos na superfície do produto e, também a interação água-alimento que é mais forte em baixa umidade de equilíbrio e se torna mais fraca com um aumento da umidade de equilíbrio (NOURHENE et al., 2008).

Na Figura 32, houve uma diferença no calor isotérico líquido entre a adsorção e a dessorção, o qual apresentou-se positivo (energia requerida) para o processo endotérmico de dessorção e negativo (energia liberada) para o processo de adsorção. Consequentemente, o calor líquido de sorção necessário na isoterma de dessorção foi maior do que na adsorção para todos os produtos secos. Em umidades inferiores a $0,075 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}_{ss}^{-1}$, o calor isotérico líquido, apresentou-se maior na adsorção, sendo de $28,7 \text{ kJ gmol}^{-1}$ no produto seco a 40°C , de $27,9 \text{ kJ gmol}^{-1}$ no produto seco a 50°C e de $25,9 \text{ kJ gmol}^{-1}$ no produto seco a 60°C , e para a dessorção da pasta *in natura* foi de $25,9 \text{ kJ gmol}^{-1}$. Esse comportamento também foi encontrado por Monte et al. (2018), e foi associado a ocorrência de alguma modificação estrutural, visto que para estas condições os produtos passaram previamente por uma etapa secagem em ambiente de baixa umidade relativa ($UR < 4\%$) para posterior adsorção. Essa afirmação pode ser comprovada pelo valor de adsorção do produto seco a 60°C e dessorção obtidos que foram iguais, esse fato, provavelmente tenha ocorrido devido o pó obtido a 60°C ter secado em um menor tempo de secagem com relação aos demais, fazendo com tenha um menor tempo de residência no secador

com uma umidade absoluta de $0,02 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ar seco}}$, diminuindo quaisquer modificações estruturais que possam ter acontecido ao longo da secagem.

A Figura 33 mostra o comportamento da entropia diferencial em diferentes umidades da pasta de vegetais enriquecida seca em diferentes temperaturas.

Figura 33 – Entropia diferencial de sorção para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo *in natura* e seca em diferentes temperaturas: (A) adsorção para pasta seca a 40°C ; (B) adsorção para pasta seca a 50°C ; (C) adsorção para pasta seca a 60°C .

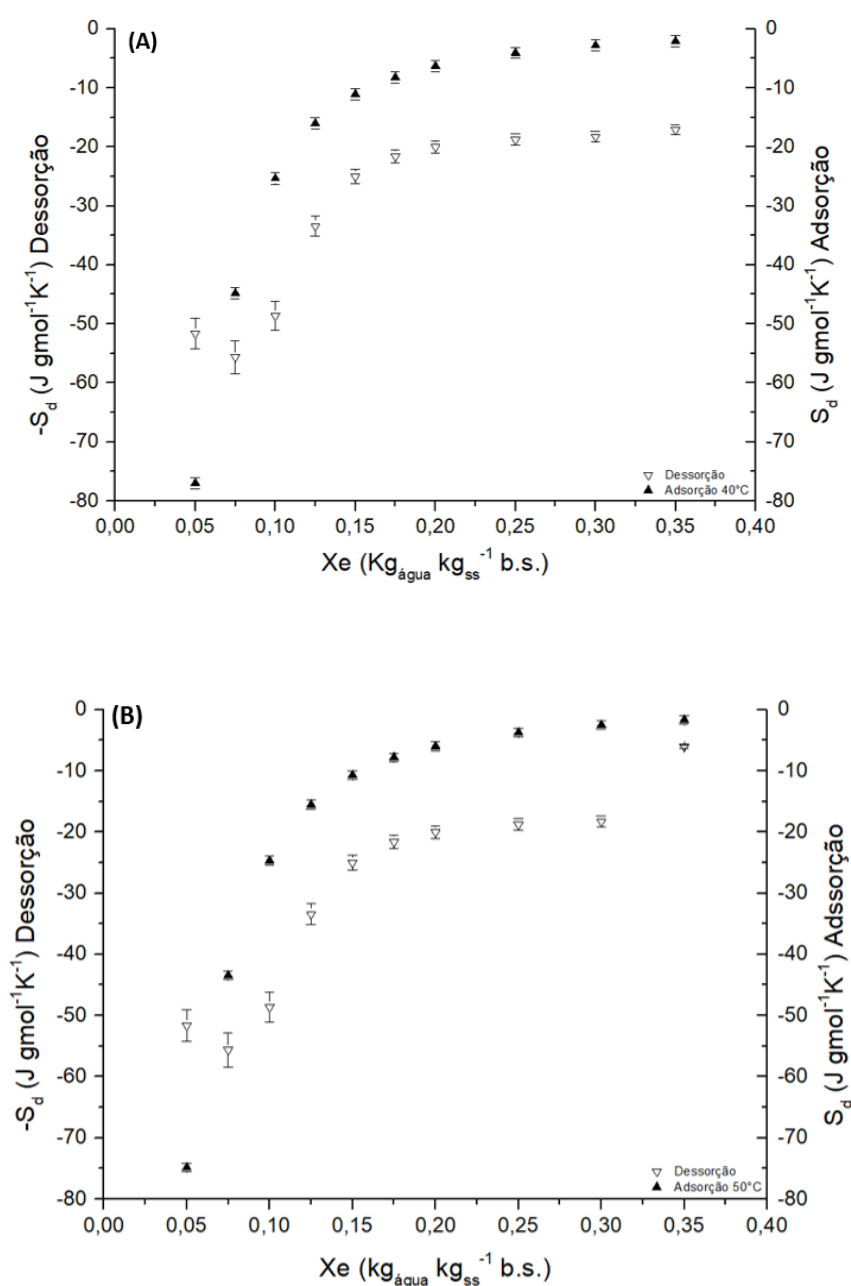
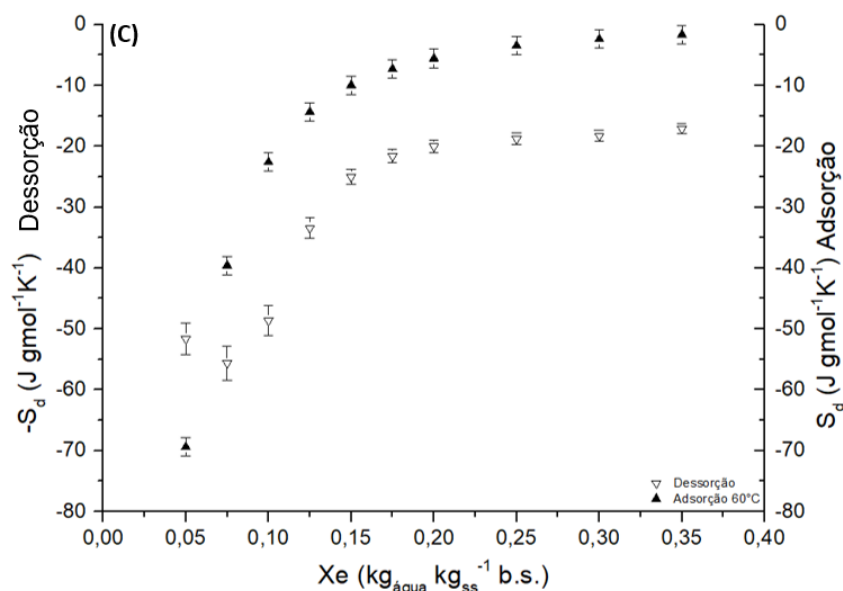


Figura 33 (Continuação) – Entropia diferencial de sorção para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo *in natura* e seca em diferentes temperaturas: (A) adsorção para pasta seca a 40°C; (B) adsorção para pasta seca a 50°C; (C) adsorção para pasta seca a 60°C.



A Figura 33 mostra as mudanças de entropia, que podem estar relacionadas as forças de atração-repulsão que ocorrem no sistema. Além disso, mudanças entrópicas estão relacionadas aos arranjos espaciais na interfase de água durante a adsorção, e relacionam-se ao nível de desordem do sistema de água-soluto, este conceito é útil nos processos de dissolução e cristalização.

Para a entropia diferencial de sorção S_d apresentada na Figura 33, verificou-se que o processo de dessorção apresentou uma entropia maior do que na adsorção. Segundo Rizvi (1986) para a adsorção, a entropia diferencial torna-se negativa pois o adsorvato tende a passar para um estado mais ordenado, perdendo graus de liberdade. Com o aumento do conteúdo de umidade, os sítios ativos na superfície que poderiam ser ocupados por moléculas de água diminuem sua capacidade de sorção. Tendência semelhante foi relatada para batatas (MCMINN; MAGEE, 2003), pimenta preta (YOGENDRARAJAH et al., 2015) e sorgo (BONNER; KENNEY, 2013). Abaixo da umidade de $0,075 \text{ kg kg}^{-1}_{\text{ss}}$ tem-se a diminuição da entropia na dessorção e, portanto, ocorre um aumento no grau de ordem do sistema, concordando com o calor isostérico líquido de sorção e mostrando uma possível mudança estrutural nas partículas da pasta nas condições extremas de atividade de água.

A teoria da compensação entalpia-entropia foi verificada pela existência de uma relação linear entre o calor isostérico líquido de sorção e a entropia diferencial, conforme a Figura 34, a qual apresentou coeficientes de determinação superiores a 0,998, como mostra a Tabela 18, tanto para a dessorção como para adsorção dos diferentes produtos secos. Além disso, os dados de entalpia e entropia podem ser usados para prever isotermas de sorção de umidade em diferentes temperaturas com uma base teórica sólida. Esta abordagem termodinâmica e matemática é uma ferramenta de previsão e útil para análise de processos e projetos (WELTI-CHANES et al., 2020). Os parâmetros de temperatura isocinética (T_β) e a energia livre de Gibbs (ΔG), obtidos pela regressão linear apresentadas na Figura 34, estão mostrados na Tabela 18.

As mudanças de energia livre de Gibbs indicam a afinidade do soluto pela água e fornecem o critério para a espontaneidade do processo (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996). Analisando em termos de energia livre de Gibbs, observa-se que para a dessorção como a entalpia é positiva, a entropia acaba sendo positiva também (pois ao diminuir a conteúdo de umidade tem-se um aumento no número de sítios disponíveis de sorção), então a energia livre de Gibbs torna-se positiva, e necessitando de uma contribuição para tornar-se espontâneo. Para a adsorção, temos entalpia e entropia negativas, e com a parcela da entalpia maior, indicando um processo espontâneo.

Figura 34 – Análise compensatória da entalpia e entropia diferencial da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo: (A) dessorção; (B) adsorção seca a 40°C; (C) adsorção seca a 50°C; (D) adsorção seca a 60°C.

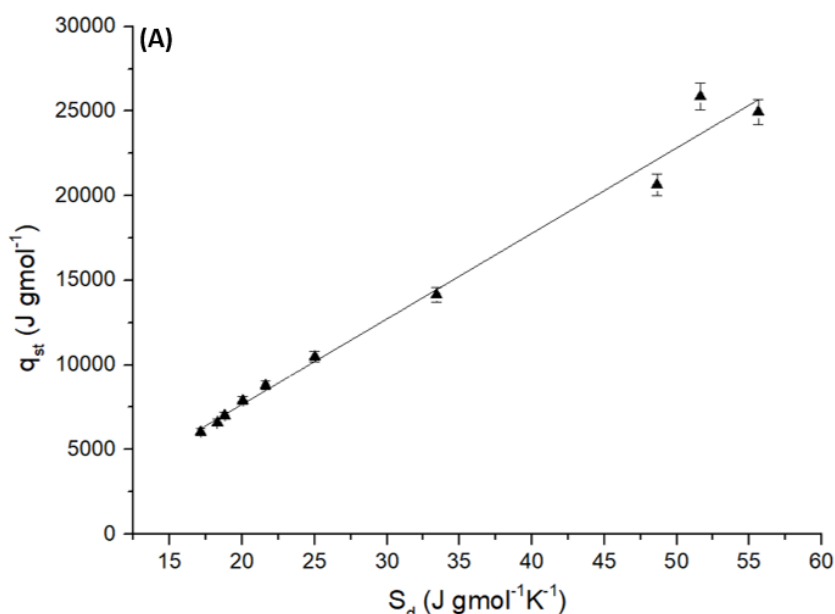


Figura 34 (Continuação) – Análise compensatória da entalpia e entropia diferencial da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo: (A) dessorção; (B) adsorção seca a 40°C; (C) adsorção seca a 50°C; (D) adsorção seca a 60°C.

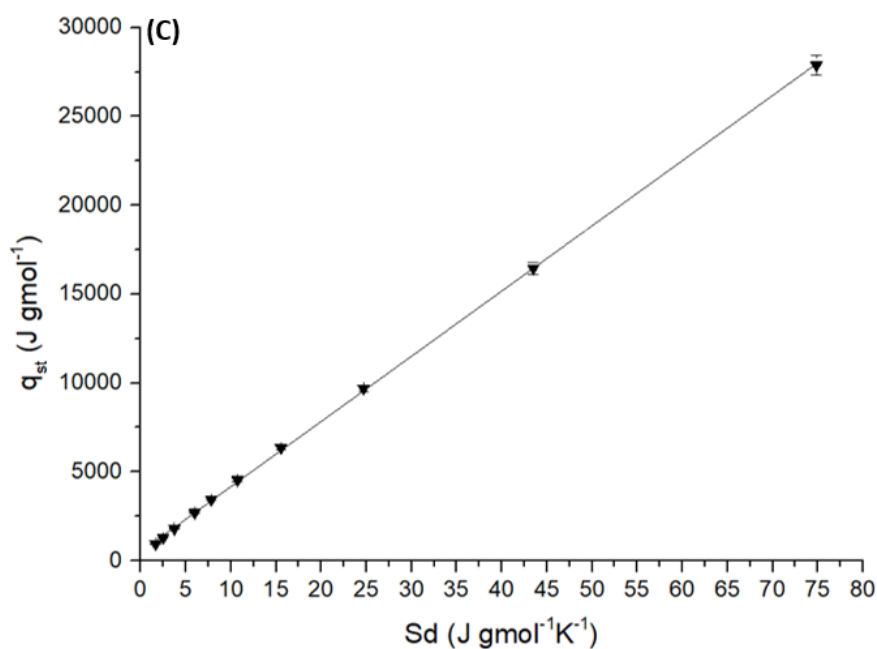
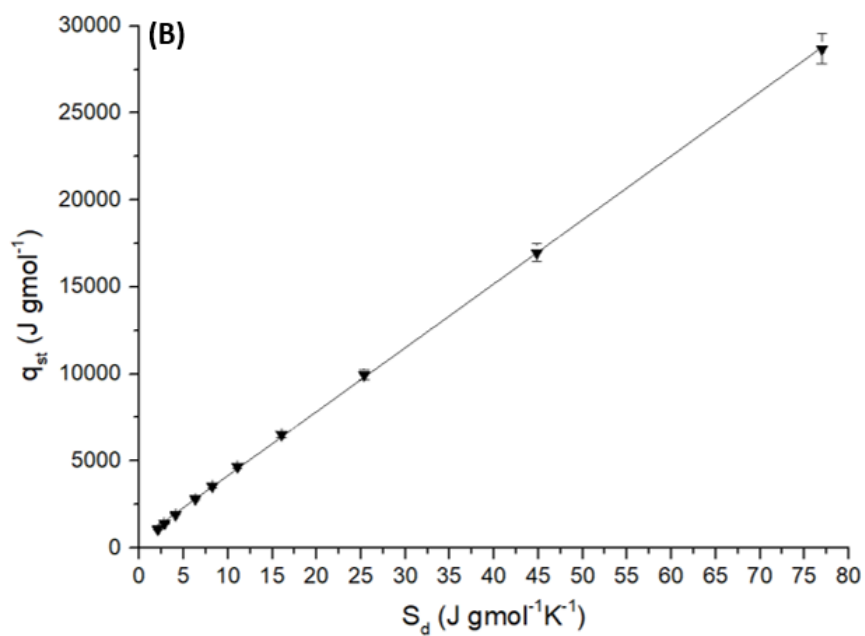


Figura 34 (Continuação) – Análise compensatória da entalpia e entropia diferencial da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo: (A) dessorção; (B) adsorção seca a 40°C; (C) adsorção seca a 50°C; (D) adsorção seca a 60°C.

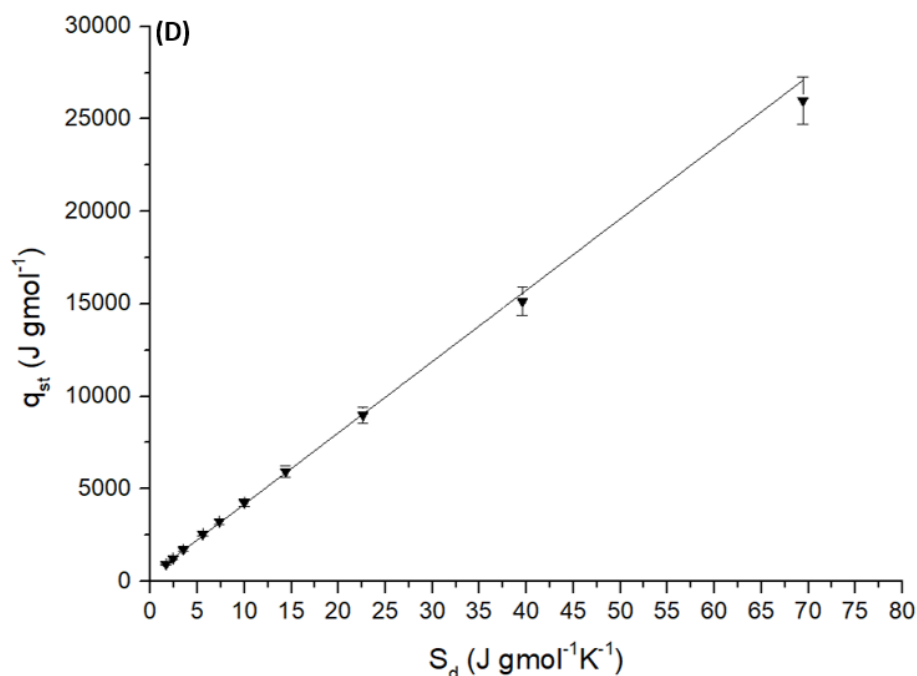


Tabela 18 – Parâmetros obtidos pela análise compensatória da entalpia e entropia diferencial.

	T_β (K)	ΔG (J g mol ⁻¹)	R^2
Dessorção	505,2±2,2	2430,2±74,9	0,983
Adsorção seca a 40°C	366,8±1,7	-500,6±4,9	0,999
Adsorção seca a 50°C	367,5±1,7	-488,5±5,1	0,999
Adsorção seca a 60°C	385,7±5,8	-319,2±2,7	0,997

A temperatura média harmônica (T_{mh}) calculada foi de 317,1 K, sendo $T_\beta > T_{mh}$ indicam que a entalpia controla os processos de sorção da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo. O valor negativo de ΔG sugere uma espontaneidade do processo de adsorção, e o valor positivo de ΔG para o processo de dessorção uma não espontaneidade.

Os valores de raio médio de poro (r_p) foram calculados para as temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C, para os diferentes produtos secos conforme mostram as Tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 19 – Raio médio de poro em diferentes atividades de água do pó da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca a 40°C

X_e	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
(kg _{água} kg ⁻¹ _{ss b.s.})	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$
0,05	0,84	0,94	1,03	1,17	1,41	1,69
0,10	1,54	1,74	1,87	2,08	2,38	2,69
0,15	2,43	2,66	2,81	3,06	3,39	3,70
0,20	3,35	3,59	3,76	4,06	4,44	4,72
0,25	4,30	4,54	4,73	5,09	5,52	5,74
0,30	5,31	5,52	5,72	6,15	6,63	6,78
0,35	6,37	6,53	6,75	7,24	7,78	7,83
0,40	7,50	7,58	7,81	8,37	8,97	8,90
0,45	8,71	8,67	8,91	9,54	10,22	9,98
0,50	10,00	9,80	10,04	10,76	11,51	11,08
0,55	11,40	10,98	11,22	12,03	12,86	12,20
0,60	12,91	12,21	12,45	13,36	14,26	13,34
0,65	14,54	13,49	13,73	14,74	15,73	14,51
0,70	16,32	14,84	15,07	16,18	17,28	15,69
0,75	18,27	16,25	16,46	17,69	18,89	16,90
0,80	20,42	17,74	17,92	19,28	20,59	18,13
0,85	22,79	19,30	19,44	20,94	22,37	19,39
0,90	25,43	20,94	21,04	22,69	24,25	20,67
0,95	28,38	22,68	22,72	24,53	26,23	21,98

Tabela 20 – Raio médio de poro em diferentes atividades de água do pó da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca a 50°C

X_e	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
(kg _{água} kg ⁻¹ _{ss b.s.})	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$
0,05	0,85	0,96	1,05	1,21	1,44	1,72
0,10	1,58	1,74	1,94	2,14	2,39	2,74
0,15	2,48	2,64	2,90	3,12	3,36	3,76
0,20	3,43	3,55	3,85	4,10	4,35	4,78
0,25	4,41	4,49	4,81	5,08	5,34	5,81
0,30	5,46	5,45	5,79	6,08	6,35	6,84
0,35	6,58	6,44	6,77	7,09	7,37	7,89
0,40	7,78	7,47	7,77	8,12	8,41	8,94
0,45	9,07	8,53	8,79	9,16	9,47	10,01
0,50	10,46	9,64	9,83	10,21	10,54	11,09
0,55	11,98	10,80	10,88	11,29	11,64	12,19
0,60	13,64	12,00	11,96	12,38	12,75	13,30
0,65	15,47	13,26	13,06	13,50	13,89	14,42
0,70	17,48	14,57	14,19	14,63	15,05	15,56
0,75	19,71	15,95	15,34	15,79	16,23	16,72
0,80	22,21	17,39	16,52	16,97	17,44	17,90
0,85	25,02	18,91	17,72	18,17	18,68	19,09
0,90	28,20	20,51	18,96	19,40	19,94	20,30
0,95	31,85	22,20	20,22	20,66	21,23	21,53

Tabela 21 – Raio médio de poro em diferentes atividades de água do pó da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca a 60°C

X_e	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
(kg _{água} kg ⁻¹ _{ss b.s.})	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$	$R_p(m) \times 10^9$
0,05	0,89	0,99	1,06	1,26	1,47	1,75
0,10	1,64	1,80	1,92	2,21	2,44	2,76
0,15	2,56	2,73	2,86	3,21	3,45	3,77
0,20	3,52	3,67	3,82	4,25	4,49	4,77
0,25	4,52	4,64	4,80	5,31	5,56	5,78
0,30	5,57	5,64	5,81	6,40	6,66	6,79
0,35	6,68	6,67	6,84	7,53	7,80	7,82
0,40	7,87	7,74	7,91	8,70	8,98	8,85
0,45	9,15	8,85	9,01	9,91	10,20	9,89
0,50	10,52	10,00	10,16	11,17	11,47	10,95
0,55	11,99	11,21	11,34	12,48	12,78	12,02
0,60	13,59	12,47	12,57	13,84	14,16	13,11
0,65	15,33	13,79	13,85	15,26	15,59	14,21
0,70	17,23	15,17	15,18	16,75	17,08	15,32
0,75	19,32	16,62	16,57	18,30	18,64	16,45
0,80	21,62	18,15	18,02	19,93	20,27	17,60
0,85	24,17	19,76	19,53	21,63	21,98	18,77
0,90	27,02	21,46	21,12	23,43	23,78	19,95
0,95	30,23	23,25	22,78	25,31	25,66	21,15

A área superficial da pasta de vegetais enriquecida foi estimada nas temperaturas isotérmicas de 20 a 70°C. Esses valores foram determinados usando e a umidade da

monocamada obtidos pelo modelo GAB. Os resultados apresentados na Tabela 22 indicam que a área de superfície total disponível para adsorção diminui com o aumento temperatura. Os valores da área de superfície são função da quantidade de água presente na monocamada, e podem ser associados aos microporos presentes nessa região. Neste estudo, os microporos encontram-se apenas nas regiões de umidade muito baixas, justificando os valores da área superficial dos produtos secos. Conforme houve um aumento na temperatura isotérmica, houve uma diminuição na área superficial, a qual ocorre devido à redução no número de sítios de interação água-soluto causada pelo aumento da temperatura, responsável por diminuir a umidade de monocamada.

Tabela 22 – Área superficial (S_0) dos pós da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca em diferentes temperaturas.

	40°C	50°C	60°C
T (°C)	S_0 (m ² g ⁻¹ sólido)	S_0 (m ² g ⁻¹ sólido)	S_0 (m ² g ⁻¹ sólido)
20	255,5	252,0	245,0
30	227,5	231,0	224,0
40	213,5	203,0	210,0
50	196,0	189,0	189,0
60	182,0	182,0	182,0
70	171,5	168,0	171,5

Tao et al. (2018) estudando as propriedades termodinâmicas de sorção dos pós de mirtilo (*Vaccinium ashei*) provenientes das frutas, suco e bagaço, verificaram também que valores para todos os tipos de pó diminuíram com o aumento da temperatura, implicando que o aumento da temperatura pode diminuir o número de sítios ativos para ligação hidrofílica. Esses autores encontram valores de área de superfície específica de sorção a 20°C foram de aproximadamente 159, 339, e 371 m²g⁻¹, para o bagaço, fruta e suco, respectivamente. Assim, associaram as energias de ligação da sorção de água na monocamada e nas multicamadas foi maior no pó de suco, e atribuíram a presença de estrutura microporosa intrínseca resultando em altos valores de S_0 . No entanto, os pós de pasta de vegetais enriquecida (Tabela 22)

apresentaram valores menores de S_0 , podendo ser atribuído ao menor teor de água no produto *in natura*, antes da secagem, que em altos teores iniciais faz com que o pó apresente a estrutura microporosa intrínseca devido as ligações água-sólido do produto úmido.

5.2.3.2 Cinética de secagem da pasta vegetais enriquecida seca em diferentes temperaturas

A cinética de secagem da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo foi avaliada para as temperaturas de 40, 50 e 60°C, por meio das curvas do adimensional de umidade (X/X_0) em função do tempo de secagem e da taxa de secagem (N_a) da umidade média (X_m). A umidade inicial (X_0) foi de 9,0 g_{H2O} g⁻¹_{ss}, até atingir a umidade final (X_f), quando a massa ficou praticamente constante, que foi em torno de 0,10 g_{H2O} g⁻¹_{ss}, próximas da região de monocamada que foi de 0,11 g_{H2O} g⁻¹_{ss}. As Figuras 35 e 36, mostram o adimensional de umidade e a taxa de secagem, respectivamente.

Figura 35 – Adimensional de umidade em função do tempo de secagem para as pastas de vegetais enriquecida secas nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

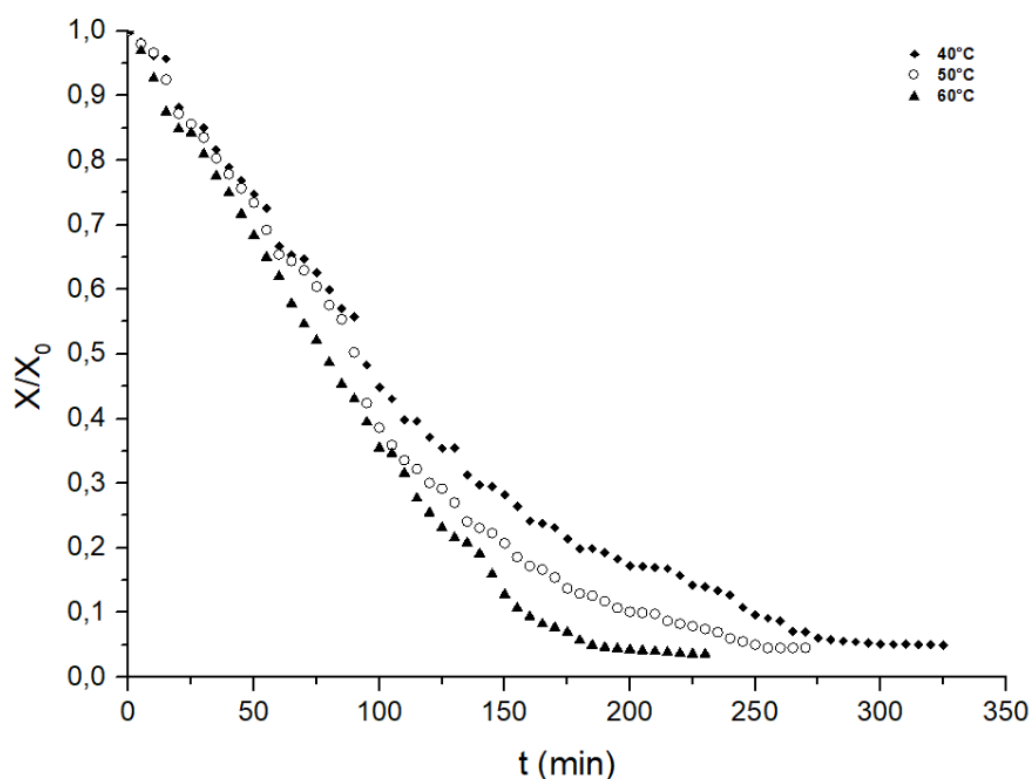
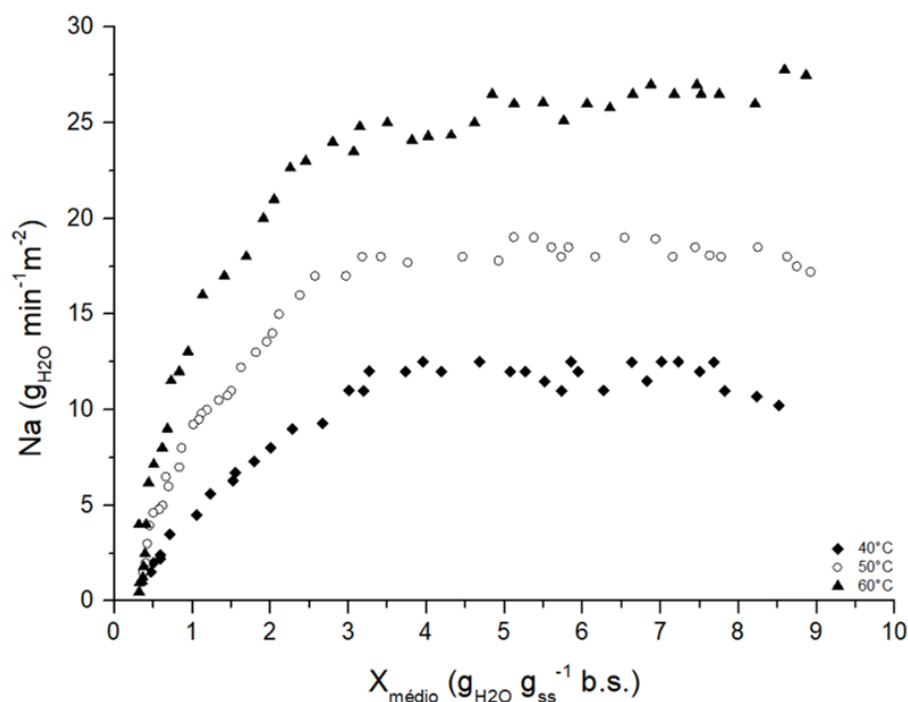


Figura 36 – Taxa de secagem em função da umidade média da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.



Pode-se observar na Figura 35, que o tempo de operação diminuiu com o aumento da temperatura do ar de 40, 50 e 60°C, uma vez que a transferência de calor durante o processo foi aumentada, resultando em tempos de secagem de 325, 270 e 230 min. Comportamento similar na secagem com bomba de calor foi evidenciado por Costa et al. (2016) durante a secagem de *Spirulina* sp., obtendo tempos de secagem 375, 290 e 255 min, para temperaturas de 40, 50 e 60°C, respectivamente, para uma espessura de amostra de 3 mm.

Pode ser observado na Figura 36, a existência de um curto período de taxa constante delimitado pela umidade crítica (X_c). Este comportamento é típico para materiais com altos teores de umidade inicial, como é o caso da pasta de vegetais enriquecida (9,0 kg kg_{ss}^{-1} , b.s.). O aumento da temperatura do ar de secagem provocou um aumento nos valores da taxa de secagem, reduzindo o tempo de secagem. Isto ocorre, pois as moléculas de água tendem a se movimentar mais rapidamente, resultado de maiores taxa de transferência de calor e massa, que aumentam juntamente com a temperatura de operação, acelerando o processo de migração de água no interior da pasta. Os maiores valores da taxa de secagem foram observados no período inicial da operação e diminuiram nas últimas fases devido à baixa difusividade de umidade no final do processo. A Tabela 23 mostra o efeito da temperatura nos parâmetros de secagem.

Tabela 23 – Efeito da temperatura nos parâmetros de secagem com bomba de calor.

Temperatura (°C)	t_{total} (min)	N_c ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	X_c ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}^{-1}_{\text{ss}}$)	t_c (min)
40	325 ± 10^a	$11,83^c$	$2,84 \pm 0,03^c$	90 ± 5^a
50	270 ± 10^b	$18,17^b$	$2,97 \pm 0,05^b$	70 ± 5^b
60	$230 \pm 5,0^c$	$25,81^a$	$3,14 \pm 0,03^a$	55 ± 3^c

Valores médios $\pm$ desvio padrão (duplicata). Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

O período de umidade crítica (X_c) foi influenciado pela temperatura do ar de secagem, porém, o tempo de duração da taxa constante representou 28, 26 e 24% do tempo total de secagem, para 40, 50 e 60°C, respectivamente, sendo que o menor valor foi verificado para a maior temperatura do ar de secagem. Mostrando que tempo de secagem da pasta de vegetais enriquecida de soro queijo, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, ocorreram em sua maioria no período de taxa decrescente, que inicia quando o movimento do líquido para a superfície torna-se insuficiente para substituir o líquido que está sendo evaporado. Então, a difusão é o mecanismo físico que controla a operação, este comportamento também foi evidenciado por Costa et al. (2016).

A Tabela 24 apresenta os valores da constante de secagem e dos parâmetros de ajuste para cada modelo empíricos utilizados na secagem da pasta de vegetais enriquecida utilizado, bem como os valores de R^2_{ajust} , SSQ e AIC. Os modelos matemáticos empíricos de Lewis (Equação 19), Henderson e Pabis (Equação 20), Henderson e Henderson (Equação 21), Overhults (Equação 22) e Page (Equação 23) foram usados para ajustar os valores do adimensional de água livre em função do tempo, para cada temperatura de operação.

Pode ser observado na Tabela 24, que os modelos de Overhults e Page apresentaram os maiores valores do coeficiente de determinação ($R^2_{\text{ajust}} > 0,99$), juntamente com os menores valores da soma dos erros ao quadrado (SSQ) e do critério de informação de Akaike (AIC), para todos os experimentos realizados, no entanto, esses modelos empíricos não são análogos ao modelo físico baseado na Lei de Fick. Portanto, o ajuste escolhido para representar o comportamento da secagem em camada delgada de pasta de vegetais enriquecida com bomba de calor foi o modelo de Henderson e Pabis, conforme mostra a Figura 37, que por analogia a Lei de Fick permite que seja estimado os valores da difusividade efetiva (D_F) do material a

partir dos valores da constante de secagem (K), sem a necessidade da linearização da equação de Arrhenius.

Os valores da constante de secagem foram de 0,009; 0,0106 e 0,0118 min^{-1} , para as temperaturas de 40, 50 e 60°C, respectivamente, mostrando que a temperatura do ar de secagem influenciou a difusão de água. A constante de secagem representa a rapidez com que a água difunde do material para a corrente do ar de secagem, podendo ser considerada como a velocidade de difusão de água no material quando a resistência externa a transferência de massa do ar é desprezível, e quanto mais alto seu valor maior será a variação da umidade e menor o tempo de operação.

A difusividade efetiva (D_{EF}) da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo apresentou valores de $4,16 \times 10^{-11}$, $4,90 \times 10^{-11}$ e $5,45 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de secagem de 40, 50 e 60°C, respectivamente. De maneira geral, a difusividade efetiva de materiais alimentícios deve estar na ordem de grandeza de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, mostrando a influência da temperatura de secagem na difusividade efetiva do material (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). A Figura 37 mostra o adimensional de água livre para o ajuste de Henderson e Pabis.

Figura 37 – Adimensional de água livre para o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida com soro queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.

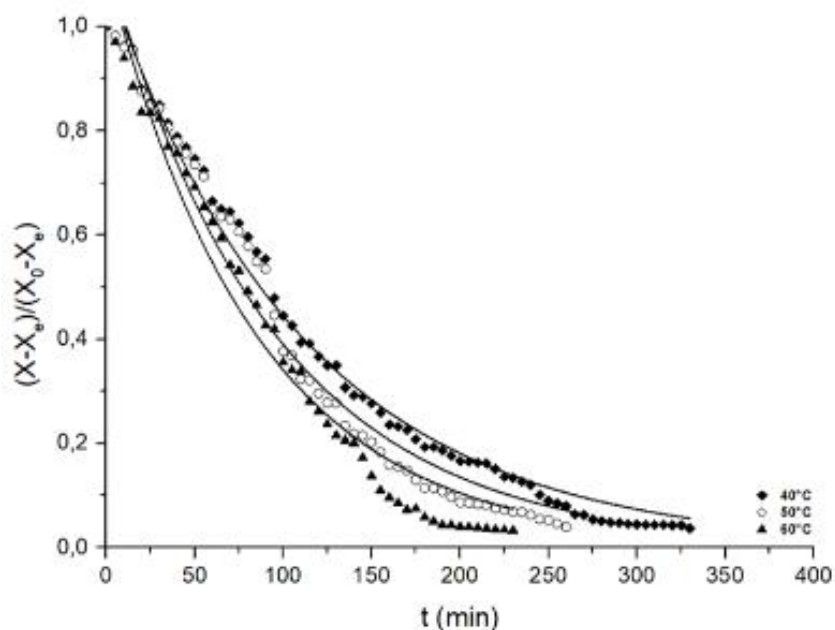
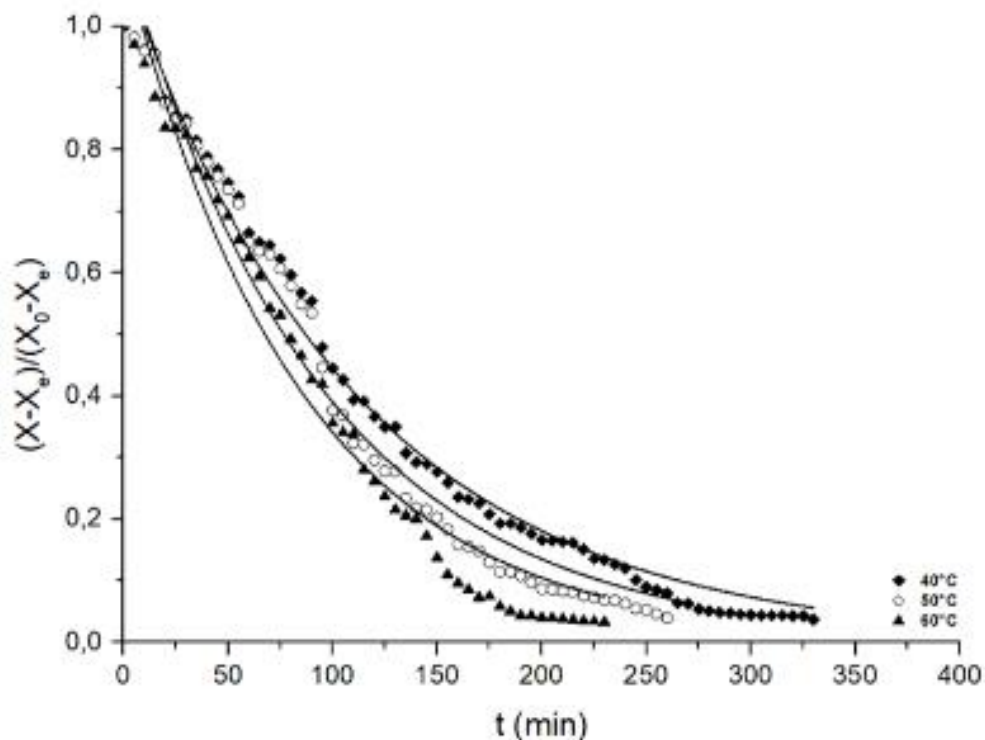


Tabela 24 – Parâmetros dos modelos empíricos de secagem para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo.

	T (°C)	Constantes (min ⁻¹)	SSQ	AIC	R _{ajust} ²	D _{EF} (m ² s ⁻¹) × 10 ¹¹
Lewis	40	K=0,0082±0,0002	0,121	-428,48	96,47	
	50	K=0,0094±0,0003	0,227	-297,73	93,84	
	60	K=0,0107±0,0007	0,217	-248,49	95,30	
Henderson e Pabis	40	K=0,0090±0,0002; A=1,096±0,013	0,066	-467,57	98,90	4,16
	50	K=0,0106±0,0003; A=1,128±0,022	0,145	-322,38	97,30	4,90
	60	K=0,0118±0,0004; A=1,112±0,027	0,153	-264,92	96,68	5,45
Henderson e Henderson	40	K=0,0086±0,0002; A=1,041±0,016	0,113	-431,01	98,11	
	50	K=0,0102±0,0004; A=1,072±0,026	0,204	-303,60	96,20	
	60	K=0,0114±0,0002; A=1,056±0,0016	0,221	-247,64	95,58	
Overhults	40	K=0,0080±0,0001; n=1,273±0,016	0,016	-247,64	99,73	
	50	K=0,0091±0,0001; n=1,463±0,031	0,026	-416,90	99,50	
	60	K=0,0102±0,0001; n=1,481±0,034	0,024	-351,98	99,47	
Page	40	K=0,0022±0,0001; n=1,272±0,015	0,016	-563,93	99,73	
	50	K=0,0011±0,0001; n=1,457±0,025	0,026	-416,90	99,50	
	60	K=0,0012±0,0001; n=1,477±0,030	0,024	-351,98	99,47	

Figura 38 – Adimensional de água livre para o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida com soro queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.



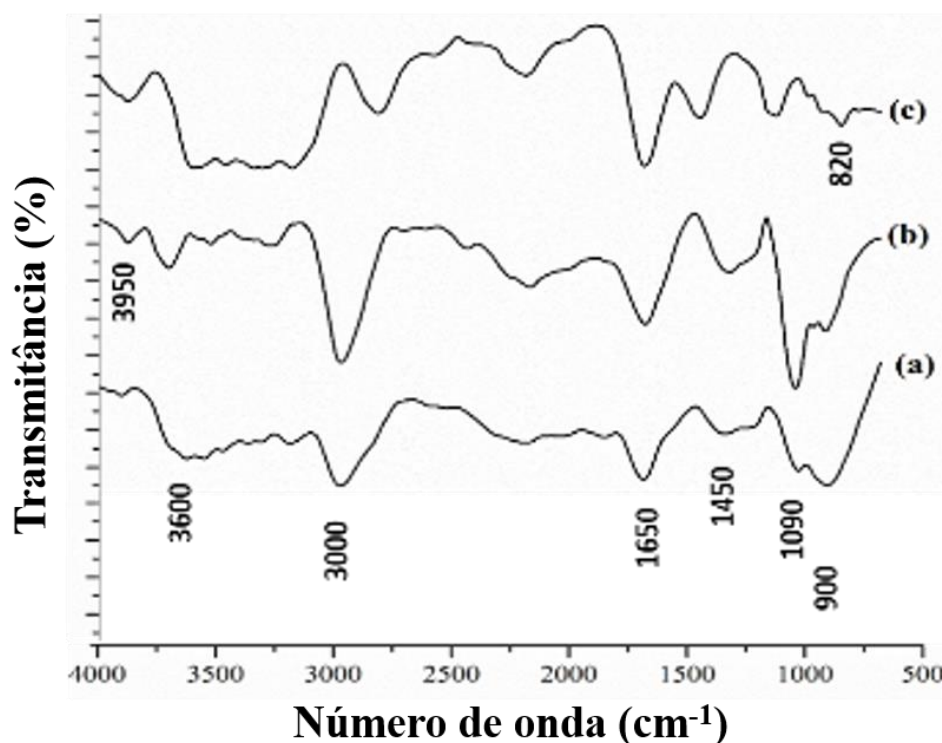
5.2.3.3 Propriedades químicas, térmicas, morfológicas e estruturais da pasta enriquecida de soro de queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas

A avaliação das propriedades químicas, morfológicas, estruturais e térmicas de produtos alimentícios desidratados é muito importante para avaliar a qualidade nutricional e funcional, que podem ser alteradas por condições de secagem insatisfatórias ou pelo processo conduzido incorretamente.

A Figura 39 mostra os espectros obtidos para os produtos secos de pastas de vegetais enriquecida com soro de queijo, esses espectros possibilitaram uma avaliação qualitativa dos pós, pois permitiu de forma global observar o aparecimento de compostos em supressão de outros com o aumento da temperatura de secagem. Como é caso das bandas 3950 cm^{-1} e da 820 cm^{-1} que apareceram com a elevação da temperatura e das bandas 3000 cm^{-1} e da 900 cm^{-1} que desapareceram com o aumento da temperatura de operação. Os produtos secos a 40 e 50°C apresentaram picos na região de 3600 cm^{-1} e o produto resultante da secagem de 60°C apresentou uma faixa de frequência de aproximadamente 3000 a 3500 cm^{-1} exibiram uma

forte e ampla, isso pode estar relacionado à vibração de alongamento simétrico de O-H e à vibração de alongamento assimétrico de N-H, atribuídos ao grupamento amino e a moléculas de água de produtos alimentícios (QIU et al., 2020).

Figura 39 – Espectros de FTIR dos extratos metanólicos da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.

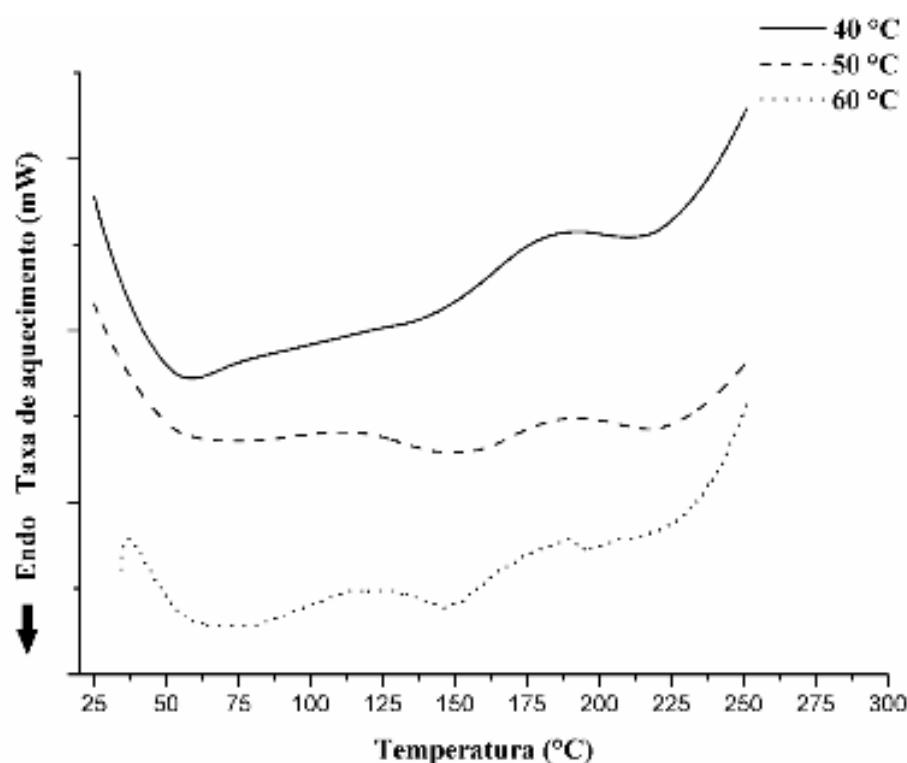


Legenda: Produtos secos: (a) 40°C, (b) 50°C e (c) 60°C.

Os picos que variam de 1310-1450 cm^{-1} podem ser atribuídos à presença de grupos –OH e compostos fenólicos (SYNYTSYA; NOVAK, 2014), essa banda foi presente no produto de 40°C, sendo mais evidente no produto a 50 C e desaparecendo no produto de 60°C. Esse fato ocorre pela tendência da secagem em temperaturas ótimas, favorecer a formação de compostos e em temperaturas acima de ponto provocar degradação. As vibrações que ocorrem na região de estiramento 1200 a 950 cm^{-1} são resultantes da presença de C–C e C–O das ligações glicosídicas e anéis piranóides característicos dos carboidratos (QIU et al. 2020). O aparecimento do pico no comprimento de onda de 820 cm^{-1} pode ser consequência de reações de degradação não enzimática que ocorreu nos açúcares, formando produtos de comprimento de onda inferiores ao dos carboidratos.

A Figura 40 mostra as curvas termogravimétricas dos produtos secos. Em geral, as curvas de DSC mostram as transições de primeira-ordem, constadas pelos picos bem definidos, enquanto as transições de segunda-ordem são variações na curva de fluxo de calor. Segundo Leyva-Porras et al. (2020), de forma geral em uma curva gravimétrica de estruturas semicristalinas, o primeiro pico é considerado como temperatura de transição vítrea, e é observado como uma ligeira mudança na inclinação da curva.

Figura 40 – Curvas da calorimetria exploratória dos produtos da pasta de vegetais enriquecida seca com bomba de calor em diferentes temperaturas.



Conforme a temperatura aumenta, o material ganha energia suficiente e a microestrutura é reorganizada, originando um pico exotérmico, esse ponto é conhecido como temperatura de cristalização. moléculas é grande o suficiente para quebrar as interações intermoleculares necessárias para manter as moléculas juntas. O sistema diminui sua viscosidade e derrete chegando a uma temperatura de fusão. Ao continuar demandando mais energia ao sistema começa o processo de degradativos, denominada temperatura de degradação. Lembrando que em material multicomponente, a identificação correta das transições é mais complicada (LEYVA-PORRAS et al., 2020).

O termograma da Figura 40 variou de 25 a 250°C, e no primeiro pico endotérmico que aparece no termograma dos produtos secos é a 60°C e está associado com perda de água

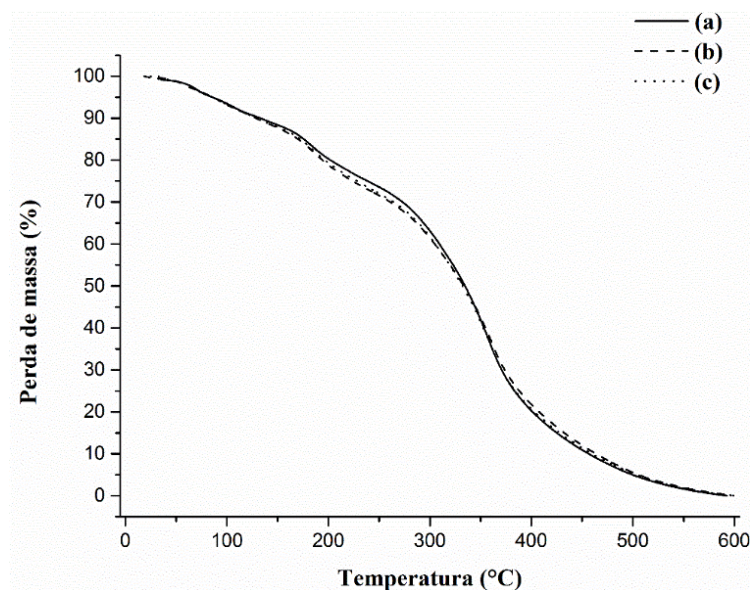
que estava presente no pó, a temperatura de transição vítrea em tecidos vegetais podem variar de 15°C a aproximadamente 70°C (ROPELEWSKA, 2019). Normalmente, alimentos apresentam picos endotérmicos a 100°C atribuídos à perda de água, e representam a energia necessária para vaporizar a água presente no produto, entretanto, esses picos não foram encontrados nos pós, isso pode ter ocorrido devido ao fato desses produtos possuírem uma quantidade de água muito baixa (TRIPATHI; MEHROTRA; DUTTA, 2009).

Os picos endotérmicos na temperatura de 150°C, para as amostras secas a 50 e 60°C, são a representação térmica da perda de água, esse pico em materiais amorfos variam de acordo com o nível de água aprisionada no sólido, sendo consequência de uma estrutura amorfa colapsada (BUCKTON et al., 1998). Esse pico não foi registrado no termograma do pó seco a 40°C, confirmando que a temperatura de secagem é responsável pelo colapso da estrutura amorfa nesse estudo. Com o aumento da temperatura, o material ganha energia e rearranja sua microestrutura, favorecendo a formação de um pico exotérmico, temperatura de cristalização, para o pó seco a 60°C este pico exotérmico foi evidenciado na temperatura de 187,5°C, sendo um pico de mudança de fase.

Eggleston, Trask-Morrell e Vercellotti (1996) encontraram esse pico e atribuíram a temperatura de fusão da sacarose (188°C). Esse dissacarídeo é composto de moléculas glicose e o pó da pasta tem em sua composição, além de carboidratos de cadeia longa provenientes dos vegetais tem também lactose devido o enriquecimento com soro de queijo, esse açúcar é composto por uma molécula de glicose e uma de galactose, justificando o pico no produto estudado. Ademais, esse pico foi evidente apenas no pó seco a 60°C, nos demais houve uma leve tendência a formação, ficando acentuado com o aumento da temperatura. A temperatura de 60°C foi a mais severa podendo causar mais danos irreversíveis, neste caso sugere-se que a lactose ao atingir a temperatura de fusão passou para uma fase completamente amorfa.

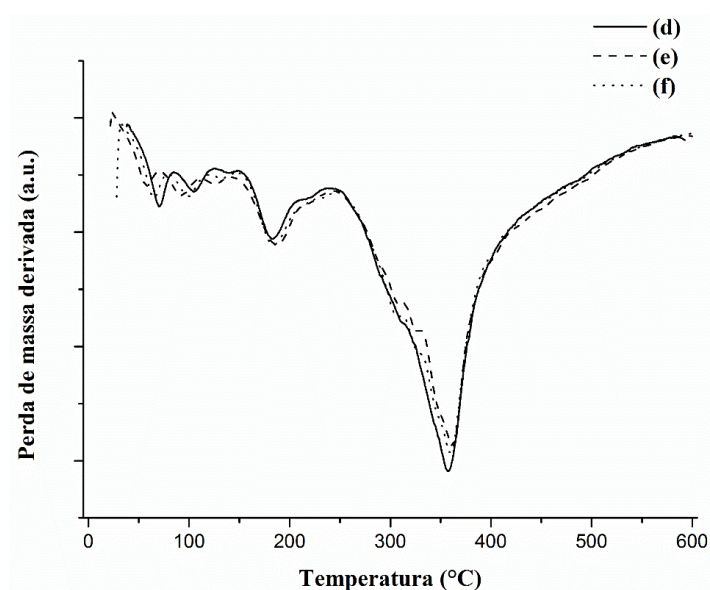
A Figura 41 mostra as curvas termogravimétricas dos pós seco em diferentes temperaturas. Não ocorreram diferenças consideráveis nas curvas de TGA dos pós secos a 40, 50 e 60°C, isso pode ser atribuído a perda de massa de um produto seco de mesma composição ser influenciada pelo método de secagem e não da temperatura de operação. De modo geral, as curvas de TGA envolveram apenas um estágio de perda de massa, que estava relacionado a perda de umidade do produto (ROPELEWSKA, 2019), que foram próximas nos três produtos sendo de 9,94, 6,69 e 4,12 % (b.u.), para os pós de 40, 50 e 60°C, respectivamente.

Figura 41 – Curvas termogravimétricas dos produtos secos com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida: (a) 40 °C, (b) 50°C e (c) 60°C.



Os estudos de produtos alimentícios utilizando análises termogravimétricas fornecem informações que podem ser usadas para entender as transições causadas pelas mudanças de temperatura durante o processamento. A Figura 42 mostra a derivada da perda de massa das curvas termogravimétricas.

Figura 42 – Derivada das curvas TGA dos produtos secos com bomba de calor da pasta de vegetais enriquecida: (d) 40°C, (e) 50°C e (f) 60°C.



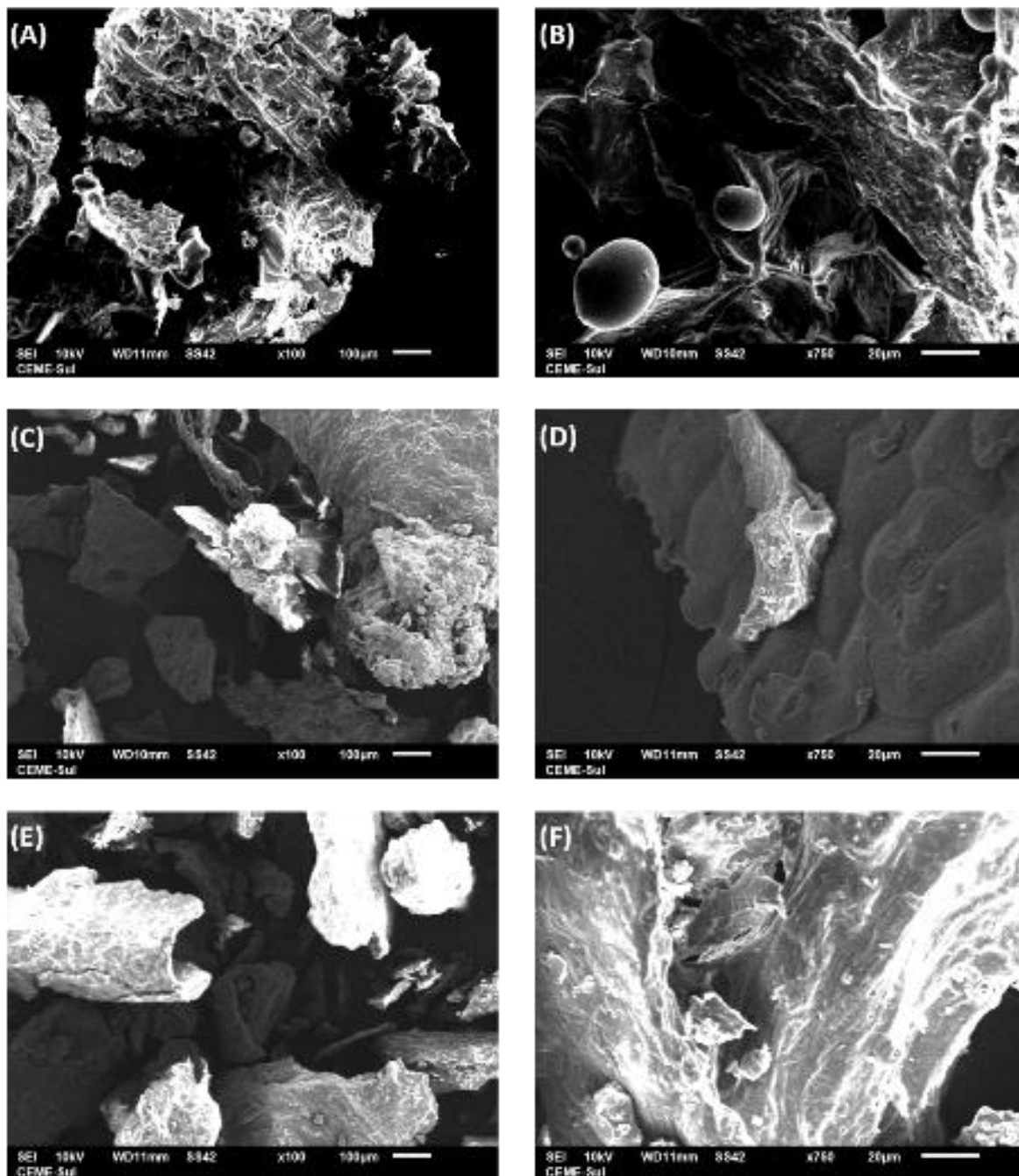
A curva de DTG indica que as partículas são termicamente estáveis quando secas pelo mesmo método, não havendo interferência significativa da temperatura de operação quando sob baixa atividade de água (GOMES DA COSTA et al., 2015). Quanto menor a variação percentual da perda de massa, mais estável o material está durante a decomposição térmica. Portanto, quanto menor for a umidade do pó maior estabilidade térmica, e aumentos graduais na temperatura podem desencadear mudanças na conformação molecular, permitindo a formação de interações intermoleculares, fornecendo um possível aumento da estabilidade térmica das partículas. Esta inferência pode ser aplicada a amostras com conteúdo de umidade intermediários (27,46%) (GOMES DA COSTA et al., 2015). A Figura 43 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura dos pós.

Como pode ser visto na Figura 43, todos os três tipos de pós secos com bomba de calor de pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo mostraram uma morfologia amorfa com encolhimento irregular, para cada temperatura; porém, o pó de 40°C apresentou mais irregularidades na superfície. Haque et al. (2015) estudaram as propriedades físicas de proteínas isoladas do soro de queijo secas em *Spray dryer*, e os autores constataram que o produto dessa pulverização são partículas mais ou menos esféricas com ondulações e dobras superficiais, sendo que os isolados formaram uma película sobre as demais partículas, e sugeriram que o aparecimento dessa película é presente em amostras ricas em proteínas.

A vaporização interna em gotas contendo sólidos formadores de pele é a principal razão para a formação de partículas ocas durante a pulverização. Portanto, a interação entre o vapor acumulado dentro de cada gota pulverizada e a natureza termoplástica da substância formadora de película resulta na superfície morfológica irregular e parcialmente dobrada. No presente trabalho, como o conteúdo proteico representa apenas 20% (m m^{-1}), não fica evidente esse fenômeno, além de que os pós nessa parte do estudo não foram secos por atomização.

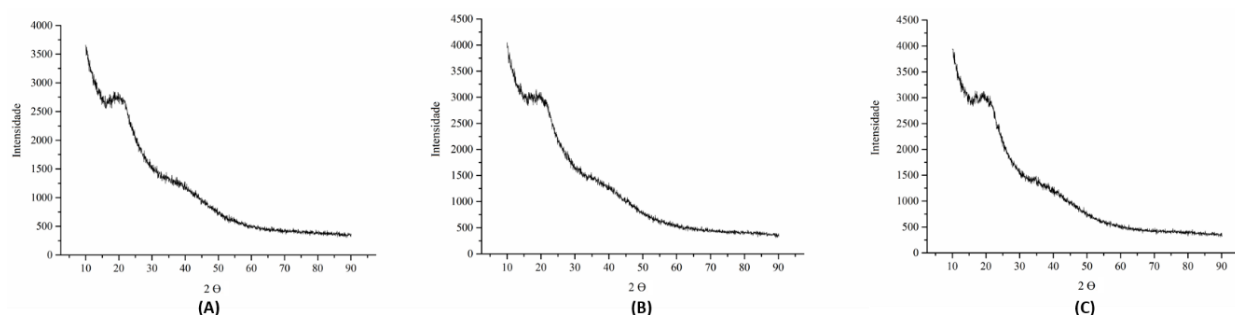
Pórem, o pó mostrado na Figura 43 (B) ($\times 750$), mostra perfeitamente uma partícula de superfície esférica, semelhante a partícula de soro de queijo da Figura 28, a presença dessa partícula intacta, mesmo depois da moagem em moinho de facas, pode ter acontecido, pelo fato de quanto maior o conteúdo de umidade, menos friável é a partícula, consequentemente, mais macia, causando uma resistência as forças cisalhantes que atuam durante a moagem. Dessa forma, foi possível capturar essas partículas, mostrando que não ocorreu enrugamento superficial como sugeriu Haque et al., (2015), não ocorrendo a vaporização de líquidos internos, preservando seu teor proteico.

Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura das partículas da pasta de vegetais enriquecida seca com bomba de calor em diferentes temperaturas: 40°C (A e B), 50°C (C e D) e 60°C (E e F).



A difração de raios-X ilustrados na Figura 44, mostra que os pós apresentaram um pico de cristalinidade com leve intensidade, na posição de 12° a 20°, que implica que essas amostras estão na fase amorfa.

Figura 44 – Difração de raios-X das partículas da pasta vegetais enriquecida seca com bomba de calor em diferentes temperaturas: (A) 40°C, (B) 50°C e (C) 60°C.



Assim os difratogramas demonstraram que não existiam frações cristalinas nos pós, as partículas com picos intenso de cristalinidade na região de 12 e 20° tendem a ser mais cristalinas, e produzem informações muito úteis sobre o grau cristalinidade. A porção cristalina dos pós é, quase que exclusivamente, atribuído a lactose, pois esse dissacarídeo produz um pico de intensidade superior a 4000 contagens em $2\theta = 20^\circ$ (HAQUE et al., 2015), a destruição desse açúcar faz com que o pó perca cristalinidade, fato que não ocorreu nas condições estudadas.

5.2.4 Influência do método de secagem na qualidade pasta de vegetais enriquecida

Com a finalidade de avaliar a qualidade do produto seco utilizando acondicionamento do ar com emprego secagem com bomba de calor ($0,002 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ar seco}}$), a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo também foi seca de forma tradicional controlando a umidade absoluta do ar ($0,012 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}_{\text{ar seco}}^{-1}$), a vácuo e por liofilização. Esses métodos foram escolhidos por serem semelhantes quanto a classificação do processo, que os caracterizam por processo descontínuo ou em batelada, o qual necessita que o produto esteja seco para seja colocada outra carga de material, operando em ciclos de secagem. Dessa forma, métodos de secagem mais rápidos tendem a ser mais vantajosos economicamente, quando comparados com métodos mais longos, pois em uma jornada serão realizados mais ciclos de secagem aumentando a produção de produto seco.

Porém, não apenas o tempo de secagem é fator determinante na escolha do método, mas também, a qualidade o produto, pois, a excelência dos produtos desidratados consiste no conjunto de características sensoriais, funcionais, nutricionais e físico-químicas. Assim, deve sempre ser analisado a qualidade do produto, o tempo de operação e as condições operacionais.

Ainda a fim de escolher um método que forneça um produto de melhor qualidade, a pasta de vegetais enriquecida de soro queijo formulada teve seus parâmetros de qualidade comparado com uma sopa de legumes adicionada de carne de frango, de acordo com a composição fornecida pelo fabricante. A nível de constituintes, essa sopa foi a mais semelhante a pasta vegetais enriquecida seca, sendo dessa forma escolhida como padrão comercial. A Tabela 26 apresenta a composição da pasta de vegetais enriquecida seca com bomba de calor e da sopa desidratada comercial, de acordo com as informações divulgadas pelo fabricante.

Tabela 25 – Composição centesimal da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca e da sopa comercial.

	Composição pasta enriquecida seca	Composição sopa comercial
Proteína (% m m ⁻¹)	19,5 ± 0,3 ^a	10,7 ^b
Carboidratos (% m m ⁻¹)	60,1 ± 0,6 ^b	70,5 ^a
Lipídios (% m m ⁻¹)	3,8 ± 0,2 ^a	3,3 ^a
Fibra bruta (% m m ⁻¹)	9,8 ± 0,1 ^a	3,3 ^b
Cinzas (% m m ⁻¹)	6,6±0,2 ^b	12,3 ^a
Valor calórico (kcal 100 g ⁻¹)	383,5 ± 0,5 ^a	338,2 ^b
Custo (US\$ 100 g ⁻¹) **	0,64 ± 0,06 ^b	1,80±0,72 ^a

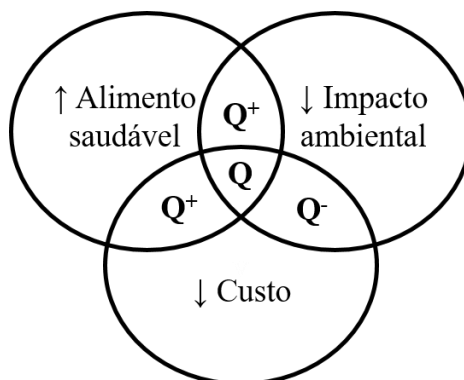
Valores médios ± desvio padrão (triplicata). Letras diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (p<0,05). O custo da sopa comercial foi estabelecido de acordo com o valor de aquisição do produto em três redes varejistas do comércio local.

A sopa comercial era composta de amido, batata, farinha de trigo enriquecida com ferro e ácido fólico, sal, óleo vegetal, açúcar, cenoura, peito de frango, tomate, salsa, cúrcuma, alho poró, cebola, alho, noz moscada, carne de galinha, aromatizantes, realçadores de sabor glutamato de sódio e inosinato de sódio e antiumectante dióxido de silício. Segundo o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, é obrigatória a rotulagem nutricional (BRASIL, 2003), e nela deve conter todos os ingredientes que compõe o produto, esse regulamento foi alterado no ano de 2005, passando ser obrigatório desde então, além de todos os componentes, sendo eles alimentares ou não, tornando obrigatória também a presença do conteúdo de proteínas, vitaminas e sais minerais, baseados na IDR (BRASIL, 2005).

O Código de Defesa do Consumidor (CDC) – Lei nº 8.078 de 1990, é o responsável por estabelecer questões que ainda não estejam esclarecidas nas regulamentações, assim até o ano de 2002, eram considerados ingredientes apenas os componentes com a função nutricional. Na RDC nº 259 de 2002, ficou obrigatório a declaração de aditivos alimentares, sendo qualquer ingrediente adicionado intencionalmente para modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais. Alimentos desidratados também ganharam destaque nessa regulamentação, a qual decreta que: “alimentos desidratados, concentrados ou evaporados devem ter seus ingredientes enumerados na ordem decrescente de sua proporção em peso do alimento reconstituído, obrigatoriamente acompanhada da expressão: ingredientes do produto preparado segundo as indicações do rótulo” (BRASIL, 2002).

Nesse contexto com base nas informações fornecidas pelo fabricante aos consumidores e as regulamentações vigentes no Brasil para essa classe de produto, é possível afirmar que os compostos de alto teor de carboidratos como amido, batata e farinha de trigo, são responsáveis pela maior parcela da composição do produto, para a parcela de constituintes proteicos dentre os ingredientes fornecidos aparecem apenas peito de frango e carne de galinha, os quais representam 10,7% da composição total, esse valor não é considerado baixo em formulações que não visam o enriquecimento, entretanto, as comparações realizadas entre as duas formulações levando em consideração apenas a composição (Tabela 26), é notável o teor de proteínas presentes na pasta de vegetais enriquecida, que corresponde a quase 20% da formulação, e o responsável por este teor elevado é quase que exclusivamente o soro de queijo, considerando a falta desse nutriente na maioria dos vegetais.

Nas formulações alimentícias destinada a dieta humana é desejável que seja rica em proteínas e em carboidratos complexos, a fim de garantir o aporte nutricional e funcional. Sabe-se também que o crescimento e desenvolvimento está diretamente ligado a dieta, e o aparecimento de doenças não transmissíveis evoluiu junto com as práticas de agricultura, fato que tornou a população mundial mais sedentária e propensas a doenças não transmissíveis (ANDREWS; JOHNSON, 2019). Por isso, existe a necessidade da adequação das indústrias de alimentos em fornecer alimentos seguros, saudáveis e de preferência de baixo custo, reformulando o conceito de qualidade, que atualmente é atribuído apenas as características do produto. Desconsiderando fatores como o impacto ambiental, que o processo operacional e as fontes das matérias-primas geram ao meio ambiente. A Figura 44 mostra o diagrama da relação entre os parâmetros escolhidos com a qualidade do produto.

Figura 45 – Diagrama da determinação da qualidade de um produto processado.

O diagrama mostra a representação gráfica das relações que ocorrem entre os parâmetros escolhidos para determinar a qualidade do produto, nessas relações onde ocorre a intersecção de apenas dois parâmetros, o produto obtido pode apresentar qualidade ou não. Geralmente, produtos desidratados obtidos por técnicas de secagem mais avançadas tendem a ter alto valor de custo, não sendo adquiridos por algumas parcelas significativas da população. Shirkole et al. (2021) avaliou a degradação da qualidade da páprica (*Capsicum annuum* L.), durante o aquecimento combinado de micro-ondas e infravermelho, e os parâmetros escolhidos foram apenas a deterioração de pigmentos, pungência e a inativação da enzima peroxidase. A utilização apenas de parâmetros físico-químicos, é feita quando não ocorre a comparação com outros métodos de secagem. Tabela 26 apresenta os valores obtidos para os parâmetros nutricionais, funcionais e sensoriais.

Tabela 26 – Parâmetros nutricionais, funcionais e sensoriais dos produtos desidratados.

Exp.	Digest. (% p/p)	Fenóis (mg _{EAG} .g ⁻¹)	AA (%inib.)	Clorofilas (mg kg ⁻¹)	ΔE
BC	93,0±0,1 ^b	5,35±0,05 ^b	74,0±0,3 ^b	178,2±0,9 ^a	13,76±1,68 ^a
T	92,4±0,7 ^{b,c}	3,92±0,03 ^d	71,4±0,9 ^c	159,0±0,5 ^b	19,73±0,62 ^b
V	91,9±0,2 ^c	4,76±0,01 ^c	67,5±0,5 ^d	94,2±1,1 ^d	18,11±2,77 ^b
C	45,8±0,4 ^d	1,12±0,02 ^e	52,9±4,0 ^e	10,5±0,6 ^e	65,64±1,57 ^c
L	94,9±0,8 ^a	5,78±0,06 ^a	75,1±0,1 ^a	138,8±1,6 ^c	19,06±2,45 ^b

*Valores médios ± desvio padrão (triplicata). Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Digest: digestibilidade; Fenóis: compostos fenólicos totais; AA: atividade antioxidante. ΔE : diferença de cor. Legenda: BC (Bomba de calor); T (Tradicional com condições controladas); V (Vácuo); C (Comercial) e L (Liofilizada).

Como é possível observar a Tabela 26, a digestibilidade proteica *in vitro* dos produtos foram acima de 90% (m m^{-1}) mostrando a elevada capacidade nutricional da formulação, apresentando apenas uma pequena variação significativa ($p < 0,05$) entre os métodos de secagem escolhidos. Entretanto, a sopa comercial desidratada considerada como padrão, mostrou-se nutricionalmente inferior a formulação, com uma redução de digestibilidade de aproximadamente 50% (m m^{-1}), ou seja, a parcela proteica não se encontra completamente biodisponível. Batista et al. (2020), estudando a digestibilidade proteica *in vivo* das algas e microalgas na dieta de robalo (*Dicentrarchus labrax*), afirmaram que a digestibilidade das proteínas é significativamente afetada pelo processo tecnológico empregado na obtenção da ração. Os resultados mostraram claramente que é possível aumentar a acessibilidade dos nutrientes e a digestibilidade das algas pelos peixes, selecionando o método mais adequado de processamento, além disso, os processos tecnológicos físico-mecânicos são facilmente passados de escala laboratorial para o nível industrial.

As propriedades funcionais estudadas foram os compostos fenólicos, atividade antioxidante, teor de clorofilas, os fenóis e os antioxidantes, que estão amplamente distribuídos na natureza, sendo amplamente encontrado nas estruturas vegetais como folhas, caules, raízes, rizomas e frutos. Assim, todo e qualquer alimento ou formulação que apresente em sua composição uma quantidade considerável de vegetais devem conter essas substâncias quando processados de forma controlada e rigorosa. Para a manutenção desses grupos devem ser tomados alguns cuidados durante o processamento, pois são sensíveis à temperaturas moderadas e elevadas, e podem sofrer degradação pela presença de luz e oxigênio, além das degradações enzimáticas.

A capacidade antioxidante apresentou valores satisfatórios para a pasta de vegetais enriquecida de soro queijo, superiores a 67% (m m^{-1}) de inibição do radical livre DPPH, para todos os métodos de secagem empregados, o produto comercial foi capaz de inibir o radical livre apenas 52,9% (m m^{-1}). Esse fato pode ser atribuído ao excesso de ingredientes presente na sopa comercial, que não possuem capacidade antioxidante, como amido, farinha de trigo, sal, açúcar, realçadores de sabor e antiumectante. Nesse produto, a maioria dos constituintes são de caráter tecnológico, proporcionando pouca capacidade antioxidante.

Os compostos fenólicos, normalmente, são muito sensíveis aos tipos de processamentos térmicos existentes. O teor de fenóis nos produtos na secagem com bomba de calor e liofilizados foram relativamente próximos (Tabela 26), mostrando a qualidade do produto obtido por bomba de calor. Pois, a secagem por liofilização é considerada uma secagem tecnológica padrão devido aos baixos danos estruturais que causa nos materiais. Alguns

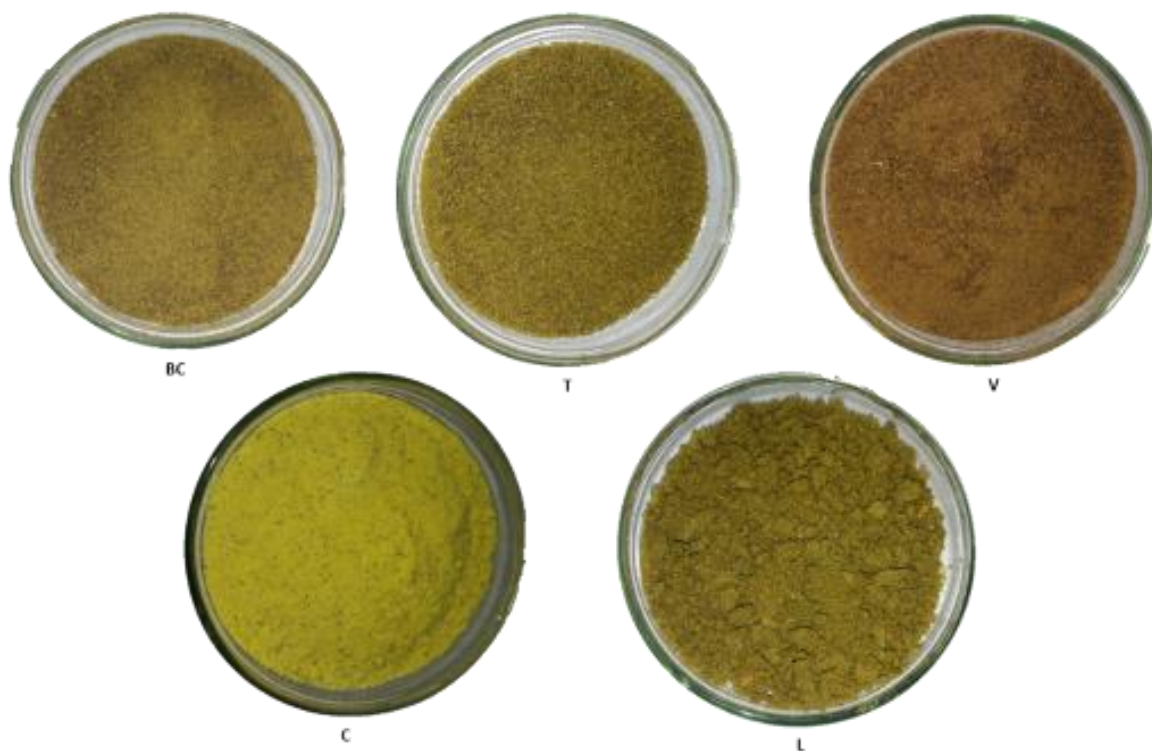
estudiosos afirmam que durante essa operação ocorre apenas a perda de água e alguns compostos voláteis, que são compostos com massa molar inferior a 300 Da e são facilmente vaporizados à temperatura ambiente (KESER et al., 2020).

Tran et al. (2020) estudaram o efeito do método de secagem no café robusta (*Coffea canephora*) nos fitocompostos e analisaram os compostos fenólicos e atividade antioxidante, os experimentos de secagem foram realizados por secador de ar quente (70, 90 e 110°C), secador a vácuo (70, 90 e 110°C, a 3,75 mmHg) e secagem à baixa temperatura e pressão (LTP) com condições fixas de 40°C com pressão de 0,001 a 2,5 mmHg. Assim, concluíram que diferentes condições de secagem influenciaram as propriedades físicas, fenólicas e antioxidantes da polpa de café. Sendo que, na secagem a vácuo a 90 e 100°C obteve valores maiores de compostos fenólicos e capacidade antioxidante, em um tempo de secagem de 6h30 min e 4h05min, respectivamente; dessa forma, considerando que operações mais demoradas são mais dispendiosas, os autores recomendaram a secagem a vácuo em 110°C por 4h05 min como a condição mais favorável para secagem de café robusta, a fim de preservar ou reduzir as perdas desses fitocompostos. Assim foi possível mostrar a importância da avaliação dos conjuntos de parâmetros na tomada de decisão do melhor produto.

Com relação a diferença de cor (ΔE) entre as amostras, esse parâmetro fornece um índice de variação da cor nas amostras antes e depois da secagem, podendo ser útil na avaliação do impacto da temperatura no atributo sensorial de cor. Como a amostra comercial foi adquirida desidratada sua variação de cor foi realizada com relação a sua amostra depois da reconstituição. A variação de cor obtida para amostra comercial foi de aproximadamente 65, isso pode ter ocorrido devido a sopa possuir um alto teor de amido. Os grânulos desse carboidrato na presença de água, em uma dada temperatura, apresentam forte tendência a coloração transparente, por causa do intumescimento dos grânulos após a reconstituição, conforme o fabricante, fazendo com que a variação de cor seja significativa.

A diferença de cor é evidente entre os produtos secos, como mostra a Figura 46, sendo que as amostras seca com bomba de calor foi que menos sofreu alteração significativa com relação as demais. As amostras secas de forma tradicional, a vácuo e por liofilização foram significativamente iguais ($p>0,05$), entretanto, visualmente é possível observar diferença entre elas, pois a amostra seca a vácuo apresentou uma leve tonalidade de tostado, que pode ter ocorrido devido ao longo tempo de operação, que pode ter favorecido reações de escurecimento enzimático ou não. A amostra comercial difere visualmente com relação as demais, em virtude de sua composição, a qual pode ter compostos não nutricionais possuidores de coloração, já que não é declarado pelo fabricante a adição de corantes artificiais.

Figura 46 – Produtos desidratados por diferentes métodos após a etapa de moagem.



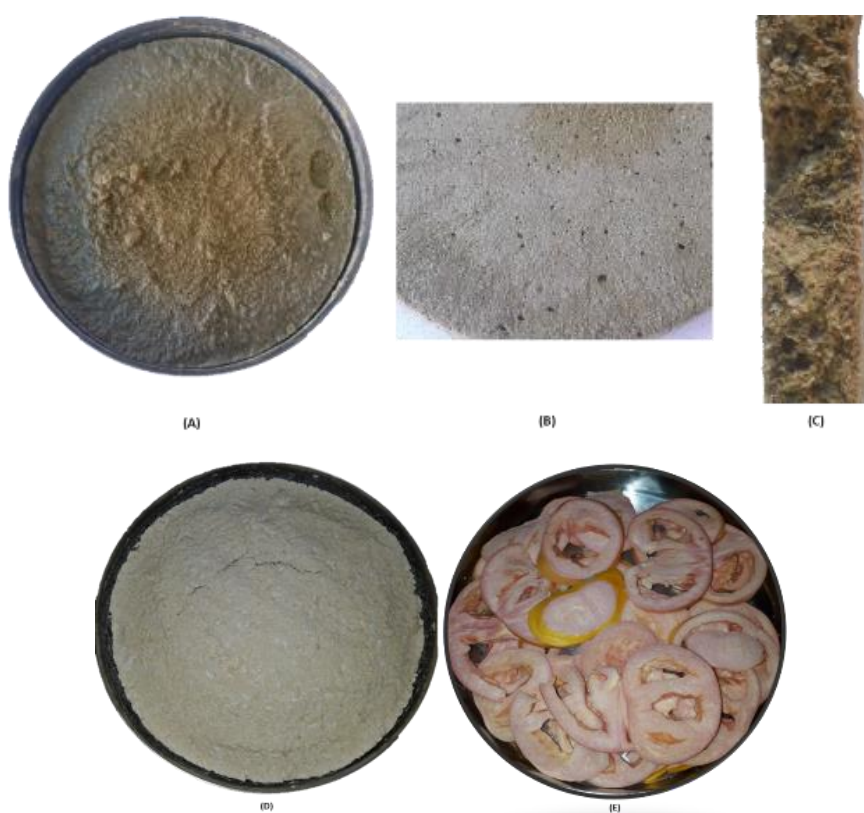
Legenda: BC (Bomba de calor); T (Tradicional com condições controladas); V (Vácuo); C (Comercial) e L (Liofilizada).

Ao comparar a amostra seca com bomba de calor com a liofilizada é possível observar diferença significativa de cor ($p < 0,05$), mesmo sendo a liofilização amplamente conhecida por pouco dano estrutural. No entanto, essa afirmação não é verdadeira quando se trata de pigmento, pois, houve alteração significativa não só na variação de cor, mas também no teor de clorofilas, sendo esse um marcador de qualidade amplamente utilizados em produtos vegetais de coloração verde. Durante o processo de liofilização ocorrem operações distintas, o congelamento e a sublimação à pressão reduzida, na etapa prévia de congelamento, para que ocorra o fenômeno de liofilização. Nesta etapa ocorre a formação de cristais de água, os quais são posteriormente sublimados, quando esses cristais são formados eles podem danificar os tecidos celulares dos materiais, fazendo com que líquidos intracelulares sejam perdidos e virem cristais de gelo junto com a água, assim, na etapa de sublimação esses compostos são transferidos na forma de vapor.

A Figura 46 mostra os danos causados pelo processo de liofilização nos tecidos vegetais. Esses danos são proporcionais a forma que se encontra o material, assim os materiais secos na forma de pasta tendem a sofrerem um menor dano pois já estão com suas estruturas

parcialmente rompidas. No entanto, na Figura 47 (E), a qual o tomate foi seco em fatias de 3 mm, observa-se a perda de tonalidade tanto da polpa quanto da casca. Essa mudança ocorre pelo congelamento da água presente nos poros, juntamente com os danos causados pelos cristais de gelo, além disso, as fatias de tomate liofilizadas apresentaram um aspecto esponjoso, causado pelo esvaziamento dos poros, tornando essa estrutura friável.

Figura 47 – Produtos liofilizados: (A) pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo, (B) pellet da pasta de vegetais; (C) corte transversal do pellet da pasta; (D) alho e (E) tomate.



Na Figura 47 (B) e (C) é possível observar os sítios vazios, e a água presente nesses sítios é composta exclusivamente de água não-ligada e componentes hidrossolúveis e/ou de fácil extração. Como se trata de um produto pastoso, durante o longo tempo de operação as partículas tendem a sedimentar no fundo da bandeja maciça, facilitando o congelamento da água, reduzindo os danos, fazendo com que a estrutura não apresente o aspecto esponjoso tão evidente. A Figura 47 (D) mostra a pasta de alho liofilizada, a qual não apresentou perdas de pigmentos, como o alho é um bulbo pobre em pigmentos de resplandecência, a liofilização é indicada para esse tipo de material, no qual ocorreu apenas uma leve redução dos compostos voláteis junto com a água, mantendo o produto praticamente inalterado.

A Tabela 27 apresenta o tempo de operação e umidade final dos produtos desidratados por diferentes métodos.

Tabela 27 – Tempo de operação e umidade final dos produtos desidratados por diferentes métodos.

Exp.	Tempo de operação (h)	Umidade final (% b.u.)
BC	4,50±0,17 ^c	6,7±0,1 ^c
T	4,50±0,12 ^c	9,9±0,1 ^a
V	10,0±0,17 ^b	10,2 ±0,2 ^a
C	-	8,1±0,4 ^b
L	96,0 ^a	3,2±0,2 ^d

Valores médios ± desvio padrão (triplicata). Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Legenda: BC (Bomba de calor); T (Tradicional com condições controladas); V (Vácuo); C (Comercial) e L (Liofilizada).

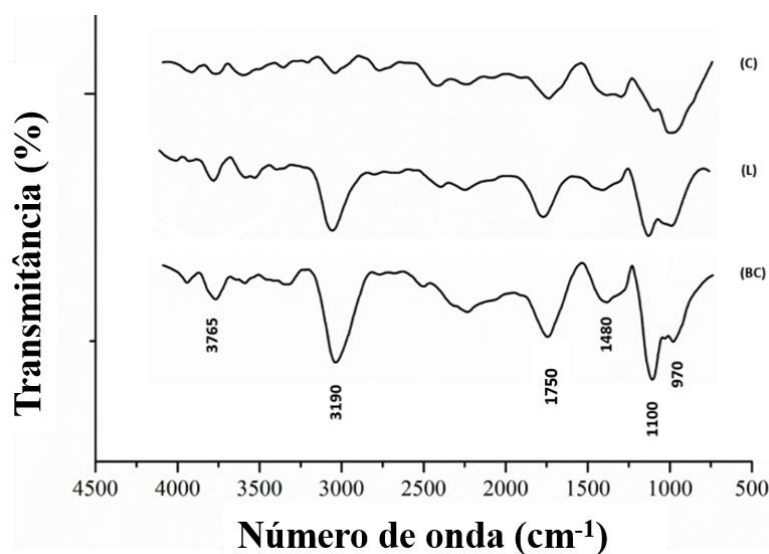
O tempo de operação é um dos parâmetros mais importantes na escolha do método de secagem, pois a ele é atribuído os danos por excesso de exposição ao ar de secagem e os custos operacionais. Segundo Bhatta, Janezic e Ratti (2020), apesar da secagem por liofilização apresentar inúmeras vantagens ligadas a qualidade do produto, é uma operação muito dispendiosa, pois requer de quatro a dez vezes mais energia do que a secagem normal com ar quente. A liofilização sempre foi reconhecida como o processo mais caro para a fabricação de um produto desidratado. Dessa forma, mesmo que o produto apresente um teor de umidade de aproximadamente 3%, para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo, esse método não é recomendado para um produto proveniente de rejeitos, ficando recomendado esse método para produtos de alto valor agregado, como fitocompostos que necessitam de encapsulação, vegetais ricos em óleos insaturados, produtos de reações microbiológicas e fármacos.

Lewicki (2006) em seus estudos apontou vários fatores que causam influência adversa da secagem na qualidade dos alimentos. Assim, quando o processo é corretamente conduzido pela indústria de alimentos traz algumas vantagens, como redução dos custos de embalagens, redução de volume e peso e vantagens ambientais. Além disso, a secagem usada corretamente pode resultar em propriedades únicas não alcançáveis por outros procedimentos.

5.2.4.1 Propriedades químicas, morfológicas, estruturais e térmicas dos produtos desidratados por diferentes métodos.

As propriedades químicas, morfológicas, estruturais e térmicas de produtos alimentícios desidratados, fornecem possibilidade de avaliar de forma qualitativa o produto obtido, principalmente em formulações com diversos constituintes. Uma forma confiável para definir o melhor método de secagem, segundo Qiu et al., (2020), é conhecer a variação da estrutura proteica de amostras. A Figura 48 apresenta os grupamentos funcionais presentes nas amostras secas em bomba de calor, liofilizada e comercial, possibilitando identificações como do grupamento amida I que tem sua banda de vibração no comprimento de onda de 1700-1600 cm^{-1} e seus picos espectrais específicos estão localizados em 1610-1640 cm^{-1} , 1640-1644 cm^{-1} , 1645-1659 cm^{-1} , 1660-1700 cm^{-1} e são atribuídos à estrutura conformacional β -folha, estrutura espiralada aleatória ou estruturas irregulares, α -hélice e β -voltas, respectivamente. A análise desse espectro confirma o esquema proposto na Figura 28, de uma desnaturação favorável nas proteínas terciárias do soro que queijo, fazendo que essa desnaturação parcial se transforme em aglomerados proteicos de estrutura secundária.

Figura 48 – Espectroscopia de FTIR dos extratos metanólicos dos produtos desidratados: (BC) Bomba de calor; (L) Liofilizado e (C) Comercial.



Os espectros do produto seco por bomba de calor e liofilização mostram um pico intenso na região de 1750 cm^{-1} que se inicia em aproximadamente em 1600 cm^{-1} ,

compreendendo a região das estruturas das proteínas secundárias. Tal banda foi menos evidente no produto comercial, o qual possui 10 % (m m^{-1}) de proteínas, segundo o fabricante de origem, e nesse produto o pico se iniciou próximo de 1700 cm^{-1} não compreendendo todas as estruturas secundárias, e concentrou-se na região de 1000 cm^{-1} . Silva et al. (2006) estudaram amidos modificados comerciais, e notaram também que esses produtos se concentraram na região de 1200 a 400 cm^{-1} , entretanto, sabe-se que os carboidratos vibram na região de 1200 a 950 cm^{-1} , sendo os picos encontrados abaixo de 950 cm^{-1} atribuídos a compostos de degradação.

As Figuras 49 e 50 mostram as microscopias eletrônicas de varredura dos produtos desidratados por diferentes métodos com aumento de ($\times 100$) e ($\times 250$), respectivamente.

Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura ($\times 100$) dos produtos desidratados por diferentes métodos: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Vácuo; (D) Comercial e (E) Liofilizado.

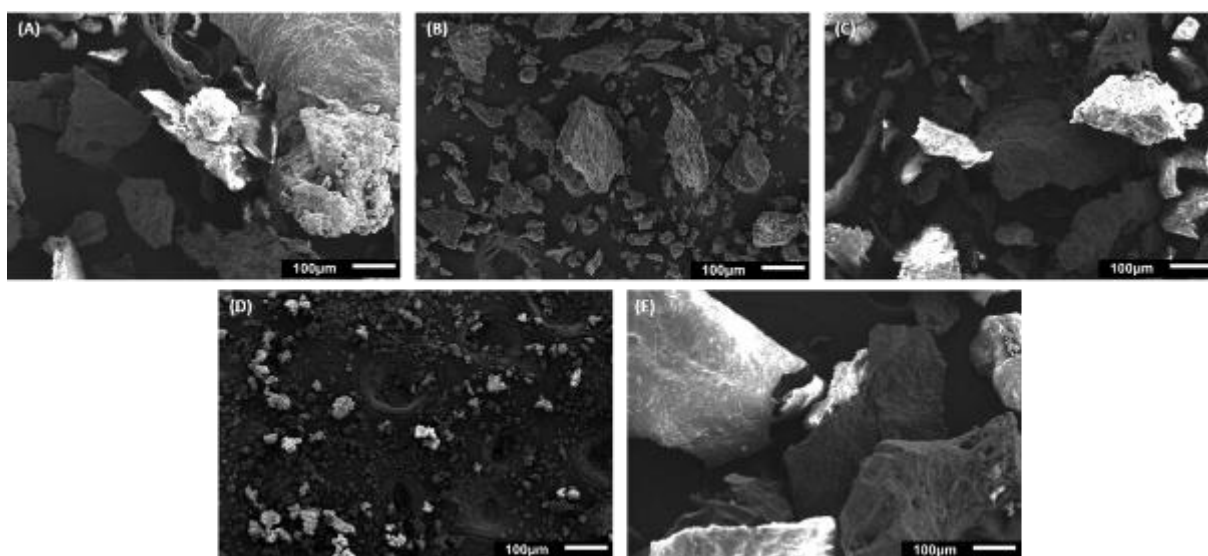
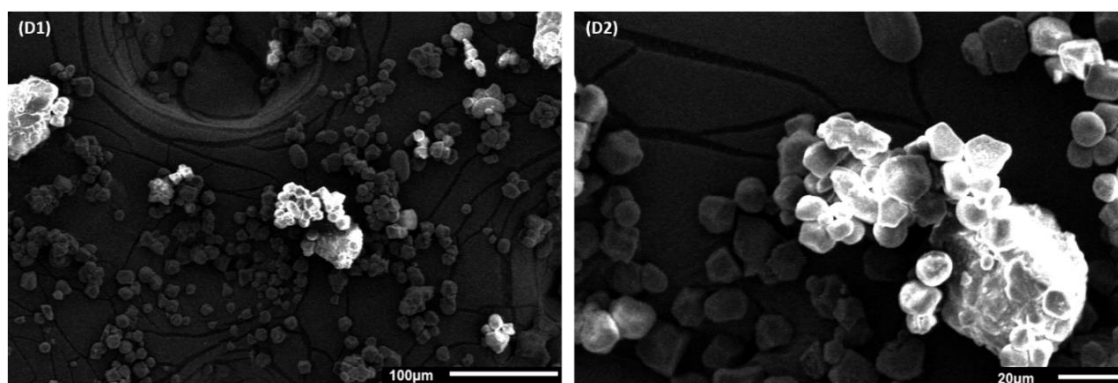


Figura 50 – Microscopia eletrônica de varredura da sopa comercial desidratada D1 ($\times 250$) e D2 ($\times 1000$).



Nas microscopias da pasta de vegetais enriquecida seca por diferentes métodos, Figura 48 (A), (B), (C) e (E), torna-se evidente a influência do método de secagem no tamanho das partículas e na formação de aglomerados, como se trata do mesmo produto. Essas modificações estão relacionadas os mecanismos de transferências de calor e massa responsáveis pelo fenômeno de secagem, pois a forma como o calor se transfere no material e a forma como o vapor sai em conjunto com o meio o qual estão inseridos, podem causar modificações estruturais irreversíveis nas partículas.

Dentre os métodos utilizados, o processo de liofilização é o que mais se difere dos demais devido a seus requerimentos operacionais. Podendo ser dividida em 4 operações unitárias distintas, sendo elas: congelamento, vácuo, sublimação e condensação (RATTI, 2001), três estágios fundamentais envolvem o processo de liofilização: congelamento, secagem primária e secagem secundária. Normalmente, a etapa de congelamento é longa, e a redução da temperatura acontece de forma lenta. Na primeira secagem, a água congelada é removida rapidamente por sublimação, formando poros no interior do produto; na segunda secagem, há a remoção da umidade sublimada do produto. Koroishi, (2005) atribui a esse conjunto de operações o aparecimento de uma textura áspera na superfície da partícula seca, esse comportamento pode ser observado na Figura 49 (E).

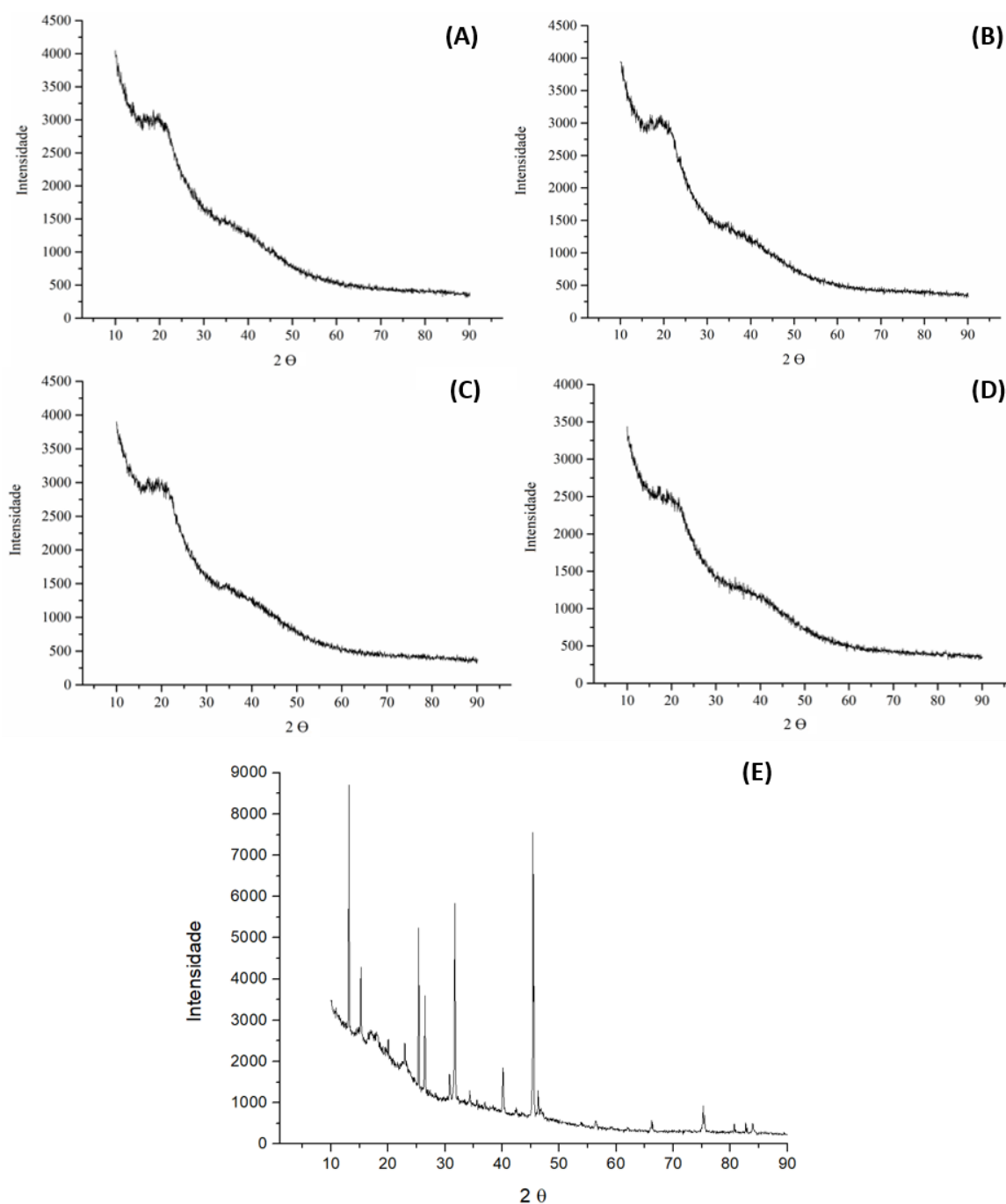
Outro aspecto importante na operação de secagem que pode ser comprovado por microscopia é o encolhimento, diretamente ligado as condições de secagem. Sabe-se que processos de secagem em baixas temperaturas tendem a fornecer partículas maiores, como é possível observar na Figura 49 (E), (A), (C) e (B) em ordem decrescente de tamanho, pois quando a umidade é removida à altas temperaturas ocorre a liberação da água presente nos poros tão rápida que causa o fechamento ou redução do tamanho do poro de sorção de água, resultando em estruturas mais rígidas facilmente quebradas, esse é o provável fenômeno que ocorreu na secagem tradicional, que forneceu partículas menores.

Geralmente, partículas com superfícies lisas com formato esférico se relacionam-se com excelentes propriedades de fluxo e são favoráveis na indústria de alimentos (KOROISHI, 2005). No geral, diferentes técnicas de secagem resultaram em diferentes texturas de superfície e formatos. Ao comparar o pó obtido por bomba de calor com o liofilizado são fisicamente semelhantes, diferindo-se apenas no tamanho das partículas. Isso evidencia a capacidade da secagem de bomba de calor fornecer produtos similares aos liofilizados, sendo esse fator muito importante na escolha do método de secagem.

Com relação ao produto comercial a Figura 50 mostra a predominância de partículas muito semelhantes aos grânulos de amido encontrados por Vieira, (2020). Os grânulos possuem

o formato exposto na Figura (D) antes do processo de gelatinização tendendo a ser partículas de superfície lisa e formato esférico, após ser submetidos ao processamento podem apresentar alterações na morfologia dos grânulos, como o aparecimento de danos (poros, canais, fissuras) na sua superfície e redução da massa molar. A Figura 51 apresenta os difratogramas obtidos para os produtos desidratados por diferentes métodos.

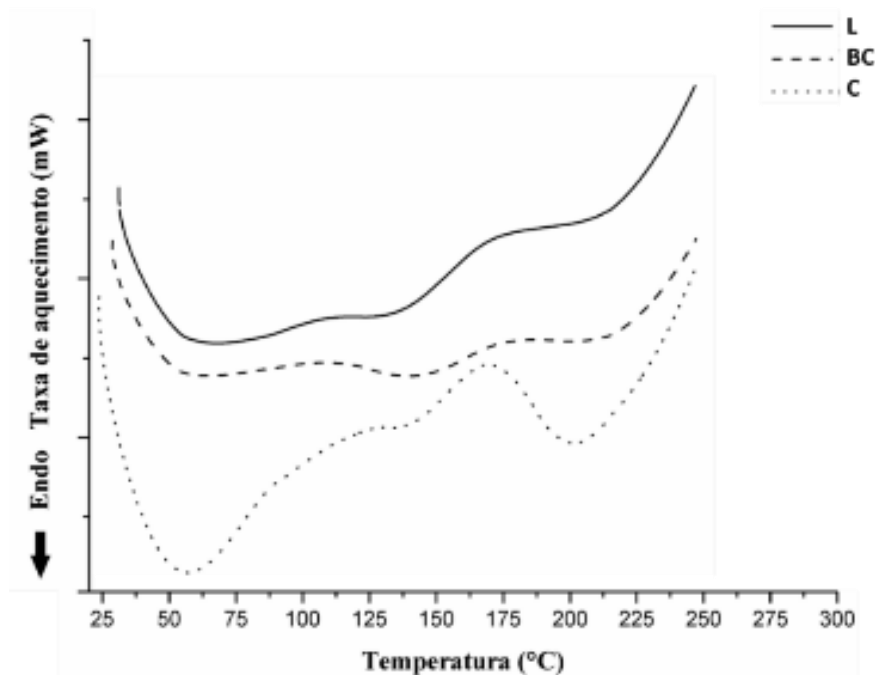
Figura 51 – Difração de raios-X dos produtos desidratados: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Vácuo; (D) Liofilizado e (E) Comercial.



O DRX fornece informações sobre o estado de pó cristalino ou amorfo, amostras amorfas mostram uma ampla distribuição com intervalos de frequência próximos, enquanto a amostra cristalina exhibe picos de agudos de difração. Os pós de pasta de vegetais enriquecida não apresentaram picos de difração, o que implica na amorfização dos pós secos. Ho et al. (2020) constatou que durante os processos de secagem, a evaporação da água ocorre rapidamente que não há tempo suficiente para amostra a cristalizar, e resulta em produtos secos em estado metaestável amorfo, esse comportamento foi encontrado na secagem em *spray dryer*, forno e por liofilização. O mesmo padrão de comportamento foi verificado no presente estudo, mostrando que a operação de secagem tende a reduzir os picos de cristalização.

O difratograma encontrado para o produto comercial mostra praticamente apenas os picos encontrados para o amido. Os picos mais intensos apresentaram uma intensidade de quase 9000 contagens na posição de 2θ igual 11° , 26° , 31° e 45° , posições muito próximas as encontradas por Vieira, (2020), estudando amido extraído de trigo mourisco que variou de 14 a 38° . A Figura 52 apresenta as curvas da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os produtos desidratados por diferentes métodos.

Figura 52 – Curvas da calorimetria exploratória diferencial obtidas para os produtos desidratados: Liofilizado (L); (BC) Bomba de calor e (C) Comercial.

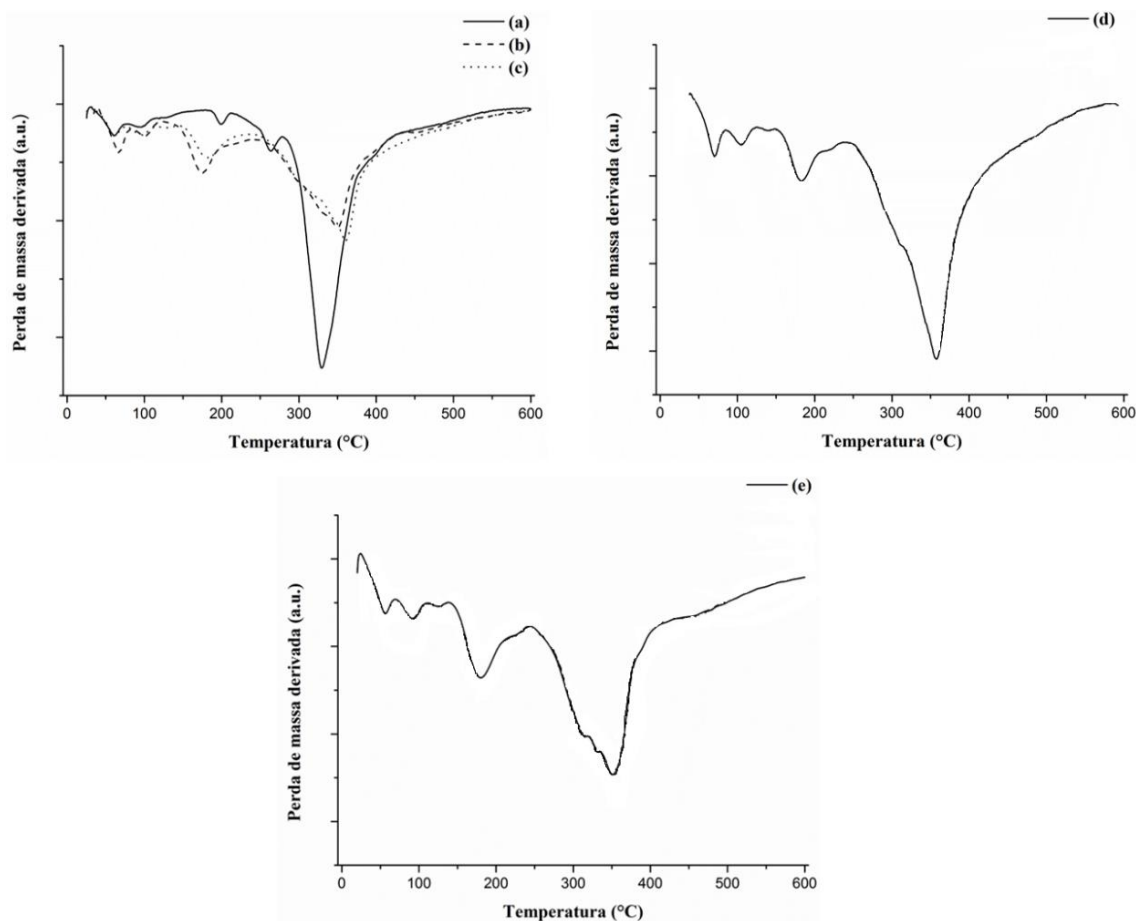


As transições de fase podem ser atribuídas as mudanças físicas, químicas e biológicas, induzidas pela perda de temperatura e umidade (DELGADO; VELÁSQUEZ;

MOLINA, 2016). O pico endotérmico encontrado corresponde a moléculas de água ainda presente nas partículas após a secagem, sendo evidenciado nos 3 produtos, porém no produto comercial esse pico foi muito acentuado com relação aos demais, podendo ser a associado ao teor considerável de água no pó de aproximadamente 8% (b.u).

Buckton et al., (1998) estudaram as mudanças na lactose amorfa e cristalina, afirmaram que essa molécula apresenta uma perda de água nas regiões de 100-130°C, e essa água não é dessorvível (ou seja, não é água adsorvida fisicamente), nem é água hidratada (perdida a 150°C). E essas regiões representam em materiais amorfos com diferentes níveis de água aprisionada, como sendo uma consequência da estrutura colapsada. Os pós secos mostraram a tendência de formar um pico endotérmico nesse intervalo de temperatura, evidenciando a presença de lactose nos pós. Picos endotérmicos em torno de 140°C evidenciam o efeito protetor dos açúcares (lactose e trealose) sob a estrutura secundária das proteínas do soro de queijo (volta- β , folha- β e α -hélice) (BUCKTON et al., 1998). A Figura 53 apresenta as curvas de DTG dos produtos desidratados por diferentes métodos.

Figura 53 – Derivada das curvas termogravimétricas dos produtos secos por diferentes métodos: (a) Comercial; (b) Tradicional; (c) Bomba de Calor; (d) Vácuo e (e) Liofilizado.



O processamento de produtos alimentícios, incluindo a secagem, pode alterar propriedades termofísicas e químicas, resultando na desintegração das paredes celulares e grânulos de amido, ocorrendo a formação de microfissuras na superfície de produtos secos, degradação térmica/oxidativa de carotenóides, destruição térmica de compostos bioativos, mudanças no conteúdo de açúcares, aminoácidos, polifenólicos totais e capacidade antioxidante (ROPELEWSKA, 2019). O termograma na Figura 52 mostra que o pó da pasta de vegetais enriquecida apresentou o mesmo comportamento termogravimétrico para as (b), (c), (d) e (e), mostrando que o método de secagem não afetou a perda de massa.

Todas as amostras apresentaram uma perda de massa de 99% (m m^{-1}) na faixa de temperatura de 25 a 400°C, o pico endotérmico máximo foi em 350°C, para os pós (b), (c), (d) e (d) e 325°C para o pó comercial (a). A primeira degradação apresentada foi observada em 100°C que, normalmente, é atribuída a evaporação das moléculas de água que ainda estavam presentes, seguida de uma degradação significativa em torno de 200°C, nessa temperatura pode ocorrer a degradação de lipídios presentes nas formulações. A taxa de decomposição mais substancial foi que variou de 300 a 350°C, que corresponde a um perfil de decomposição térmica comum de polissacarídeos (BAŞYIĞIT et al., 2020).

Esse perfil térmico representa uma despolimerização ou decomposição térmica das macromoléculas e sua volatilização subsequente. Os resultados mostraram que os pós se mantiveram praticamente termoeestáveis até 200°C. A temperatura de decomposição pode ser definida como a temperatura na qual a substância expõe a perda máxima de peso durante a despolimerização térmica (BAŞYIĞIT et al., 2020), sendo nesse estudo de 325°C para o produto comercial (a) e de 350°C para os demais produtos ((b) tradicional; (c) bomba de calor; (d) vácuo e (e) liofilizado). Para amostra comercial a intensidade do pico foi mais pronunciada, podendo ser associado com formulação do produto que tem vários ingredientes de caráter tecnológico, como aromatizantes, realçadores de sabor e antiumectante.

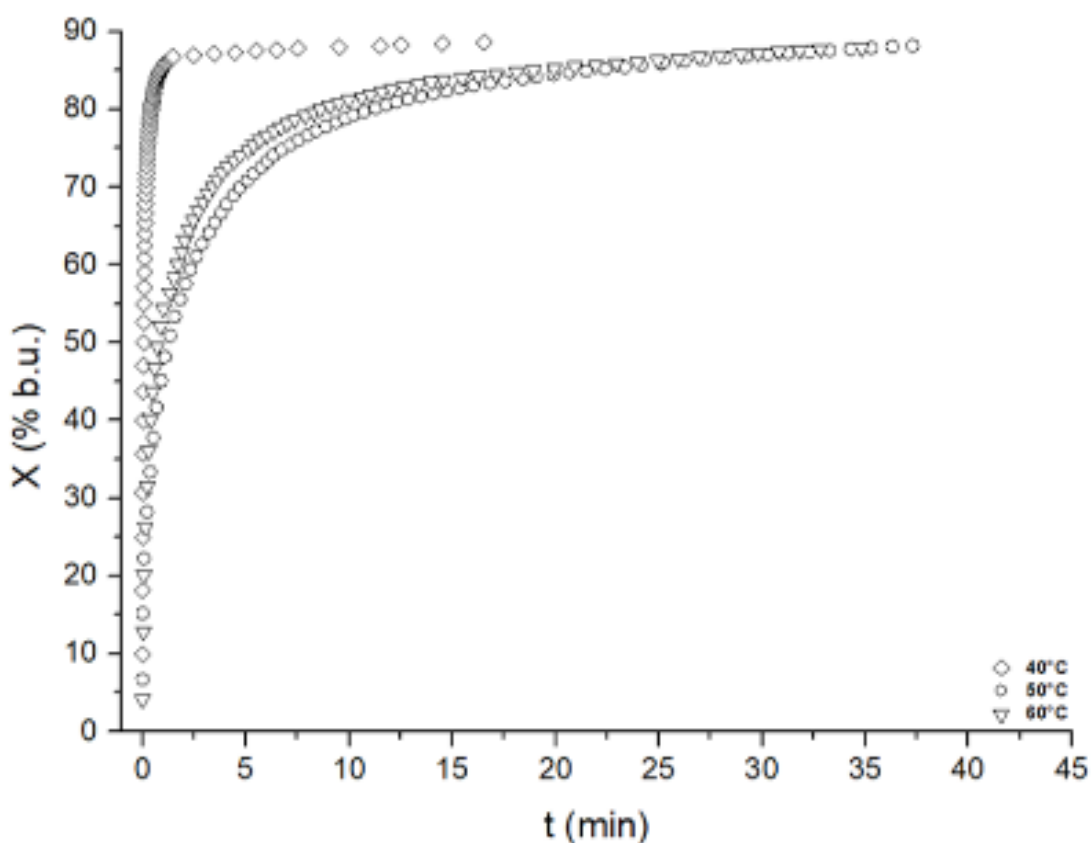
5.2.5 Efeito do método de secagem na reidratabilidade da pasta de vegetais enriquecida

O processo de secagem afeta fortemente os produtos em termos de propriedades estruturais e físico-químicas (TEPE; TEPE, 2020). O processo reidratação é realizado principalmente antes do consumo e, normalmente, ocorre na residência do consumidor, sendo este o ponto final da cadeia de distribuição dos alimentos. A reidratação é o processo de recuperação água para os produtos secos. Com base na adsorção de água durante o processo de

reidratação, a massa do produto aumenta e a taxa de reidratação diminui devido à elevação do teor de umidade do produto, chegando perto da umidade de saturação.

A capacidade de reidratação indica o nível de dano dos alimentos causado pelos processos de secagem adotados (TEPE; TEPE, 2020), afetando as propriedades de reidratação de alimentos secos. Os experimentos de reidratação foram realizados utilizando as amostras obtidas nos ensaios de secagem da pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo utilizando bomba de calor, com temperaturas do ar de 40, 50 e 60°C. As curvas que descrevem o comportamento da reidratação da pasta desidratada estão apresentadas na Figura 53. Também foram reidratados os pós obtidos por secagem tradicional, vácuo e liofilizado, e tiveram seu comportamento comparado com a secagem por bomba de calor e com o produto comercial, mostrado na Figura 54, todos experimentos foram realizados a temperatura fixada em 25°C.

Figura 54 – Curvas de reidratação da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo desidratadas com condições do ar controladas por bomba de calor.

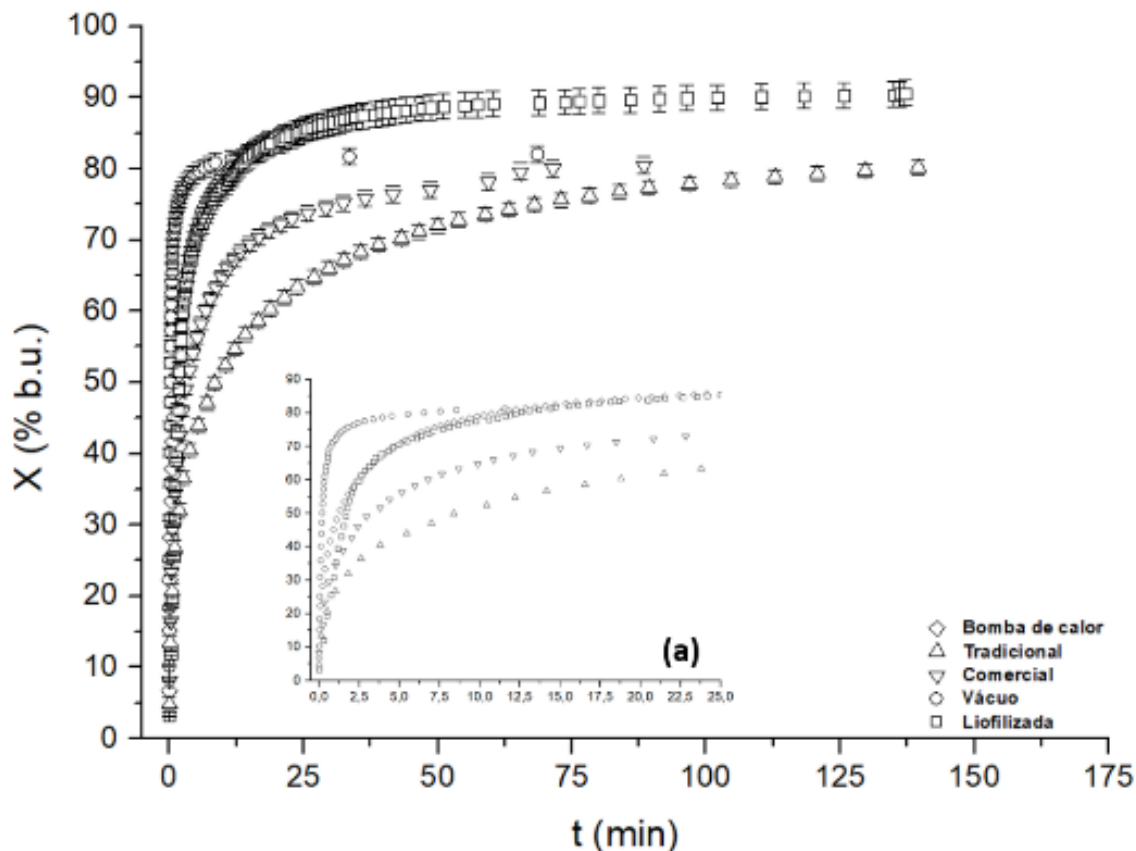


Pode ser observado na Figura 53, que em todos os experimentos, o tempo necessário para a pasta adsorver a maior quantidade de água, aproximadamente 70% (m m^{-1} b.u.) ocorreu nos primeiros 5 min de operação, mostrando a alta hidrofiliabilidade do pó com a

água, tal característica é fundamental em produtos consumidos reconstituídos como cremes, sopas e leite em pó. Em seguida, a taxa de reidratação diminuiu e o teor de umidade atingiu um nível constante. Este comportamento assintótico está relacionado com a diminuição da força motriz para a transferência de água à medida que a reidratação progride e o sistema está perto de atingir o equilíbrio.

Os valores de umidade de saturação foram de 89% (m m^{-1} , b.u.) para os 3 produtos, o que correspondeu a um percentual de reidratação de 98,8% da umidade da pasta de vegetais *in natura*. A elevada capacidade de reidratação ocorreu, provavelmente, devido a preservação dos poros presentes nas partículas, resultantes da secagem em baixa temperatura e curto tempo de secagem. A desidratação quando empregada corretamente, não causa a desintegração dos poros, fazendo com que se encham rapidamente de água durante a operação de reidratação (ROCHA et al., 2018). A Figura 54 apresenta o comportamento de reidratação para os pós secos em bomba de calor (50°C), tradicional, comercial, vácuo e liofilizado.

Figura 55 – Curvas de reidratação da pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo desidratadas por diferentes métodos de secagem; (a) início da taxa decrescente.



Os produtos secos apresentaram comportamento distintos inicialmente até atingir a saturação, como mostrado a Figura 54 (a), evidenciando que a adsorção de água nas partículas no início da operação, aproximadamente 25 min, foi responsável por adsorver 85,8% (m m^{-1} , b.u) para o pó da bomba de calor, 64,7% (m m^{-1} , b.u) tradicional, 73,7% (m m^{-1} , b.u) comercial, 81,6% (m m^{-1} , b.u) a vácuo e 85,5% (m m^{-1} , b.u) para o pó liofilizado, de capacidade de adsorção de água durante a operação.

Teoricamente, se não houver efeitos adversos sobre a estrutura do tecido, o produto adsorverá água na mesma quantidade que o seu estado inicial (HAWLADER, PERERA; TIAN, 2006). No entanto, a capacidade de reidratação será reduzida à medida que o produto ficar mais seco, possivelmente devido ao colapso da estrutura celular, que causará a desintegração dos poros. Assim, nesse estudo, os produtos secos partiram de umidades iniciais de 6,7%; 4,8%; 8,1%; 10,2% e 3,2% (m m^{-1} , b.u.), para os pós obtidos secagem por bomba de calor, tradicional, comercial, vácuo e liofilizado, respectivamente, mostrando que a capacidade de reidratação não foi influenciada pela quantidade de água inicial, mas sim pelo método de secagem, o qual é responsável pelas características dos poros nas partículas após desidratação, como consequência dos mecanismos de transferências de calor e massa em conjunto com as condições de operação de cada método.

A Tabela 28 apresenta os parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos empíricos de reidratação, onde mostra os valores de constante de reidratação (K_r) e um fator de frequência (A). Analisando esses parâmetros, foi escolhido o modelo de Henderson e Pabis para representar as curvas de reidratação. Esse modelo forneceu coeficientes de determinação e desvio médio relativo, muito similares ao ajuste de Henderson e Henderson, no entanto, sua escolha foi devido ao fato desse modelo ser análogo ao modelo difusivo, que descreve a secagem.

No entanto, os estudos de reidratação, em sua maioria, usam para descrever essa operação os modelos de Weibull e de Peleg. Tais modelos são considerados empíricos, e cada um aplica duas constantes para ajudar a descrever o comportamento, α e β que são a forma e a velocidade de Weibull, respectivamente, k_1 e k_2 que são a taxa de reidratação de Peleg e a capacidade de reidratação de Peleg, respectivamente. Neste estudo, eles não foram considerados a fim de associar a reidratação com o método de secagem adotado, já que incorretamente, muitas vezes a reidratação é definida como a operação oposta a secagem. A Figura 54 apresenta o adimensional de reidratação para o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo desidratada por diferentes métodos.

Tabela 28 – Parâmetros dos modelos empíricos de reidratação para pasta de vegetais enriquecida com soro de queijo seca por diferentes métodos.

		Constantes (s^{-1})	DMR	R^2
Lewis	Bomba de calor	$K_r=0,218\pm0,03$	24,51	78,73
	Tradicional	$K_r=0,015\pm0,01$	26,70	53,31
	Comercial	$K_r=1,85\pm0,21$	24,79	51,06
	Vácuo	$K_r=26,4\pm1,95$	14,42	83,52
	Liofilizado	$K_r=19,6\pm2,73$	29,21	76,28
Henderson e Pabis	Bomba de calor	$K_r=0,097\pm0,02$; $A=1,21\pm0,07$	24,15	81,29
	Tradicional	$K_r=0,088\pm0,03$; $A=0,62\pm0,05$	15,88	97,30
	Comercial	$K_r=10,2\pm4,56$; $A=0,59\pm0,06$	9,80	92,99
	Vácuo	$K_r=1,35\pm0,01$; $A=0,72\pm0,01$	5,85	98,23
	Liofilizado	$K_r=1,62\pm0,13$; $A=1,82\pm0,04$	13,32	95,58
Henderson e Henderson	Bomba de calor	$K_r=0,078\pm0,02$; $A=1,09\pm0,07$	24,15	81,29
	Tradicional	$K_r=0,071\pm0,03$; $A=0,56\pm0,04$	15,88	84,37
	Comercial	$K_r=8,21\pm0,01$; $A=0,53\pm0,01$	9,81	92,99
	Vácuo	$K_r=1,08\pm0,19$; $A=0,65\pm0,03$	5,85	98,25
	Liofilizado	$K_r=1,29\pm0,13$; $A=1,63\pm0,05$	13,31	95,58

Figura 56 – Adimensional de reidratação e o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo desidratada por diferentes métodos: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Comercial; (D) Vácuo e (E) Liofilizada.

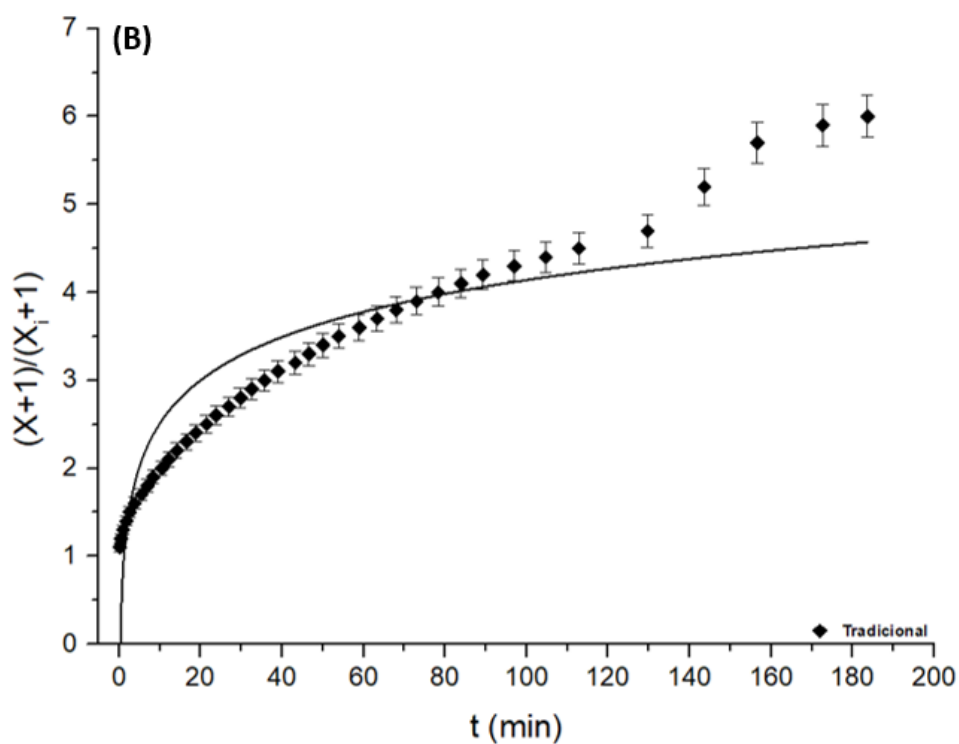
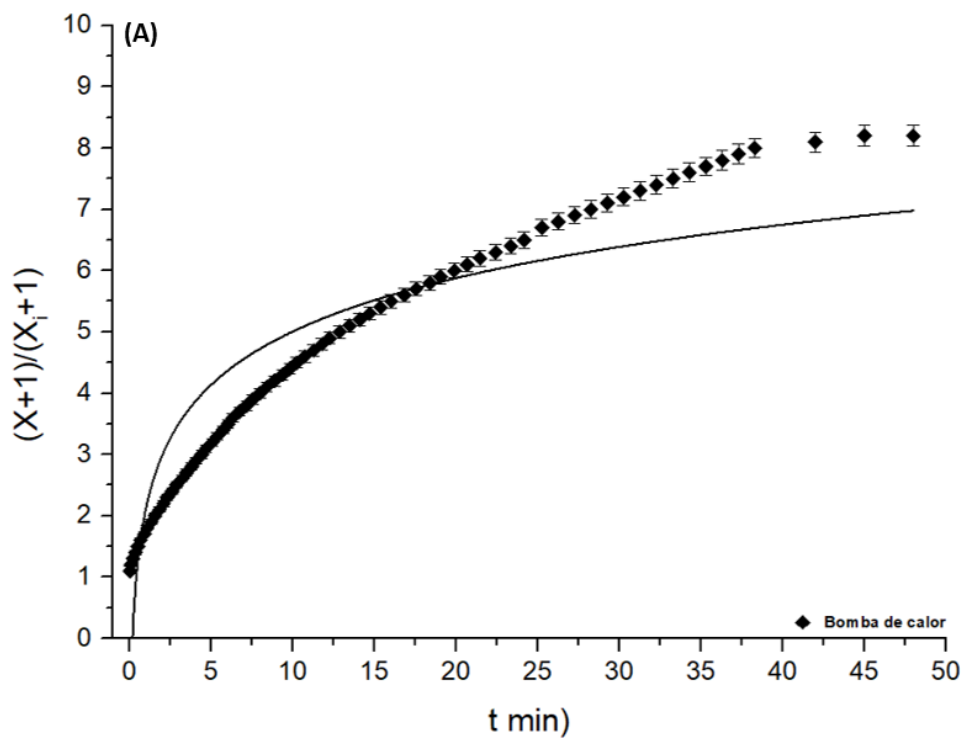


Figura 56 (Continuação) – Adimensional de reidratação e o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo desidratada por diferentes métodos: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Comercial; (D) Vácuo e (E) Liofilizada.

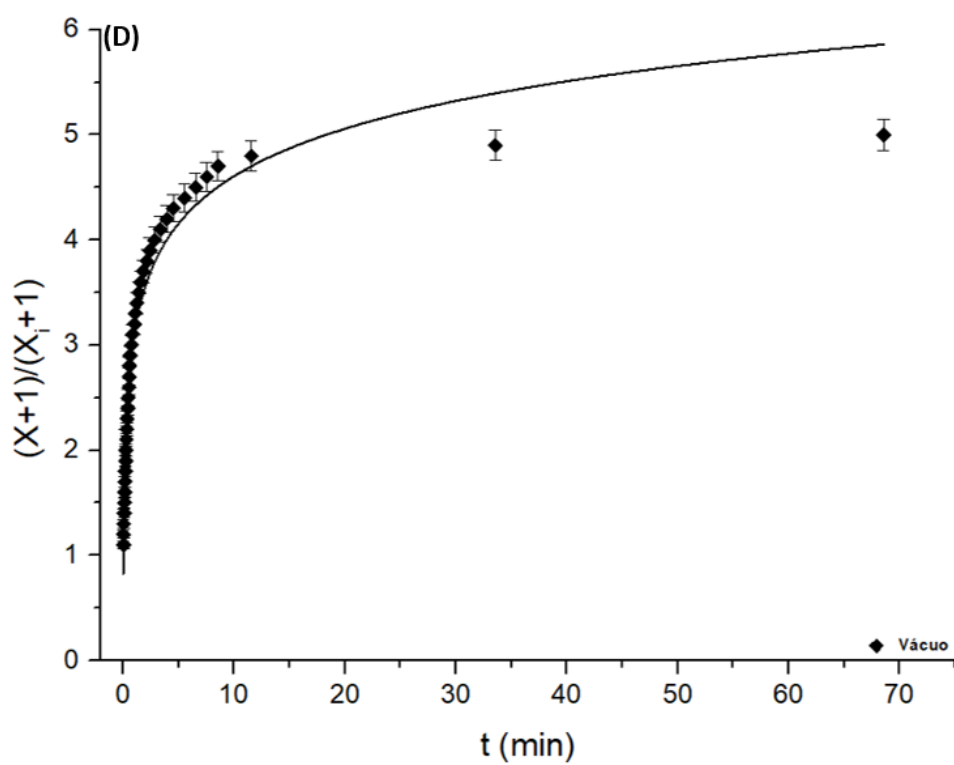
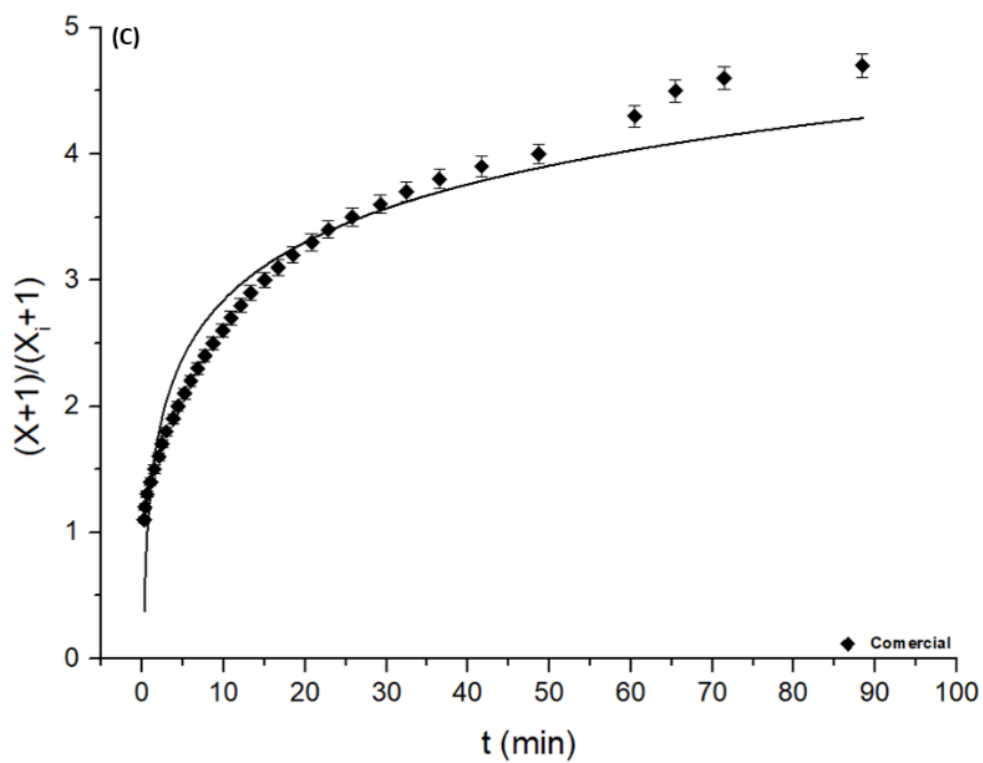
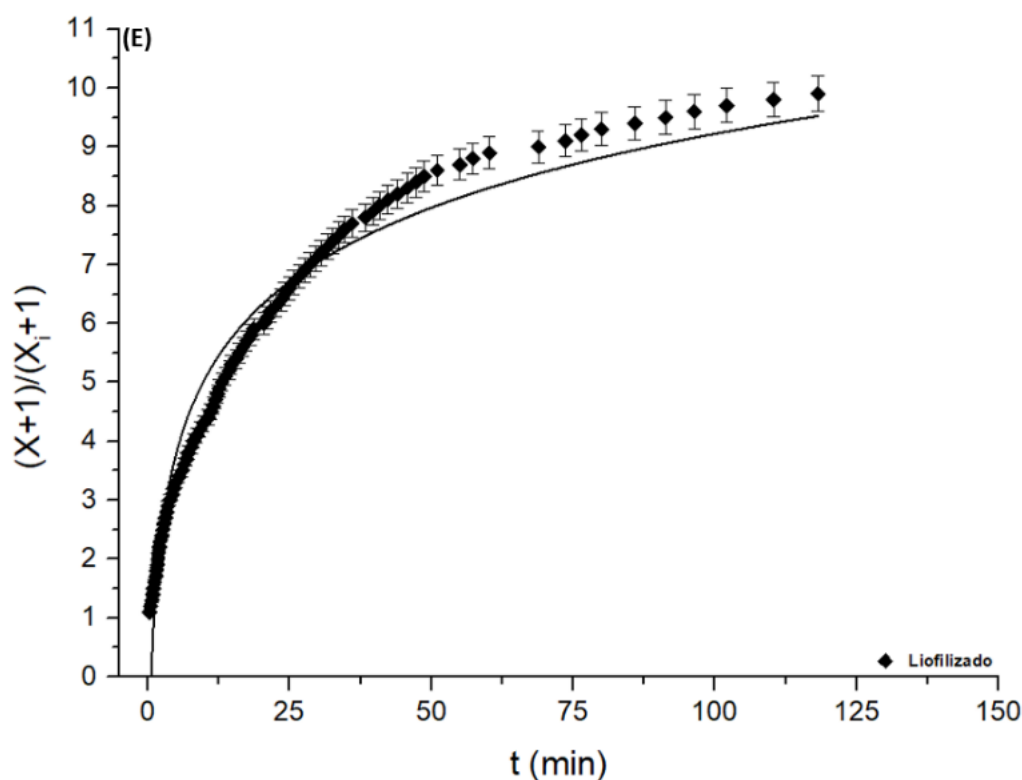


Figura 56 (Continuação) – Adimensional de reidratação e o ajuste do modelo de Henderson e Pabis para a pasta de vegetais enriquecida de soro de queijo desidratada por diferentes métodos: (A) Bomba de calor; (B) Tradicional; (C) Comercial; (D) Vácuo e (E) Liofilizada.



Comportamento similar foi descrito por Tepe e Tepe (2020) que reidrataram fatias de maçã, anteriormente secas em micro-ondas e ao ar quente, e relataram que as fatias de maçã secas em micro-ondas apresentaram espessura final maior do que fatias secas ao ar quente. Os autores associaram este fato com a expansão e estufamento do material devido à alta pressão interna causada pela secagem no micro-ondas. Portanto, durante a operação de secagem ocorre uma redução na densidade da estrutura gerando um aparecimento de lacunas, canalitos e poros, dependendo do mecanismo, consequentemente, aumentando a capacidade reidratação dos produtos secos.

Nesse estudo, o aparecimento dessas estruturas foi mais evidente no produto liofilizado, após a secagem seu produto encontra-se repleto de poros e canalitos vazios, que facilmente são ocupados por água. Dentre os pós de pasta de vegetais enriquecida secos, o liofilizado apresentou a maior constante de reidratação (K_r), que representa a rapidez com a água é adsorvida pelo material. Esses valores obtidos pelo ajuste de Henderson e Pabis foram

de $1,62 \text{ s}^{-1}$, $1,35 \text{ s}^{-1}$, $0,097 \text{ s}^{-1}$ e $0,088 \text{ s}^{-1}$, para os produtos liofilizado, vácuo, bomba de calor e tradicional, respectivamente, e para o produto comercial foi de $10,2 \text{ s}^{-1}$.

Com relação a diferença significativa na capacidade de reidratação dos pós da pasta com o produto comercial, pode estar relacionada com a operação de moagem a qual os pós de pasta foram submetidos, pois a ruptura celular permanente, pode causar deslocamento e desintegridade dos tecidos, levando a produzir uma estrutura densa, redução ou desaparecimento de capilares, diminuindo consideravelmente a capacidade de reidratação.

Horuz et al., (2017) verificaram que alimentos secos em temperaturas mais altas, a capacidade de reidratação também aumentou devido à influência da temperatura sobre a parede celular dos tecidos. O colapso do tecido e dano celular ocorrem em temperaturas mais altas, o que significa que a capacidade aumenta devido a adsorção de água nos espaços criados pelas células danificadas. Porém, nesse estudo é possível verificar que o colapso dos tecidos e danos celulares é provavelmente causado pelo método de secagem, pois esses danos estão associados aos caminhos que a água faz ao ser removida pelos fenômenos de transferências de calor e massa. A Tabela 29 apresenta os parâmetros funcionais dos produtos desidratados e reidratados.

Tabela 29 – Parâmetros funcionais dos produtos desidratados e reidratados após 120 dias.

Exp.	Fenóis* ($\text{mg}_{\text{EAG}}.\text{g}^{-1}$)	Fenóis** ($\text{mg}_{\text{EAG}}.\text{g}^{-1}$)	AA* (%inib.)	AA* (%inib.)	Clorofilas* (mg kg^{-1})	Clorofilas** (mg kg^{-1})
BC	$5,35 \pm 0,05^a$	$5,33 \pm 0,01^a$	$74,0 \pm 0,3^a$	$72,8 \pm 0,9^b$	$178,2 \pm 0,9^a$	$176,3 \pm 0,4^b$
T	$3,92 \pm 0,03^a$	$3,03 \pm 0,05^b$	$71,4 \pm 0,9^a$	$68,0 \pm 0,3^b$	$159,0 \pm 0,5^a$	$158,8 \pm 0,9^a$
V	$4,76 \pm 0,01^a$	$2,87 \pm 0,12^b$	$67,5 \pm 0,5^a$	$63,5 \pm 0,1^b$	$94,2 \pm 1,0^a$	$90,8 \pm 0,2^b$
C	$1,12 \pm 0,02^a$	$0,99 \pm 0,01^b$	$52,9 \pm 4,0^a$	$50,8 \pm 0,2^b$	$10,5 \pm 0,6^a$	$10,0 \pm 0,5^a$
L	$5,78 \pm 0,06^a$	$5,78 \pm 0,05^a$	$75,1 \pm 0,1^a$	$72,2 \pm 0,3^b$	$138,8 \pm 1,6^a$	$127,1 \pm 1,0^b$

*Valores médios $\pm$ desvio padrão (triplicata). ** Valores obtidos após a reconstituição. Letras iguais na mesma linha para o mesmo parâmetro não apresentação diferença significativa ($p > 0,05$). Legenda: BC (Bomba de calor); T (Tradicional com condições controladas); V (Vácuo); C (Comercial) e L (Liofilizada).

As proteínas do soro de queijo têm em sua estrutura configurações secundárias e terciárias, que são bastante estáveis, fazendo que tenham grande aplicação industrial. Já os vegetais possuem suas propriedades facilmente degradadas, por diversos fatores até seus

próprios complexos enzimáticos, que quando as estruturas celulares que os armazenam são rompidas, iniciam o processo degradativos reduzindo seus benefícios nutricional e funcional.

Dessa forma, o soro de queijo é capaz de causar um efeito térmico protetor em algumas propriedades dos produtos os quais são incorporados, como foi estudado por Lehn (2018), que microencapsulou óleo de carpa e óleo de chia usando soro de queijo e permeado do soro de queijo como material de parede. A Tabela 30 apresenta as propriedades funcionais dos produtos desidratados e reidratados, sendo que a operação de reidratação foi realizada após 120 dias de armazenamento, simulando as condições de exposição de venda, mantidos a temperatura ambiente em local seco e arejado, com variação de luz solar e artificial, sendo aproximadamente 12 h de fase clara e 12 h de fase escura. Os pós estavam embalagem rígida de polipropileno e polietileno, os frascos foram previamente esterilizados por dióxido de etileno. A sopa desidratada comercial foi adquirida 120 dias após sua data de fabricação.

Na Tabela 29, observa-se que mesmo a secagem sendo um processo irreversível, as propriedades funcionais de compostos fenólicos, capacidade antioxidante e teor de clorofilas, mantiveram-se praticamente estáveis na sua reconstituição (reidratação) após 120 dias, com pequenas variações, mesmo que tenham sido estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Tais compostos são sensíveis a luz e a exposição a temperaturas, no entanto, a preservação destas propriedades podem estar associadas a capacidade protetora do soro de queijo, que pode ter impedido a ação dos fatores deteriorantes, por meio da formação de uma rede protetora juntamente com os vegetais, pois, durante a obtenção os constituintes são submetidos a vigorosa homogeneização, durante essa etapa ocorre forte colisão entre as partículas, possibilitando que ocorra a ligação de substâncias anteriormente não-ligadas.

A manutenção destas propriedades por longo tempo é importante para fins logísticos, pois possibilita o alcance de produto de qualidade em regiões remotas. Os experimentos foram realizados após a reidratação a fim de constatar os teores reais que chegariam até os consumidores, pois, produtos desidratados exigem que sejam reconstituídos para poderem ser consumidos.

As propriedades estudadas são as mais sensíveis neste tipo de produto, sendo consideradas marcadores de armazenamento. Sabe-se que materiais biológicos como os que constituem os produtos estudados, quando submetidos a tensões externas podem ocorrer enfraquecimento de forças de ligação, como ligações dissulfeto, hidrofóbicas e de hidrogênio, que formam esses compostos, causando redução nas propriedades, diminuindo a qualidade do produto.

A perda de bioatividade dos produtos foi reduzida, sendo a menor parcela atribuída ao pó de pasta de vegetais enriquecida seco em bomba de calor e ao produto comercial, entretanto, a formulação obtida nesse estudo era isenta de aditivos tecnológicos, além disso, o produto comercial apresentava um prazo de validade de 360 dias, sem conter conservantes em sua formulação, levando a possibilidade dos demais aditivos terem um efeito sinérgico sobre a conservação. A Tabela 30 mostra os atributos de cor para os produtos desidratados e reidratados.

Tabela 30 – Atributos sensoriais de cor dos produtos desidratados e reidratados após 120 dias.

Exp.	Hue ^{o*}	Hue ^{o**}	ΔE^*	ΔE^{**}
BC	86,2±0,3 ^b	96,5±0,1 ^a	13,8±1,7 ^a	3,5±0,1 ^b
T	85,7±0,3 ^b	92,7±0,9 ^a	23,3±0,6 ^a	15,6±0,6 ^b
V	77,9±0,9 ^b	90,5±0,5 ^a	18,1±2,8 ^a	9,7±0,9 ^b
C	97,6±0,4 ^a	97,1±0,7 ^a	65,6±1,6	-
L	87,2±0,7 ^b	91,1±0,1 ^a	19,1±2,5 ^a	14,8±0,4 ^b

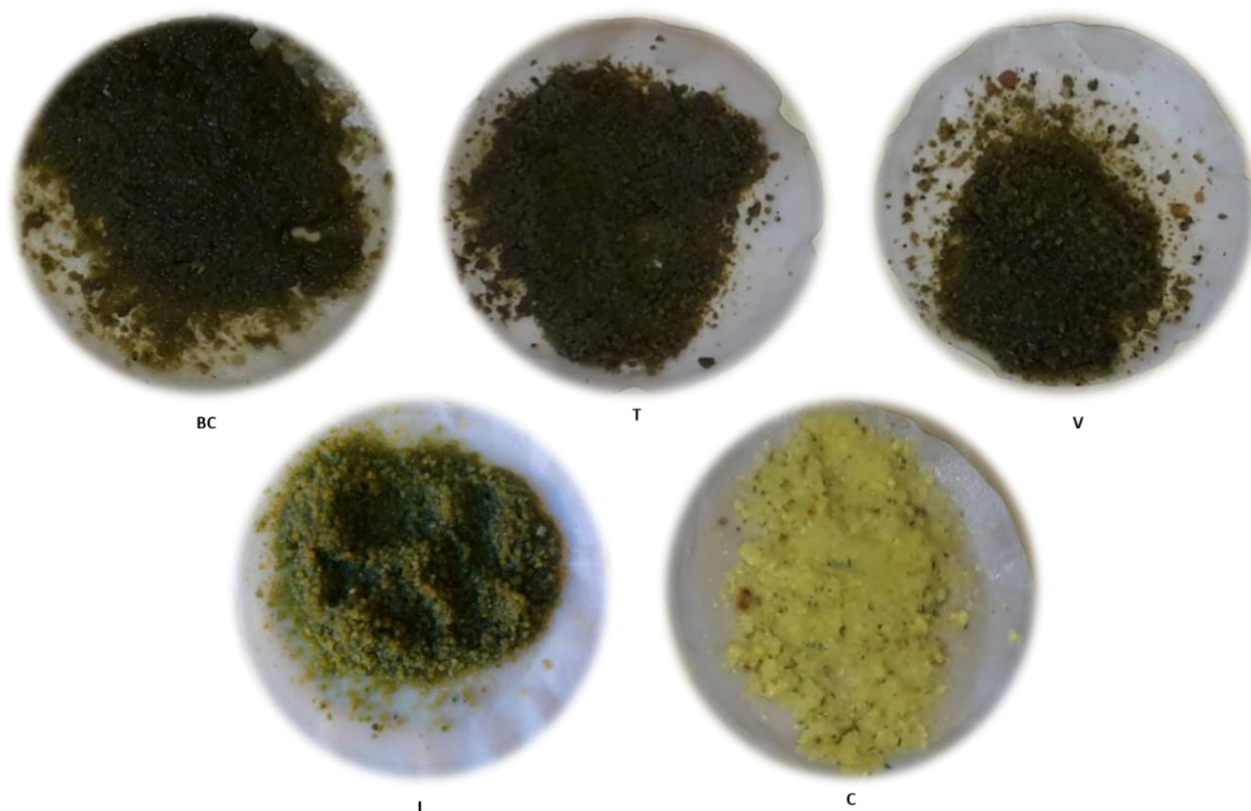
*Valores médios ± desvio padrão (triplicata). ** Valores obtidos após a reconstituição. Letras iguais na mesma linha para o mesmo parâmetro não apresentam diferença significativa ($p>0,05$). Legenda: BC (Bomba de calor); T (Tradicional com condições controladas); V (Vácuo); C (Comercial) e L (Liofilizada).

Com relação aos parâmetros de cor foram analisados o ângulo Hue e a variação de cor, tais respostas estão relacionadas a posição da amostra no diagrama tridimensional de cores possibilitando determinar precisamente sua coloração e a outra diz sobre o quanto a amostra seca variou da *in natura*. Pelos valores de ângulo Hue é possível observar que os pós secos por bomba de calor, tradicional, vácuo e liofilizado, reconstituíram parte de sua coloração aproximando-se da amostra *in natura* que foi de 97,9±0,1 e o produto comercial teve sua coloração inalterada. As colorações obtidas após a reconstituição para os produtos foram verde-amarelado para todos os produtos.

A variação de cor reduziu em todas as amostras, mostrando a tendência dos produtos em adsorver água, pois os espaços antes vazios encontram-se inundados deixando o produto semelhante ao *in natura*. No entanto, danos irreversíveis fazem com que o produto não volte a sua coloração inicial, comprovando que realmente a secagem é um processo irreversível, até mesmo a secagem por liofilização considerada ideal por muitos autores, os quais afirmam

que água que entra faz o mesmo caminho da água sai, porém, a quantidade que sai é superior à que entra, pois os caminhos deixam de existir ao longo da operação. A Figura 57 mostra os produtos reconstituídos.

Figura 57 – Produtos reconstituídos após a operação de reidratação.



Legenda: BC (Bomba de calor); T (Tradicional com condições controladas); V (Vácuo); C (Comercial) e L (Liofilizada).

A Figura 57 mostra tendência dos produtos reidratados de se aproximarem da amostra *in natura*. Ainda pode ser visualmente constatado a maior tendência do pó obtido por bomba de calor ($96,5^{\circ}$) se aproximar da *in natura* ($97,9^{\circ}$), evidenciando um menor impacto do método de secagem na reconstituição do produto seco, pois baixas taxas de remoção água tendem a preservar os tecidos biológicos.

6 CONCLUSÃO

A formulação da pasta de vegetais otimizada pela programação linear, teve sua maximização alcançada, convergindo para um teor de proteína de 20% (m m^{-1} , b.s.) obtendo o enriquecimento com soro de queijo.

A secagem da pasta conduzida em leito de jorro cone-cilíndrico, apresentou os melhores resultados na condição de temperatura do ar de 100°C e concentração de sólidos de 10% (m m^{-1}). Tendo como valores de solubilidade proteica $26,5 \pm 0,1\%$ (m m^{-1}), capacidade de retenção de água $10,8 \pm 0,1 \text{ g g}^{-1}$ digestibilidade proteica de $84,9 \pm 2,2\%$ (m m^{-1}), compostos fenólicos $7,7 \pm 0,1 \text{ mg EAG g}^{-1}_{\text{amostra}}$, atividade antioxidante de $75,7 \pm 0,2\%$ de inibição.

Com relação às propriedades químicas foram verificados grupamentos funcionais compatíveis com o material estudado como anéis aromáticos, aldeídos e álcoois, também foi estimada a temperatura de transição vítrea em cada condição de secagem a qual variou de 81 a 121°C . Os pós apresentam ainda estruturas irregulares, levemente rugosas de tamanho compreendido na faixa dos $100 \mu\text{m}$, com índices de cristalinidade de 9 a 14% mostrando a tendência dos pós a amorficidade. A reconstituição dos pós ocorreu de forma rápida, pois as partículas conseguiram recuperar mais de 70% (m m^{-1}) da umidade inicial.

A secagem com condições controladas ($0,012 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ar seco}}$) permitiu avaliar a cinética de degradação do teor de solubilidade proteica, digestibilidade proteica, compostos fenólicos, atividade antioxidante, licopeno e β -caroteno nas temperaturas de 50 , 60 , 70 e 80°C , esse método permite determinar a rapidez (k_d) com que as degradações ocorrem, podendo limitar o tempo de exposição de compostos de interesse aos efeitos térmicos, determinando um tempo ótimo de operação. Os valores da constante de degradação cinética variaram de $1,87$ a $6,96 \text{ s}^{-1}$, tornando possível a determinação dos parâmetros termodinâmicos dos produtos como energia de ativação da reação de degradação, variação da entalpia, variação da entropia e variação da energia livre de Gibbs, relacionando os parâmetros estudados ao melhor pó foi o seco a 60°C .

Na secagem com bomba de calor ($0,002 \text{ kg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}_{\text{ar seco}}$) foram estudadas as propriedades funcionais, físico-químicas, químicas, térmicas, morfológicas e estruturais, dos produtos secos a 40 , 50 , 60°C . As principais respostas funcionais foram de licopeno, β -caroteno e clorofilas, que variaram de $0,29$ a $0,34 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,63$ a $0,71 \mu\text{g mL}^{-1}$, 159 a 196 mg kg^{-1} , respectivamente. As propriedades químicas foram obtidas pela técnica de FTIR, que mostrou grupos funcionais presentes nos pós, como grupamentos amino, ligações glicosídicas e anéis piranóides. A calorimetria exploratória de varredura (DSC) mostrou picos endotérmicos nas

temperaturas de aproximadamente 70, 150 e 187°C, e a perda de massa em função do aumento da temperatura (TGA), não diferiram para as temperaturas estudadas. Com relação a microscopia eletrônica de varredura (MEV), os produtos apresentaram-se com superfícies irregulares e maiores que 100 µm.

Também foram estimadas as propriedades de sorção dos produtos, através dos parâmetros obtidos pelas curvas de isothermas de adsorção e dessorção, obtendo umidade de monocamada de 0,048 a 0,112 kg kg⁻¹_{ss}, a energia livre de Gibbs (ΔG) foi de 2430 J gmol⁻¹ para dessorção e de -500, -488 e -319 J gmol⁻¹ nos experimentos de adsorção para os produtos secos a 40, 50 e 60°C. O valor negativo de ΔG sugeriu uma espontaneidade do processo de adsorção, e não espontaneidade para dessorção. A cinética de secagem obteve o melhor ajuste no modelo de Henderson e Pabis, e apresentou valores da constante de secagem de 0,009, 0,0106 e 0,0118 min⁻¹ para 40, 50 e 60°C, sendo o produto mais promissor o que obtido na secagem da pasta enriquecida com bomba de calor a 50°C.

Para analisar o efeito dos métodos de secagem foram escolhidos a secagem com bomba de calor, secagem tradicional com condições controladas, secagem a vácuo e a liofilização. Os resultados foram comparados com um produto comercial similar ao produto obtido, podendo afirmar que o método afeta mais do que a temperatura de operação. Os produtos apresentaram valores de digestibilidade proteica *in vitro* superiores a 90% (m m⁻¹), exceto o produto comercial que ficou com 45% (m m⁻¹) devido seu teor reduzido de proteínas. Para o tempo de operação e umidade final foram encontrados valores na ordem de 4,5 h e 6,69% (b.u.), 4,5 h e 9,94% (b.u.), 10 h e 10,2% (b.u.), 96 h e 3,21% (b.u.) para os produtos secos em bomba de calor, tradicional, vácuo e liofilização, respectivamente, e para o produto comercial foi encontrado um teor de umidade de 8,1% (b.u.).

A capacidade de reidratação é parâmetro muito importante em alimentos desidratados, pois fornece o a quantidade de solvente e tempo necessário, para que o produto esteja com suas condições de consumo estabelecidas. O tempo de reidratação necessário para cada produto foi de 48, 183, 88, 68 e 125 min para os pós da secagem com bomba de calor, tradicional, comercial, vácuo e liofilizado, respectivamente. Esses produtos atingiram a capacidade de adsorver 64% (b.u.) ou mais da quantidade de água em 25 min de operação, mostrando a alta higroscopicidade dos pós. O comportamento da operação de reidratação foi descrito pelo ajuste de Henderson e Pabis, e as constantes de reidratação obtidas foram de 10,2; 1,62; 1,35; 0,097 e 0,088 s⁻¹ para os produtos comercial, liofilizado, vácuo, bomba de calor e tradicional, respectivamente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A expectativa do consumidor para produtos de melhor qualidade, segurança e valor nutricional impulsiona pesquisas e melhoria das tecnologias de secagem. Uma, provavelmente a mais importante, forma de reduzir a influência adversa da secagem na qualidade dos alimentos ou para criar propriedades usuais dos produtos é projetar cuidadosamente o processo e conduzi-lo conscientemente, tendo como consequência um produto de excelência. Dessa forma, como pesquisas futuras podem ser ressaltados os estudos posteriores a etapa de secagem, já que esta encontra-se bem definida.

Um estudo de grande importância ainda não realizado são as determinações dos atributos sensoriais utilizando julgadores treinados e não-treinados, a fim de estabelecer as características desejadas pelos potenciais consumidores, além da realização de análises microbiológicas necessárias para garantir a segurança alimentar. Tal produto possui propriedades nutricionais e funcionais necessárias para grupos específicos de pessoas como crianças em fase de crescimento e idosos com necessidade de aporte proteico, por ser um produto pastoso após a reconstituição esse produto é facilmente aplicável em dietas.

Como segunda fase de caracterização sensorial é possível realizá-la em locais que o público-alvo seja facilmente encontrado como escolas e pensionatos. Além disso, por se tratar de um produto de baixo custo pode ser empregado como merenda escolar na rede pública de ensino, pois as escolas públicas concentram toda a população brasileira que sofre pela vulnerabilidade alimentar, que pode causar déficit de crescimento e aprendizagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, S. G.; METHEKAR, R. N. Mathematical model for heat and mass transfer during convective drying of pumpkin. **Food Bioproducts Processing**, v.101, p. 68-73, 2017.

AHMED, J.; AL-JASSAR, S.; THOMAS, L. A comparison in rheological, thermal, and structural properties between Indian Basmati and Egyptian Giza rice flour dispersions as influenced by particle size. **Food Hydrocolloids**. v. 48, p. 72-83, 2015.

ALBANO, K. M.; NICOLETTI, V. R. Ultrasound impact on whey protein concentratepectin complexes and in the O/W emulsions with low oil soybean content stabilization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 41, p. 562-571, 2018.

AL-MUHTASEB, A. H.; HARARAH, M. A.; MEGAHEY, E. K.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake, **LWT-Food Science and Technology**. v. 43, p. 1042-1049, 2010.

ALPIZAR-REYES, E.; CARRILLO-NAVAS, H.; ROMERO-ROMERO, R.; VARELA-GUERRERO, V.; ALVAREZ-RAMÍREZ, J.; PÉREZ-ALONSO, C. Thermodynamic sorption properties and glass transition temperature of tamarind seed mucilage (*Tamarindus indica* L.), **Food Bioproducts Processing**. v. 101, p. 166-176, 2017.

AMAMI, E., KHEZAMI, W., MEZRIGUI, S., BADWAIK, L. S., BEJAR, A. K., PEREZ, C. T., KECHAOU, N. Effect of ultrasound-assisted osmotic dehydration pretreatment on the convective drying of strawberry. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 36, p.286-300, 2017.

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, U. F.; GRIFFIN JR., E. L. Gelatination of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, Minnesota, v. 14, n. 1, p. 4-7, 1969.

ANDERSON, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmet and Teller equation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, p. 686-691, 1946.

ANDREWS, P.; JOHNSON, R. J. Evolutionary basis for the human diet: consequences for human health. **Journal of Internal Medicine**. v. 287, p. 226-237, 2020

ARMESTO, J.; GÓMEZ-LIMIA, L.; CARBALLO, J.; MARTÍNEZ, S. Impact of vacuum cooking and boiling, and refrigerated storage on the quality of galega kale (*Brassica oleracea* var. *acephala* cv. *Galega*). **LWT - Food Science and Technology**. v. 79, p. 267-277, 2017.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**, 14. ed. v.1, Arlington, Virginia, 1995.

ASTOGI, N. K.; ANGERSBACH, A.; NIRANJAN, K.; KNORR, D. Rehydration kinetics of high pressure pretreated and osmotically dehydrated pineapple. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 5, p. 838-841, 2000.

ATOUI, A. K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G.; KEFALAS, P. Tea and herbal infusions: their antioxidant activity and phenolic profile. **Food Chemistry**, v. 89, p. 27-36, 2005.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. Mathematical modelling of the drying kinetics of Hass avocado seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p.76-87, 2016.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 83-91, 2005.

AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. **Engenharia de processos de separação**. 2. ed. Lisboa: IST Press, 2013. p. 639-641.

AZEEZ, L.; ADEBISI, S. A.; OYEDEJI, A. O.; ADETORO, R. O.; TIJANI, K. O. Bioactive compounds contents, drying kinetics and mathematical modelling of tomato slices influenced by drying temperatures and time. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssas.2017.03.002>

BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leite deslizando e escoamento cruzados. **Secagem de sementes de soja**. In: Tópicos Especiais em Sistemas Particulados, São Carlos, SP: ed. UFSCar, 1998.

BAŞYIĞIT, B.; HİDAYET SAĞLAM, H.; KANDEMİR, Ş.; KARAASLAN, A.; KARAASLAN, M. Microencapsulation of sour cherry oil by spray drying: evaluation of physical morphology, thermal properties, storage stability and antimicrobial activity. **Powder Technology**, v. 364, p. 654-663, 2020.

BATISTA, L. M. **Secagem de quitosana obtida a partir de resíduos de camarão: análise da cinética de secagem considerando o encolhimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.

BATISTA, S.; PEREIRA, R.; OLIVEIRA, B.; BAIÃO, L. F.; JESSEN, F.; TULLI, F.; MESSINA, M.; SILVA, J. L.; ABREU, H.; VALENTE, L. M. P. Exploring the potential of the algae *Gracilaria gracilis* and the microalgae *Nannochloropsis oceanica*, simple or mixed, as natural dietary ingredients for European sea bass *Dicentrarchus labrax*. **Journal of Applied Phycology**, v. 32, p.2041-2059, 2020.

AWA, M.; SIRICHAH SONGSERMPONG, S.; CHANWIT KAEWTAPEE, C.; CHANPUT, W. Effects of microwave and hot air oven drying on the nutritional, microbiological load, and color parameters of the house crickets (*Acheta domesticus*). **Journal Food Processing and Preservation**, v. 44, 10.1111 / jfpp.14601, 2020.

BENAMOUN, L.; KHAMA, R.; LÉONARD, A. Convective drying of a single cherry tomato: Modeling and experimental study. **Food Bioproducts Processing**, v. 94, p. 114-123, 2015.

BETTINGER, P. Chapter 7: Linear programming. In: BETTINGER, P.; BOSTON, K.; SIRY, J. P.; GREBNER, D. L. **Forest Management and Planning**. London, UK: Academic Press, p. 153-176, 2017.

BENEVIDES, C. M. J.; SOUZA, M. V.; SOUZA, R. D. B.; LOPES, M. V. Antinutritional factors in foods: a review. **Food and Nutrition Security**. v. 18, p. 67-79, 2011.

BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 405-415, 1996.

BHATTA, S.; JANEZIC, T. S.; RATTI, C. Freeze-drying of plant-based foods. **Foods**. v. 9, n. 1, p. 87-909, 2020.

BONNER, I. J.; KENNEY, K. L. Moisture sorption characteristics and modeling of energy sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench). **Journal of Stored Products Research**, v. 52, p. 128-136, 2013.

BOZKIR, H.; ERGUN, A. R.; TAŞTAN, Ö.; BAYSAL, T. Effect of microwave heating on the yield and quality of red bell pepper puree. **GIDA - The Journal of Food**. 2018. <http://dx.doi.org/10.15237/gida.GD17103>

BRIEND, A.; DARMON, N.; FERGUSON, E.; ERHARDT, J. G. Linear programming: A mathematical tool for analyzing and optimizing children's diets during the complementary feeding period. **Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition**. v. 36, n. 1, p. 12-22, 2003.

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

BOX, G. E. P; HUNTER, J. S.; HUNTER W. G. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. 2nd edn. Hoboken, NJ, Wiley-Interscience, 2005. 672p.

BRAGA, M. B.; ROCHA, S. C. S. Drying of milk-blackberry pulp mixture in spouted bed. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, p. 1786-1792, 2013.

BRAGA, M. B.; ROCHA, S. C. S. Spouted bed drying of milk-blackberry pulp: analysis of powder production efficiency and powder characterization. **Drying Technology**, v. 33, n. 8, p. 933-940, 2015.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 8, p. 25-30. 1995.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Decreto-lei nº 986, de 21 de outubro de 1969. Resolução nº 12, de março de 1978 dispõe sobre normas e padrões para alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 12 mar., 1978.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 33, de 13 de janeiro de 1998. Adota valores como níveis de IDR para as vitaminas, minerais e proteínas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 jan., 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº16 de 23 de agosto de 2005. Regulamento técnico de identidade e qualidade de bebidas lácteas. **Diário Oficial**, Brasília, 24 ago., 2005a.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 272 de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Vegetais, Produtos de Frutas e Cogumelos Comestíveis, revogando a resolução – CNNPA nº 12, de 24 de julho de 1978. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 set., 2005b.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n.º 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 jan., 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002. Aprova o Regulamento técnico para rotulagem de alimentos embalados. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set., 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC N.º 269, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set., 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 593 de 25 de agosto de 2000. Regulamento técnico de boas práticas de fabricação. RESOLUÇÃO Nº 216, DE 15 DE SETEMBRO DE 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, 15 set., 2004.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TROLLER, E. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BUCKTON, G.; YONEMOCHI, E.; HAMMOND, J.; MOFFAT, A. The use of near-infrared spectroscopy to detect changes in the form of amorphous and crystalline lactose. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 168, n. 2, p. 231-241, 1998.

BURET, M. Tomato sampling for quality assessment. Milano, **IVTPA**, 1991.

CAIXETA-FILHO, J. V. **Pesquisa operacional. Técnicas de otimização aplicadas a sistemas agroindustriais**, 2ª ed. São Paulo: Editora Atlas, 2014.

CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**. v. 77, p. 194-199, 2006.

CHARKHGARD, H.; SAVELSBERGH, M.; TALEBIAN, M. A linear programming based algorithm to solve a class of optimization problems with a multi-linear objective function and affine constraints. **Computers and Operations Research**. v. 89, p. 17-30, 2018.

CHEN, C.; VENKITASAMY, C.; ZHANG, W.; KHIR, R.; UPADHYAYA, S.; PAN, Z. Effective moisture diffusivity and drying simulation of walnuts under hot air. **Internacional Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 150, p. 1-10, 2020.

CHEN, X.; LI, X.; MAO, X.; HUANG, H.; MIAO, J.; GAO, W. Study on the effects of different drying methods on physicochemical properties, structure, and *in vitro* digestibility of *Fritillaria thunbergii* Miq. (Zhebeimu) flours. **Food Bioprocess Processing**, v. 98, p. 266-274, 2016.

CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: MUJUMDAR, A. **Advances in drying**. Washington, USA: Hemisphere Publishing Corporation, v. 3, p. 73-102, 1983.

CONSELHO NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Lácteos: perspectiva para a agropecuária na safra 2013/14**. Superintendência de gestão de oferta, Brasília, 2013.

COSTA, B. R. **Secagem da *Spirulina* em camada delgada utilizando secador com bomba de calor**. 121p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos) - FURG, Rio Grande, RS, 2014.

COSTA, B. R.; ROCHA, S. F.; RODRIGUES, M. C. K.; POHNDORF, R. S.; LARROSA, A. P. Q.; PINTO, L. A. A. Physicochemical characteristics of the *Spirulina* sp. dried in heat pump and conventional tray dryer. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 2614-2620, 2015.

COSTA, B. R.; RODRIGUES, M. C. K.; ROCHA, S. F.; POHNDORF, R. S.; LARROSA, A. P. Q.; PINTO, L. A. A. Optimization of *Spirulina* sp. drying in heat pump: effects on the physicochemical properties and color parameters. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 5, p. 934-942, 2016.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford, England: Clarendon Press, 1975. p. 44-68.

DALGIÇ, A. C.; PEKMEZ, H.; BELIBAGLI, K. B. Effect of drying methods on the moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mint leaves. **Journal of Food Science and Technology**, v. 49, p. 439-449, 2012.

DAMODARAM, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2010. 900p.

DA SILVA, C.; DA SILVA, C. **Recovery of avocado paste from avocado oil milling process or guacamole processing**. US 9894908 B2, 9p, 2018.

DAZA, L. D.; FUJITA, A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; RODRIGUES, J. N.; GRANATO, D.; GENOVESE, M. I. Effect of spray drying conditions on the physical properties of Cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.) fruit extracts. **Food Bioprocess Processing**, v. 97, p. 20-29, 2016.

DEEPA, N.; KAURA, C.; GEORGE, B.; SINGH, B.; KAPOOR, H. Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, p. 121-129, 2007.

DE KRUIF, C. G.; ANEMA, S. G.; ZHU, C.; HAVEA, P.; COKER, C. Water holding capacity and swelling of casein hydrogels. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 372-379, 2015a.

DE KRUIF, C. G.; BHATT, H.; ANEMA, S. G.; COKER, C. Rheology of caseinate fractions in relation to their water holding capacity. **Food Hydrocolloids**. v. 51, p. 503-511, 2015b.

DELELE, M. A.; WEIGLER, F.; MELLMANN, J. Advances in the application of a rotary dryer for drying of agricultural products: a review. **Drying Technology**, v. 33, n. 5, p.541-558, 2015.

DEMARCHI, S. M.; IRIGOYEN, R. M. T.; GINER, S. A. Vacuum drying of rosehip leathers: Modelling of coupled moisture content and temperature curves as a function of time with simultaneous time-varying ascorbic acid retention. **Journal of Food Engineering**. v. 233, p. 9-16, 2018.

DEMETRIADES, K.; McCLEMENTS, J. D. Influence of sodium dodecyl sulfate on the physicochemical properties of whey protein-stabilized emulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 161, p. 391-400, 2000.

DELGADO, A. Y. C.; VELASQUEZ, H. J. C.; MOLINA, D. A. R. Thermal and thermodynamic characterization of a dye powder from liquid turmeric extracts by spray drying. Thermal and thermodynamic characterization of a dye powder from liquid turmeric extracts by spray drying. **Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín**. v. 69, p. 7845-7854, 2016.

DEL RIO, A. R.; OPAZO-NAVARRETEA, M.; CEPERO-BETANCOURTB, Y.; TABILO-MUNIZAGAB, G.; BOOMA, R. M.; JANSSEN, A. E. M. Heat-induced changes in microstructure of spray-dried plant protein isolates and its implications on *in vitro* gastric digestion. **LWT- Food Science and Technology**. v. 118, e108795, 2020.

DHALSAMANT, K.; TRIPATHY, P. P.; SHRIVASTAVA, S. L. Effect of pretreatment on rehydration, colour and nanoindentation properties of potato cylinders dried using a mixed-mode solar dryer. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 97, p. 3312-3322, 2017.

DOYMAZ, I. Drying kinetics and rehydration characteristics of convective hot-air dried white button mushroom slices. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 1-9, 2014.

DREWNOWSKI, A. Sustainable, Healthy and Diets: Models and Measures, in: BIESALSKI, H. K.; DREWNOWSKI, A.; DWYER, J. T.; STRAIN, J. J.; WEBER, P.; EGGERSDORFER, M., **Sustainable nutrition in a changing world**. Gewerbestrasse: Springer International Publishing AG, p. 25-34, 2017.

DUAN, X.; LIU, W. C.; REN, G. Y.; YANG, X. Effects of different drying methods on the physical characteristics and flavor of dried hawthorns (*Crataegus* spp.). **Drying Technology**, v. 35, p. 1412-1421, 2017.

EGGLESTON, G.; TRASK-MORRELL, B. J.; VERCELLOTTI, J. R. Use of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis to characterize the thermal degradation of crystalline sucrose and dried sucrose-salt residues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 44, p. 3319-3325, 1996.

EMBRAPA. Embrapa Gado de Leite. **Notas de conjuntura: leites e derivados**, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/gado-de-leite>. Acesso em: 12 out., 2017.

EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. **Spouted and Spout-fluid Beds: Fundamentals and Applications**. Cambridge: University Press, 2011.

FARAHNAKY, A.; ANSARI, S.; MAJZOBI, M. Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs. **Journal of Food Engineering**. v. 93, n. 4, p. 468-473, 2009.

FARHANINEJAD, Z., FATHI, M., SHAHEDI, M., SADEGHI, M. Osmotic dehydration of banana slices using direct and indirect sonication: optimization and microstructure analysis. **Journal of Food Process Engineering**. v. 40, e12336, 2017.

FARZAN, E.; RAHIMI, M. R.; AVARGANI, V. M. Effect of process parameters on quality properties and drying time of hawthorn in a vibrofluidized bed dryer. **Journal of Particle Science and Technology**, v. 3, p. 51-62, 2017.

FENG, Y.; PING TAN, C.; ZHOU, C.; YAGOUR, A. E. A.; XU, B.; SUN, Y.; MA, H.; XU, X.; YU, X. Effect of freeze-thaw cycles pretreatment on the vacuum freeze-drying process and physicochemical properties of the dried garlic slices. **Food Chemistry**. v. 324, e126883, 2020.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S. **Química de alimentos de Fennema**. São Paulo: Artmed Editora S/A, 900, p. 213, 2010.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Introdução a química de alimentos de Fennema**. 5. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2019, 1085p.

FOGLER, H. S. Rate laws and stoichiometry. In H. S. Fogler (Ed.), **Elements of chemical reaction engineering**. New Jersey: Prentice Hall, 4th ed, p. 79–98, 2006.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION^a. **Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe**, 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/publications>. Acesso em: 04 de mar., 2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Report of the fourth ministerial meeting on commodity markets and prices within the context of long-term commodity price trends and sustainable agricultural development**, 2107. Disponível em: <http://www.fao.org/publications>. Acesso em: 07 de jul., 2017.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION^b. **Reconhecimento global de frutas, vegetais, chá e perda e desperdício de alimentos**, 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/publications>. Acesso em: 04 de mar., 2020.

FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: their bases and limitations as applied to food and grain. In: MUJUMDAR, A. **Advances in drying**. Washington, USA: Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, p. 119-154, 1980.

FRANCO, T. S.; PERUSSELLO, C. A.; ELLENDERSEN, L. N.; MASSON, M. L. Effect of process parameters on foam mat drying kinetics of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and thin-

layer drying modeling of experimental data. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n.1, p. 1-10, 2017.

GEORGIEVA, V.; ZVEZDOVA, D.; VLAEV, L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. **Chemistry Central Journal**, v. 1, p. 81-91, 2012.

GETAHUN, E.; GABBIYE, N.; DELELE, M. A.; FANTA, S. W.; GEBREHIWOT, M. G.; VANIERSCHOT, M.; Effect of maturity on the moisture sorption isotherm of chili pepper (*Mareko Fana variety*). **Heliyon**. v. 6, e04608, 2020.

GHEONEA (DIMA), I.; APRODU, I.; CÎRCIUMARU, A.; RÂPEANU, G.; BAHRIM, G.E.; STÂNCIU, N. Microencapsulation of lycopene from tomatoes peels by complex coacervation and freeze-drying: Evidences on phytochemical profile, stability and food applications. **Journal of Food Engineering**, v. 288, e110166, 2021.

GOLDBERG, J. **Modelling of spray dryer performance**, PhD thesis, University of Oxford, United Kingdom, 1987.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York, USA: Plenum Press, 1992.

GOMES DA COSTA, J. M.; SILVA, E. K.; HIJO, A. A. C. T.; AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V. Physical and thermal stability of spray-dried swiss cheese bioaroma powder. **Drying Technology**. v. 33, n.3, p.346-354, 2015.

GÓRNICKI, K.; KALETA, A.; CHOINSKA, A. Suitable model for thin-layer drying of root vegetables and onion. **International Agrophysics**. v. 34, p. 79-86, 2020.

GOULA, A. M.; KOKOLAKI, M.; DAFTSIU, E. Use of ultrasound for osmotic dehydration. The case of potatoes. **Food Bioproducts Processing**. v. 105, p. 157-170, 2017.

GUSTAVSSON, J.; CEDERBERG, C.; SONESSON, U.; VAN OTTERDIJK, R.; MEYBECK, A. **Global food losses and food waste**. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma, 2011.

HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LÖLIGER, J.; ARUOMA, O. I. The characterization of antioxidants. **Food chemistry toxicology**, Oxford, v. 33, n. 7, p. 601-17, 1995.

HAQUE, M. A.; CHEN, J.; ALDRED, P.; ADHIKARI, B. Denaturation and physical characteristics of spray-dried whey protein isolate powders produced in the presence and absence of lactose, trehalose, and polysorbate-80. **Drying Technology**. v. 33, n. 10, p. 1243-1254, 2015.

HARDY, Z.; JIDEANI, V. A. Effect of spray drying compartment and maltodextrin concentration on the functional, physical, thermal, and nutritional characteristics of Bambara groundnut milk powder. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, p. e13491, 2018.

HASSAN, A. B.; PAWELZIK, E.; VON HOERSTEN, D. Effect of radio frequency heating on nutritional quality and protein solubility of corn. **Food Science and Nutrition**. v. 4, p. 686-689, 2016.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 392-401, 2006.

HEERMAN, W. J.; JACKSON, N.; HARGREAVES, M.; MULVANEY, S. A.; SCHLUNDT, D.; WALLSTON, K. A.; ROTHMAN, R. L. Clusters of healthy and unhealthy eating behaviors are associated with body mass index among adults. **Journal of Nutrition Education and Behavior**. v. 49, p. 415-421, 2017.

HERNÁNDEZ, M.; LA VEJA, A.; SOTELO, A. Determination de la digestibilidad proteínica *in vitro* e *in vivo* en cereais y leguminosas, crudos e cocidos. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 34, p. 513-522, 1984.

HICKEYA, C. D.; DIEHLC, B.W.K.; NUZZOD, M.; MILLQVIST-FEURBYD, A.; WILKINSONB, M. G.; SHEEHAN, J. J. Influence of buttermilk powder or buttermilk addition on phospholipid content, chemical and bio-chemical composition and bacterial viability in cheddar style-cheese. **Food Research International**, v. 102, p. 748-758, 2017.

HIRANVARACHAT, B.; DEVAHASTIN, S.; CHIEWCHAN, N. Effects of acid pretreatments on some physicochemical properties of carrot undergoing hot air drying. **Food Bioproducts Processing**. v. 89, p. 116-127, 2011.

HO, L. Y.; LIM, Y. Y.; CHIN PING TAN, C. P.; SIOW, L. F. Effects of spray-, oven-, and freeze drying on the physicochemical properties of poorly aqueoussoluble xanthone encapsulated by coacervation: A comparative study. **Drying Technology**. e1810697, 2020.

HORUZ, E.; BOZKURT, H.; KARATAS, H.; MASKAN, M. Effects of hybrid (microwave-convectional) and convectional drying on drying kinetics, total phenolics, antioxidant capacity, vitamin C, color and rehydration capacity of sour cherries. **Food Chemistry**, v. 230, p. 295-305, 2017.

HU, X.; KURIAN, J.; GARIEPY, Y.; RAGHAVAN, V. Optimization of Microwave-Assisted Fluidized Bed Drying of Carrot Slices. **Drying Technology**, v. 35, p. 1234- 1248, 2016.

INTERNATIONAL MONETARY FUND. **Report for Selected Countries and Subjects**, 2018. Disponível em: <http://www.imf.org>. Acesso em: 17 dez., 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, SP, 2004. 1032 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. 1. ed. digital, São Paulo, SP, 2008. 1020 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Tabela de composição de alimentos**. 5 ed, 137p. Rio de Janeiro, RJ, 1999.

- ISAAC-BAMGBOYE, F. J.; ENUJIUGHA, V. N.; OLUWAMUKOMI, M. O. Chemical and sensory evaluation of african yam bean (*Sphenostylis Sternocarpa*) seed-enriched cassava (*Manihot esculenta*) product (*Pupuru*). **Food Science and Quality Management**. v. 96, p. 52-60, 2020.
- ISLAM, M. Z.; KITAMURA, Y.; KOKAWA, M.; MONALISA, K.; TSAI, F. H.; MIYAMURA, S. Effects of micro wet milling and vacuum spray drying on the physicochemical and antioxidant properties of orange (*Citrus unshiu*) juice with pulp powder. **Food Bioproducts Processing**. v. 101, p. 132-144, 2017.
- ISLAM, N.; ZHANG, M.; LIU, H.; XINFENG, C. Effects of ultrasound on glass transition temperature of freeze-dried pear (*Pyrus pyrifolia*) using DMA thermal analysis. **Food Bioproducts Processing**. v. 94, p. 229-238, 2015.
- JAYAS, D. S.; CENKOWSKI, S.; PABIS, S.; MEIOR, W. E. Review of thin layer drying and wetting equations. **Drying Technology**, v. 9, n. 3, p. 551-588, 1991.
- JEYAPRAKASH, S.; FRANK, D. C.; DRISCOLL, R. H. Influence of heat pump drying on tomato flavor. **Drying Technology**. v. 34, n.14, p. 1709-1718, 2016.
- JIANG, M.; WU, P.; XING, H.; LI, L.; JIA, C.; CHEN, S. Water migration and diffusion mechanism inthe wheat drying. **Drying Tecnology**. 2020.
<https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1716001>
- JIAO, A.; XU, X.; JIN, Z. 2014. Modelling of dehydration–rehydration of instant rice in combined microwave-hot air drying. **Food Bioproducts Processing**. v. 92, p. 259-265, 2014.
- KHANJI, A. N.; MICHAUX, F.; PETIT, J.; SALAMEH, D.; RIZK, T.; JASNIEWSKI, J.; BANON, S. Structure, gelation, and antioxidant properties of curcumin-doped casein micelle powder produced by spray-drying. **Food and Function**. v. 9, p. 971-981, 2017.
- KAPSALIS, J. G. Moisture sorption hysteresis. In: **Water activity: influences on food quality** (eds. L.B. Rockland and G.E. Stewart), 143. New York: Academic Press, 1981.
- KASMI, M.; HAMDI, M.; TRABELSI, I. Eco-friendly process combining physical–chemical and biological technics for the fermented dairy products waste pretreatment and reuse. **Water Science Technology**, v. 75, n. 1, p. 39-47, 2017.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**. v. 37, p. 429-438, 2004.
- KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 413-421, 2007.
- KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. New York, USA: Pergamon Press, 1972, 358p.
- KESER, D.; GAMZE, G.; HASIM KELEBEK, H.; MUHARREM, K.; SOYSAL, Y.; SEKERLI, Y. E.; ARSLAN, A.; SELLI, S. Characterization of aroma and phenolic

composition of carrot (*Daucus carota* 'Nantes') powders obtained from intermittent microwave drying using GC–MS e LC–MS/M. **Food and Bioproducts Processing**. v. 119, p. 350-359, 2020.

KHALIL, A. W.; ZEB A.; MAHOOD, F.; TARIQ, S.; KHATTAK A. B.; SHAH, H. Comparative sprout quality characteristics of desi and kabuli type chickpea cultivars (*Cicer arietinum* L.). **LWT – Food Science and Technology**. v. 40, p. 937-945, 2007.

KOROISHI, E. T. **Estudo do processo de liofilização: aplicação para suco de laranja**. 156p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Unicamp, Campinas, SP, 2005.

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

KUMAR, S. S.; MANOJ, P.; GIRIDHAR, P. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, chlorophyll content and antioxidant properties of native and defatted foliage of green leafy vegetables. **Journal of Food Science and Tehnology**. v. 52, p. 8131-8139, 2015.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Chapter 5: Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames, USA: Blackwell Publishing Professional, p. 109-154, 2020.

LABUZA, T. P.; SIMON, I. B. Surface tension effects during dehydration. Air drying of apple slices. **Journal of Food Technology**. v. 24, n. 6, p. 712-715, 1970.

LADBROOKE, B. D.; WILLIAMS, R. M.; CHAPMAN, D. Studies on lecithin-cholesterol-water interactions by differential scanning calorimetry and x-ray diffraction. **Biochimica et Biophysica Acta**. v. 150, p. 333-340, 1968.

LAGO-VANZELA, E. S.; PROCÓPIO, D. P.; FONTES, E. A. F.; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C.; DA SILVA, R.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. **Food Research International**. v. 56, p. 182-189, 2014.

LAO, F.; GIUSTI, M. M. The effect of pigment matrix, temperature and amount of carrier on the yield and final color properties of spray dried purple corn (*Zea mays* L.) cob anthocyanin powders. **Food Chemistry**, v. 227, p. 376-382, 2017.

LAO, Y.; ZHANG, M.; DEVAHASTIN, S.; YE, Y. Effect of combined infrared freeze drying and microwave vacuum drying on quality of kale yoghurt melts. **Drying Technology**. 2019. <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2019.1658600>

LARROSA, A. P. Q.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. Influence of drying methods on the characteristics of a vegetables paste formulated by linear programming maximizing antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 60, p. 178-185, 2015.

LARROSA, A. P. Q.; MUSZINSKI, P.; PINTO, L. A. A. Programação linear para formulação de pasta de vegetais e operação de secagem em leito de jorro. **Ciência Rural**. v. 41, p. 2032-2038, 2011.

LARROSA, A. P. Q. **Secagem de pasta de vegetais: análise da operação em leito de jorro e caracterização do produto final**. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos - FURG, Rio Grande, RS, 2012.

LEFFLER, J. E. The enthalpy-entropy relationship and its implication for organics chemistry. **Journal of Organic Chemistry**, v. 20, p. 1202-1231, 1955.

LEHN, D. N. **Microencapsulamento de óleos alimentícios com subprodutos da indústria de laticínios utilizando spray dryer**. 112p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – FURG, Rio Grande, RS, 2018.

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

LEWICKI, P. P. Design of hot air drying for better foods. **Trends in Food Science and Technology**. v. 17, p. 153-163, 2006.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 427-432, 1921.

LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics**. New York: Mc Graw-Hill, 1961.

LEYVA-PORRAS, C.; CRUZ-ALCANTAR, P.; ESPINOSA-SOLÍS, V.; MARTÍNEZ-GUERRA, E.; PIÑÓN-BALDERRAMA, C. I.; MARTÍNEZ, I. C.; SAAVEDRA-LEOS, M. Z. Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries. **Polymers**. v. 12, n. 1, p. 5-26, 2020.

LIME, B. J.; GRIFFITHS, F. P.; O'CONNOR, R. T.; HEINZELMAN, D. C.; McCALL, E. R. Spectrophotometric methods for determining pigmentation – beta-carotene and lycopene- in ruby red grapefruit. **Journal of Agricultural na Food Chemistry**. v. 5, n. 12, p. 941-944, 1957.

LIU, P.; MUJUMDAR, A. S.; ZHANG, M.; JIANG, H. Comparison of three blanching treatments on the color and anthocyanin level of the microwave-assisted spouted bed drying of purple flesh sweet potato. **Drying Tecnology**. v. 33, p. 66-71, 2015.

LIM, A. S. L.; ROOS, Y. H. Amorphous wall materials properties and degradation of carotenoids in spray dried formulations. **Journal of Food Engineering**, v. 223, p. 62-69, 2018.

LÓPEZ-ORTIZ, A.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L.; DELESMA, C.; LONGORIA, A.; ESCOBAR, J.; MUÑIZ, J. Understanding the drying kinetics of phenolic compounds in strawberries: An experimental and density functional theory study. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102283>

- LÓPEZ-VIDAÑA, E. C.; CÉSAR-MUNGUÍA, A. L.; GARCÍA-VALLADARES, O.; PILATOWSKY, I. F.; BRITO, O. R. Thermal performance of a passive, mixed-type solar for tomato slices (*Solanum lycopersicum*). **Renewable Energy**. v. 147, p. 845-855, 2020.
- LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **The Journal Biological Chemistry**. v. 193, p. 265-275, 1951.
- LV, W.; LI, S.; HAN, Q.; ZHAO, Y.; WU, H. Study of the drying process of ginger (*Zingiber officinale roscoe*) slices in microwave fluidized bed dryer. **Drying Technology**, v. 34, p. 1690-1699, 2016.
- LYNCH, S. A.; MULLEN, A. M.; O'NEILL, E. E.; GARCÍA, C. A. Harnessing the potential of blood proteins as functional ingredients: A review of the state of the art in blood processing. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, p. 330-344, 2017.
- LYNCHTENTHALER, H. K. **Plant cell membranes**. Elsevier. v. 148, 1987.
- MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157-165, 2003
- MCINTYRE, I.; SULLIVAN, M. O.; RIORDAN, D. O. Effects of calcium chelators on calcium distribution and protein solubility in rennet casein dispersions. **Food Chemistry**. v. 197, p. 233-239, 2016.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-Entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 109-119, 1996.
- MARICHAL, M. J.; CARRIQUIRY, M.; PEREDA, R.; SAN MARTÍN, R. Protein degradability and intestinal digestibility of blood meals: comparison of two processing methods. **Animal Feed Science and Technology**. v. 88, p. 91-101, 2000.
- MARKIEWICZ-KE, SZYCKA, M.; WÓJTOWSKI, J.; KUCZYNSKA, B.; PUPPEL, K.; ZAK-RUNOWSKA, G. C.; BAGNICKA, E.; NINA STRZAIKOWSKA, N.; ARTUR JÓZWIK, A.; KRZYZEWSKI, J. Chemical composition and whey protein fraction of late lactation mares' milk. **International Dairy Journal**. v. 31, p. 62-64, 2013.
- MARKOWSKI, M.; BONDARUK, J.; BLASZCZAK, W. Rehydration behavior of vacuum-microwave-dried potato cubes. **Drying Technology**. v. 27, p. 296-305, 2009.
- MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. Dynamics of spouted beds. **Advances in Chemical Engineering**. v. 9, p. 111-191, 1974.
- MEDEIROS, R. A. B.; BARROS, Z. M. P.; CARVALHO, C. B. O.; FRAGA NETA, E. G.; MACIEL, M. I. S.; AZOUBEL, P. M. Influence of dual-stage sugar substitution pretreatment on drying kinetics and quality parameters of mango. **LWT – Food Science and Technology**. v. 67, p. 167-173, 2016.

- MELO, M. P.; LIMA, D. P.; PINHEIRO, P. R. Modelos em programação matemática para o processamento do biscoito tipo cracker. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 363-368, 2004.
- MERCALI, G. D.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmin and conventional heat treatment. **Food Chemistry**, v. 136, p. 853-857, 2013.
- MERCALI, G. D.; GURAK, P. D.; SCHMITZ, F.; MARCZAK, L. D. F. Evaluation of non-thermal effects of electricity on anthocyanin degradation during ohmic heating of jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) juice. **Food Chemistry**, v. 171, p. 200-206, 2015
- MEZQUITA, P. C.; LÓPEZ, A. A.; MUÑOZ, W. B. Effect of drying on lettuce leaves using indirect solar dryer assisted with photovoltaic cells and thermal energy storage. **Processes**, v. 8, p. 168-187, 2020.
- MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P. R.; VAN BEEK, T. A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. **Food Chemistry**, n. 85, p. 231-237. 2004.
- MILMAN, M. J. **Equipamentos para pré-processamento de grãos**. Editora e Gráfica Universitária -Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, BR, 2002.
- MITRA, J.; SHRIVASTAVA, S. L.; RAO, A.; SRINIVASA, P. Vacuum dehydration kinetics of onion slices. **Food Bioproducts Processing**, v. 89, p. 1-9, 2011.
- MONTE, M. L.; MORENO, M. L.; SENNA, J.; ARRIECHE, L. S.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption isotherms of chitosan-glycerol films: Thermodynamic properties and microstructure, **Food Bioscience**, v. 22, p. 170-177, 2018.
- MONTEIRO, R. L.; DE MORAES, J. O.; DOMINGOS, J. D.; CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B. Evolution of the physicochemical properties of oil-free sweet potato chips during microwave vacuum drying, **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 63, e102317, 2020.
- MORAN J.; SHAPIRO, N. M. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 5th ed. John Hoboken, NJ: Wiley & Sons, 2006.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; SILVA, C.; PRIETO, D. M.; SOUSA, A. M. M.; HILLIOU, L.; GONÇALVES, M. P. Drying kinetics of biofilms obtained from chestnut starch and carrageenan with and without glycerol. **Drying Technology**, v. 29, p. 1058-1065, 2011.
- MORR, C. V.; GERMAN, B.; KINSELA, J. E.; REGENSTEIN, J. M.; VAN-BUREN, J. P.; KILARA, A.; LEWIS, B. A.; MAGNINO, M. E. Collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1715-1718, 1985.
- MOSER, P., TELIS, V. R. N., NEVES, N. DE A., GARCÍA-ROMERO, E., GÓMEZ-ALONSO, S., & HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Storage stability of phenolic compounds in

powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**. v. 214, p. 308–318, 2017.

MOTA, C. L.; LUCIANO, C.; DIAS, A.; BARROCA, M. J.; GUINÉ, R. P. F. Convective drying of onion: Kinetics and nutritional evaluation. **Food Bioproducts Processing**. v. 88, p. 115-123, 2010.

MUJUMDAR, A.S. **Handbook of industrial drying**. New York, NY: Taylor & Francis Group CRC Press, 2014.

MUJUMDAR, A. **Handbook of industrial drying**, 3rd ed. New York, NY: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

MUJUMDAR, A. S.; HUANG, L. X. 2007. Global R&D needs in drying. **Drying technology**, v. 25, p. 647-658, 2007.

MURATA, M.; TSURUTANI, M.; TOMITA, M.; HOMMA, S.; KANEKO, K. Relationship between apple ripening and browning: changes in polyphenol content and polyphenol oxidase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 1115-1121, 1995.

MWENDE, R.; OWINO, W.; IMATHIU, S. Effects of pretreatment during drying on the antioxidant properties and color of selected tomato varieties. **Food Science and Nutrition**, v. 6, n. 2, p. 503-511, 2018.

NOURHENE, B.; NEILA, B.; MOHAMMEDB, K.; NABIL, K. Sorptions isotherms and isosteric heats of sorption of olive leaves (*Chemlali variety*): Experimental and mathematical investigations. **Food and Bioproducts Processing**. v. 86, p. 167-175, 2008.

OKOS, M. R.; NARSIMHAN, G.; SINGH, R. K.; WITNAUER, A. C. Food dehydration. In: D.R. HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of food engineering**. 1th ed. New York, NY: Taylor & Francis Group CRC Press.1992.

OLANIYAN, A. M.; ADEOTI, J. A.; SUNMONU, M. O. Effect of foaming agent, foam stabilizer and whipping time on drying process of tomato paste under different drying equipment. **International Journal of Modeling, Simulation and Scientific Computing**, v. 8, n. 2, p. 1-15, 2017.

OLIVEIRA, E. G. **Secagem convectiva da microalga *Spirulina platensis*: Avaliação das propriedades físicas e bioquímicas**. 121p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – FURG, Rio Grande, RS, 2010.

OLIVEIRA, M. S.; DORS, G. C.; SOUZA-SOARES, L. A.; BADIALE-FURLONG, E. Antifungal and antioxidant activity of vegetables extracts. **Food and Nutrition**, v. 18, p. 267-275, 2007.

PARK, H. W.; YOON, W. B. Effect of drying and grinding characteristics of colored potato (*Solanum tuberosum* L.) on tribology of mashed colored potato paste. **CyTA - Journal of Food**, v. 16, n. 1, p. 135-145, 2018.

PARLOG, R. M. **Metabolomic studies applied on different seabuckthorn (*Hippophae Rhamnoides* L.) varieties**, Ph.D. Thesis, 2011, Wageningen University at Netherlands.

PAUDEL, E.; BOOM, R. M.; VAN HAAREN, E.; SICCAM, J.; VAN DER SMAN, R. G. M. Effects of cellular structure and cell wall components on water holding capacity of mushrooms. **Journal of Food Engineering**. v. 187, p. 106-113, 2016.

PAUL, I. D.; DAS, M. Effect of freeze, microwave-convective hot air, vacuum and dehumidified air drying on total phenolics content, anthocyanin content and antioxidant activity of jamun (*Syzygium cumini* L.) pulp. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, p. 2410-2419, 2018.

PERERA, C. O.; RAHMAN, M. S. Heat pump dehumidifier drying of food. **Trends in Food Science and Technology**. v. 8, p. 75-79, 1997.

PERRY, R. H.; CHILTON, G. H. **Manual de engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara Dois. 1980.

PERRY, R. H.; CHILTON, G. H. **Chemical engineer's handbook**. 6th ed. New York: McGraw-Hill. p. 3-65, 1984.

PHAM, Q. T. Behaviour of a conical spouted-bed dryer for animal blood. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 61, p. 426-434, 1983.

PINTO, L. A. A. **Cinética de secagem de filés de peixe: uso de um modelo difusivo com variação de volume**. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UFSCAR, São Carlos, SP, 1996.

PINTO, L. A. A.; TOBINAGA, S. Diffusive model with shrinkage in the thin layer drying of fish muscles. **Drying Technology**, v. 24, p. 509-516, 2006.

PIZARRO, F.; OLIVARES, M.; VALENZUELA, C.; BRITO, A.; WEINBORN, V.; FLORES, S.; ARREDONDO, M. The effect of proteins from animal source foods on heme iron bioavailability in humans. **Food Chemistry**. v. 196, p. 733-738, 2016.

PLAZZOTTA, S.; CALLIGARIS, S.; MANZOCCO, L. Application of different drying techniques to fresh-cut salad waste to obtain food ingredients rich in antioxidants and with high solvent loading capacity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 89, p. 276-283, 2018.

PRADO, D. **Programação linear**. Belo Horizonte, MG: Editora DG, v. 1, 2010.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P. Heat pump drying of agricultural materials. **Drying Technology**. v. 16, n. 1-2, p. 235-250, 1998.

PROIETTI, N.; ADILETTA, G.; RUSSO, P.; BUONOCORE, R.; MANNINA, L.; CRESCITELLI, A.; CAPITANI, D. Evolution of physicochemical properties of pear during drying by conventional techniques, portable-NMR, and modelling. **Journal of Food Engineering**. v. 230, p. 82-98, 2018.

PUCCINI, A. L.; PIZZOLATO, N. D. **Programação linear livros técnicos científicos**. São Paulo, SP: Editora S.A., 1987.

QI, P. X.; XIAO, Y.; WICKHAM, E. D. Changes in physical, chemical and functional properties of whey protein isolate (WPI) and sugar beet pectin (SBP) conjugates formed by controlled dry-heating. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 86-96, 2017.

QIU A. L.; ZHANG A. B. M.; BHANDARIC, B. B.; WANG, D. B. Effects of infrared freeze drying on volatile profile, FTIR molecular structure profile and nutritional properties of edible rose flower (*Rosa rugosa flower*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 100, p. 4791-4800, 2020.

QIU, G.; WANG, D.; SONG, X.; DENG, Y.; Y ZHAO, Y. Degradation kinetics and antioxidant capacity of anthocyanins in air impingement jet dried purple potato slices. **Food Research International**, v. 105, p. 121-128, 2018.

RAGHAVI, L. M.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Refractance window drying of foods: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 222, p. 267-275, 2018.

RAHIMI, J.; ADEWALE, P.; NGADI, M.; AGYARE, KOEHLER, B. Changes in the textural and thermal properties of batter coated fried potato strips during post frying holding. **Food Bioproducts Processing**. v. 102, p. 136-143, 2017.

RAHMAN, M. M.; JOARDDER, M. U. H.; KHAN, M. I. H.; PHAM, N. D.; KARIM, M. A. Multi-scale model of food drying: Current status and challenges. **Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition** , v. 58, n. 5, p. 858-876, 2018.

RAHMAN, R.; HAMDAN, S.; HUI, J. L. C. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) of wood polymer nanocomposites. **MATEC Web Conference**. v. 87, p. 1-5, 2017.

RAMASAMY, U. R.; GRUPPEN, H.; KABEL, M. A. Water-holding capacity of soluble and insoluble polysaccharides impregnated potato fibre. **Industrial Crops and Products**. v. 64, p. 242-250, 2015.

RASTOGI, R. P.; SINHA, R. P. Biotechnological and industrial significance of cyanobacterial secondary metabolites. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 521-539, 2009.

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

REN, F.; PERUSSELLO, C. P.; KERRY, J. P.; ZHANG, Z.; TIWARI, B. K. Effect of agronomic practices and drying techniques on nutritional and quality parameters of onions (*Allium cepa* L.). **Drying Technology**, v. 36, n. 4, p. 435-447, 2018.

RITTIG, N.; BACH, E.; THOMSEN, H. H.; MOLLER, A. B.; HANSEN, J.; JOHANNSEN, M.; JENSEN, E.; SERENA, A.; JORGENSEN, J. O.; RICHELSEN, B.; JESSEN, N.; MOLLER, N. Anabolic effects of leucine-rich whey protein, carbohydrate, and soy protein with and without β -hydroxy- β -methylbutyrate (HMB) during fasting-induced catabolism: A human randomized crossover trial. **Clinical Nutrition**. v. 36, p. 697-705, 2016.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, p. 369–375, 2010.

RIZVI, S. S. H. **Thermodynamic properties of foods in dehydration, engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker Inc., 1986.

ROCHA, S. F. **Avaliação da secagem de pastas de vegetais enriquecidas com plasma bovino e soro do leite através da programação linear**. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – FURG, Rio Grande, RS, 2016.

ROCHA, S. F.; LARROSA, A. P. Q.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Capítulo 2: Secagem de pastas de vegetais formuladas através de programação linear. In: FREIRE, J. T. **Tópicos em Secagem**. São Carlos, SP, p. 49-89, 2018a.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Chapter 5: Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames, USA: Blackwell Publishing Professional, p. 109-154, 2020.

ROCHA, S. F.; MÜLLER, T.; CASTRO, J. V. O.; LIMA, H. H. Z.; PINTO, L. A. A. Protein content maximization of vegetable paste by incorporation of whey through the linear programming: drying and rehydration evaluation. **Journal of Food Science and Technology**. v. 55, p. 2541-2551, 2018.

ROCHA, S. F.; RODRIGUES, M. C. K.; MONTE, M. L., LARROSA, A. P. Q.; PINTO, L. A. A. Product characteristics and quality of bovine blood-enriched dried vegetable paste. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, p. 3255-3262, 2014.

ROCHA, S. C. S.; SOUZA, J. S.; ALSINA, O. L. S.; MEDEIROS, M. F. D. Drying of tropical fruit pulps: spouted bed process optimization as a function of pulp composition. **Drying Technology**. v. 29, p.1587-1599, 2011.

ROJAS, M. L.; SILVEIRA, I.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin, **Food and Bioproducts Processing**. v. 119, p. 20-30, 2019.

ROPELEWSKA, E. Thermal properties of fresh and dried cranberry (*Vaccinium macrocarpon*) fruits determined by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. **Journal of Food Process Engineering**. 2019. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13061>

RUSSO, P.; ADILETTA, G.; DI MATTEO, M. The influence of drying air temperature on the physical properties of dried and rehydrated eggplant. **Food Bioproducts Processing**. v. 91, p. 249-256, 2013.

RUTHERFURD, S. M.; FANNING, A. C.; MILLER, B. J.; MOUGHAN, P. J. Protein digestibility-corrected amino acid scores and digestible indispensable amino acid scores differentially describe protein quality in growing male rats. **Journal of Nutrition**. v. 145, p. 372-379, 2014.

SALINAS, J. G.; ALVARADO, J. A.; BERGENSTÅHL, B.; TORNBERG, E. The influence of convection drying on the physicochemical properties of yacón (*Smallanthus sonchifolius*). **Heat and Mass Transfer**. v. 54, p. 2951-2961, 2018.

SAMOTICHA, J.; WOJDYLO, A.; LECH, K. The influence of different drying methods on chemical composition and antioxidant activity in chokeberries. **LWT- Food Science and Technology**. v. 66, p. 484-489, 2016.

SANJUÁN, N., SIMAL, S., BON, J.; MULLET, A. Modelling of broccoli stems rehydration process. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.27-31, 1999.

SBARDELOTTO, A.; LEANDRO, G. V. Escolha de cultivares de soja com base na composição química dos grãos como perspectiva para maximização dos lucros nas indústrias processadoras. **Ciência Rural**. v. 38, n. 3, p. 614-619, 2008.

SCHMID, M.; EIB, S.; REINELT, M. Modeling, simulation, and experimental validation of drying and denaturation behavior of whey protein isolate-based coatings. **Drying Technology**. v. 33, p. 1382-1395, 2015.

SEDAGHAT DOOT, A.; NASRABADI, M. N.; GOLI, S. A. H.; TROYS, M. V.; DUBRUEL, P.; DE NEVE, N.; MEEREN, P. V. D. Maillard conjugation of whey protein isolate with water-soluble fraction of almond gum or flaxseed mucilage by dry heat treatment. **Food Research International**. v. 128, p. 108779, 2020.

SEREMET, L.; BOTEZ, E.; NISTOR, O. V.; ANDRONOIU, G.; MOCANU, G. D. Effect of different drying methods on moisture ratio and rehydration of pumpkin slices. **Food Chemistry**, v.195, p. 104-109, 2016.

SETIOWATI, A. D.; VERMEIR, L.; MARTINS, J.; DE MEULENAER, B.; VAN DER MEEREN, P. Improved heat stability of protein solutions and O/W emulsions upon dry heat treatment of whey protein isolate in the presence of low-methoxyl pectin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 510, p. 93-103, 2016.

SGARBIERI, V. C. Propriedades funcionais de proteínas em alimentos. **Boletim SBCTA**, v. 32, p. 105-126, 1998.

SGARBIERI, V. C. **Alimentação e nutrição: fator de saúde e desenvolvimento**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, Almed, 1987.

SHAARI, N. A.; SULAIMAN, R.; RAHMAN, R. A.; BAKAR, J. Production of pineapple fruit (*Ananas comosus*) powder using foam mat drying: Effect of whipping time and egg albumen concentration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, p. e13427, 2018.

SHIRKOLEA, S. S.; MUJUMDAR, A. S.; JAYABALANC, R.; SUTAR, P. P. Dry pasteurization of paprika (*Capsicum annuum* L.) by short time intensive microwave-infrared radiation: Inactivation of *Salmonella Typhimurium* and *Aspergillus flavus* considering quality degradation kinetics. **Food Chemistry**. v. 338, p. 128012, 2021.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; CASTELL-PALOU, A.; ROSSELLO, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v.80, p. 1293-1301, 2007.

SINGH, R. R. B.; RAO, K. H.; ANJANEYULU, A. S. R.; RATIL, G. R. Moisture sorption properties of smoked chicken sausages from spent hen meat, **Food Research International**. v. 34, n. 2-3, p. 143-148, 2001.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Food Science and Technology**. v. 26, n. 1, p. 188-197, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**, (7 th ed). New York, USA: Wiley, 2005. 476 p.

SMITHERS, G. W. Whey-ing up the optionse yesterday, today and tomorrow. **International Dairy Journal**, v. 48, p. 2-14, 2015.

SOUZA, J. L. M.; JUNIOR, A. M.; BITTENCOURT, J. Programação Linear em uma agroindústria: planejamento, redimensionamento e maximização do lucro. **Acta Scientiarum**, v. 21, n. 3, p. 585-589, 1999.

SOUZA, V. B.; THOMAZINI, M.; BALIEIRO, J. C. C.; FÁVARO-TRINDADE, C. S. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the Bordo grape (*Vitis labrusca*). **Food Bioproducts Processing**, v. 93, p. 39-50, 2015.

SPOTTI, M. J.; MARTINEZ, M. J.; PILOSOFF, A. M. R.; CANDIOTI, M.; RUBIOLO, A. C.; CARRARA, C. R. Influence of Maillard conjugation on structural characteristics and rheological properties of whey protein/dextran systems. **Food Hydrocolloids**. v. 39, p. 223-230, 2014.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; KUMAR, K. R.; THARANATHAN, R. N. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 79-85, 2004.

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

STRUMILLO, C. Z.; KUDRA, T. Drying: Principles, Applications and Design. In Hughes, **Research topics in chemical engineering**. v.3, UK: Gordon and Breach Science Publisher, 1986.

TAIWO, K. A.; ANGERSBACH, A.; KNORR, D. Rehydration studies on pretreated and osmotically dehydrated apple slices. **Journal of Food Science**. v. 67, n. 2, p. 842-847, 2002.

TAO, Y.; WU, Y.; YANG, J.; JIANG, N.; WANG, Q.; CHU, D.; HAN, Y.; ZHOU, J. Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of

blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces, **Powder Technology**. v. 323, p. 208-218, 2017.

TAVARES, I. M. C.; SUMERE, B. R.; GÓMEZ-ALONSO, S.; GOMES, E.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; DA-SILVA, R.; LAGO-VANZELA, E. S. Storage stability of the phenolic compounds, color and antioxidant activity of jambolan juice powder obtained by foam mat drying. **Food Research International**, v. 128, e108750, 2019.

TEPE, T. K.; TEPE, B. The comparison of drying and rehydration characteristics of intermittent-microwave and hot-air dried-apple slices. **Heat and Mass Transfer**, v. 56, p. 3047-3057, 2020.

TRAN, C.; T'JOLLYN, I.; LOGIE, J.; VAN DEN BROEK, M.; DE PAEPE, M.; VANSAMBROUCK, B. Performance of heat pump drying system integrated into a blood dryer. **Drying Technology**, v. 34, p. 1677-1689, 2016.

TRAN, T. M. K.; KIRKMAN, T.; NGUYEN, M.; VUONG, Q. V. Effects of drying on physical properties, phenolic compounds and antioxidant capacity of Robusta coffee pulp (*Coffea canephora*). **Heliyon**. v. 6, e04498, 2020.

TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 45, p. 372-376, 2009.

UDDIN, M.; HAWLADER, M.; ZHOU, L. Kinetics of ascorbic acid degradation in dried kiwifruits during storage. **Drying Technology**, v. 19, n. 2, p. 437-446, 2001.

URSACHE, F. M.; ANDRONOIU, D. G.; GHINEA, I. O.; BARBU, V.; COTÂRLET, M.; DUMITRACU, L.; BOTEZ, E.; RÂPEANU, G.; STANCIUC, N. Valorizations of carotenoids from sea buckthorn extract by microencapsulation and formulation of value-added food products. **Journal of Food Engineering**, v. 219, p. 16-24, 2018.

VALKO, M.; IZAKOVIC, M.; MAZUR, M.; RHODES, C. J.; TELSER, J. Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 266, p. 37-56, 2004.

VAN DER SMAN, R. G. M. Hyperelastic models for hydration of cellular tissue. **Soft Matter**. v. 11, p. 7579-7591, 2015.

VARZAKAS, T. H.; LEACH, G. C.; ISRAILIDES, C. J.; ARAPOGLOU, D. Theoretical and experimental approaches towards the determination of solute effective diffusivities in foods. **Enzyme and Microbial Technology**, v.37, p.29-41, 2005.

VEGA-GÁLVEZ, A.; LEMUS-MONDACA, R.; BILBAO-SÁINZ, C.; FITO, P.; ANDRÉS, A. Effect of air drying temperature on the quality of rehydrated dried red bell pepper (*var. Lamuyo*). **Journal of Food Engineering**. v. 85, p. 42-50, 2008.

VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ, S. K.; FIGUEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E.; ROMÁN-GUERRERO, A.; CARRILLO-NAVAS, H.; PÉREZ-ALONSO, C. Sorption

isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). **Carbohydrate Polymers**. v. 121, p. 411-419, 2015.

VIEIRA, R. L. D. **Amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*) características e efeitos das modificações físicas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas**. 101p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UEPG, Ponta Grossa, PR, 2020.

VISHWANATHAN, K. H.; GIWARI, G. K.; HEBBAR, H. U. Infrared assisted dry-blanching and hybrid drying of carrot. **Food Bioproducts Processing**. v. 91, p. 89-94, 2013.

XIE, Y.; ZHANG, Y.; XIE, Y.; LI, X.; LIU, Y.; GAO, Z. Radio frequency treatment accelerates drying rates and improves vigor of corn seeds. **Food Chemistry**. v. 319, 2020.

WANG, H. Y.; QIAN, H.; YAO, W. R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: structure and biological activity. **Food Chemistry**, v. 128, p. 573-584, 2011.

WEI, Q.; HUANG, J.; ZHANG, Z.; LIA, D.; LIU, C.; XIAO, Y.; LAGNIKA, C.; ZHANG, M. Effects of different combined drying methods on drying uniformity and quality of dried taro slices. **Drying Technolog.** v. 36, p. 1515-1522, 2018.

WESKA, R. F.; BRIZIO, A. P.; PINTO, L. A. A. **Avaliação Das Características Do Produto Obtido Na Secagem De Maçã Fuji (*Mallus Percicae*) Em Camada Delgada**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Anais do XVI COBEQ, 2006.

WELTI-CHANGES, J.; PÉREZ, E.; GUERRERO-BELTRÁN, J. A.; ALZAMORA, S. M.; VERGARA-BALDERAS, F. Chapter 13: Applications of water activity: management in the food industry. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames, USA: Blackwell Publishing Professional, p. 109-154, 2020.

WINICZENKO, R.; KALETA, A.; GÓMICKI, K.; CHOIŃSKA, A. Impact of drying parameters and methods on the volume increase of dried apples during their rehydration. **Agricultural Engineering**, v. 2, p. 219-228, 2014.

WONG, B. T.; DAY, L.; AUGUSTIN, M. A. Deamidated wheat protein–dextran Maillard conjugates: Effect of size and location of polysaccharide conjugated on steric stabilization of emulsions at acidic pH. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1424-1432, 2011.

WU, S. P.; HU, J.; WEI, L. T.; DU, Y. M.; SHI, X. W.; ZHANG, L. N. Antioxidant and antimicrobial activity of Maillard reaction products from xylan with chitosan/chitooligomer/glucosamine hydrochloride/taurine model systems. **Food Chemistry**, v. 148, p. 196-203, 2014.

YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M. J.; OLIVEIRA, F. A. R. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. *Journal of Food Engineering*. v. 86, n. 3, p. 342-348, 2008.

YANG, X. Chapter 22 – Linear programming. **Engineering mathematics with examples and applications**. p. 259-265, 2017.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z.; WANG, J.; LI, S. A comparative study on intermittent heat pump drying process of chinese cabbage (*Brassica campestris L.ssp*) seeds. **Food Bioproducts Processing**. v. 91, p. 381-388, 2013.

YAZDANPANA, N.; LANGRISH, T. A. G. Crystallization and drying of milk powder in a multiple-stage fluidized bed dryer. **Drying Technology**. v. 29, p. 1046-1057, 2011.

YOGENDRARAJAH, P.; SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; SAEGER, S. D.; MEULENAER, B. D. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum L.*). **LWT - Food Science and Technology**. v. 64, p. 177-188, 2015.

YU, Y.; JIN, T. Z.; FAN, X.; XU, Y. Osmotic dehydration of blueberries pretreated with pulsed electric fields: effects on dehydration kinetics, and microbiological and nutritional qualities, **Drying Technology**, v. 35, p. 1543- 1551, 2016.

ZHANG, B.; XIONG, S.; LI, X.; LI, L.; XIE, F.; CHEN, L. Effect of oxygen glow plasma on supramolecular and molecular structures of starch and related mechanism. **Food Hydrocolloids**. v. 37, p. 69-76, 2014.

ZHANG, Z.; LIU, Z.; LIU, C.; LI, D.; JIANG, N.; LIU, C. Effects of ultrasound pretreatment on drying kinetics and quality parameters of button mushroom slices **Drying Technology**, v. 34, p. 1791-1800, 2016.

ZHAO, Y.; JIANG, Y.; ZHENG, B.; ZHUANG, W.; ZHENG, Y.; TIAN, Y. Influence of microwave vacuum drying on glass transition temperature, gelatinization temperature, physical and chemical qualities of lotus seeds. **Food Chemistry**. v. 228, p.167-176, 2017.

ZHENG, Y.; SHI, J.; PAN, Z.; CHENG, Y.; ZHANG, Y.; LI, N. Effect of heat treatment, pH, sugar concentration, and metal ion addition on green color retention in homogenized puree of Thompson seedless grape. **LWT Food Science and Technology**. v. 55, p. 595-603, 2014.

ZIELINSKA, M.; MARKOWSKI, M. The influence of microwave-assisted drying techniques on the rehydration behavior of blueberries (*Vaccinium corymbosum L.*), **Food Chemistry**, v. 196, p. 1188-1196, 2016.

ZOTARELLI, M. F., SILVA, V. M., DURIGON, A., HUBINGER, M. D., LAURINDO, J. B. Production of mango powder by spray drying and cast-tape drying. **Powder Technology**. v. 305, p. 447-454, 2017.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Tabelas referentes aos dados de temperaturas e umidade do ar nos experimentos realizados em leito de jorro cone-cilíndrico.

Tabela A.1: Temperaturas do ar de secagem da pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo em leito de jorro cone-cilíndrico na condição 90°C e 7,5% (m m⁻¹).

Umidade abs do ar ambiente: 0,01699 kg _{água} kg ⁻¹ ar seco					
T Tempo (min)	T entrada (°C)	T saída (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)	T
0	90	81	64	49	
2	90	81	64	49	
4	90	80	64	49	
6	90	80	64	48	
8	90	80	62	47	
10	90	81	62	49	
12	90	81	62	49	
14	90	80	62	49	
16	90	80	62	48	
18	90	80	62	47	
20	90	79	62	47	
22	90	79	62	47	
24	90	79	62	47	
26	90	79	62	47	
28	90	79	62	47	
30	90	79	62	47	
35	90	79	62	47	
40	90	79	62	47	
45	90	79	62	45	
50	90	78	61	45	
55	90	78	61	45	
60	90	77	61	45	
65	90	77	61	45	
70	90	76	61	45	
75	90	75	61	45	
80	90	75	61	45	
85	90	75	61	45	
90	90	75	61	45	
95	90	75	61	45	
100	90	75	61	45	
105	90	76	61	45	
110	90	75	61	45	
115	90	75	61	45	
120	90	75	61	45	
125	90	75	61	45	
130	90	75	61	45	
135	90	75	61	45	
140	90	74	61	45	
145	90	74	61	45	
150	90	74	61	45	
155	90	74	61	45	
160	90	74	61	45	
165	90	74	61	45	
170	90	74	61	45	
175	90	74	61	45	
180	90	74	61	45	
185	90	74	61	45	
190	90	74	61	45	
195	90	74	61	45	

200	90	74	61	45
205	90	74	61	45
210	90	74	61	45
215	90	74	61	45
220	90	74	61	45
225	90	74	61	45
230	90	74	61	45
235	90	74	61	45
240	90	73	61	45

Tabela A.2: Temperaturas do ar de secagem da pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo em leito de jorro cone-cilíndrico na condição 90°C e 10% (m m⁻¹).

Umidade abs do ar ambiente: 0,01598 kg _{água} kg ⁻¹ arseco					
T Tempo (min)	T entrada (°C)	T saída (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)	T
0	90	81	64	45	
2	90	81	64	44	
4	90	82	65	44	
6	90	80	66	44	
8	90	80	64	45	
10	90	79	64	46	
12	90	78	64	44	
14	90	77	63	44	
16	90	76	63	43	
18	90	75	63	43	
20	90	75	63	42	
22	90	75	63	41	
24	90	74	63	41	
26	90	74	63	40	
28	90	74	63	38	
30	90	74	63	38	
35	90	74	63	38	
40	90	74	63	38	
45	90	72	63	38	
50	90	71	61	38	
55	90	71	61	38	
60	90	71	61	38	
65	90	71	61	38	
70	90	71	61	37	
75	90	71	61	37	
80	90	71	61	38	
85	90	71	61	38	
90	90	71	61	38	
95	90	71	61	39	
100	90	70	61	39	
105	90	70	61	38	
110	90	70	61	38	
115	90	70	61	38	
120	90	70	61	38	
125	90	70	61	38	
130	90	70	61	38	
135	90	70	61	38	
140	90	70	61	38	
145	90	70	61	38	
150	90	70	61	38	
155	90	70	61	38	
160	90	70	61	38	
165	90	70	61	38	
170	90	70	61	38	
175	90	70	61	38	
180	90	70	61	38	
185	90	70	61	38	
190	90	70	61	38	
195	90	70	61	38	

200	90	69	61	38
205	90	69	61	38
210	90	69	61	38
215	90	69	61	38
220	90	69	61	38
225	90	69	61	38
230	90	69	61	38
235	90	69	61	38
240	90	69	61	38

Tabela A.3: Temperaturas do ar de secagem da pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo em leito de jorro cone-cilíndrico na condição 100°C e 7,5% (m m⁻¹).

Umidade abs do ar ambiente: 0,009663 kg _{água} kg ⁻¹ _{arseco}					
T Tempo (min)	T entrada (°C)	T saída (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)	T
0	100	87	60	48	
2	100	87	60	49	
4	100	87	61	49	
6	100	88	61	48	
8	100	87	60	48	
10	100	86	60	49	
12	100	86	61	48	
14	100	86	61	47	
16	100	86	60	47	
18	100	85	60	47	
20	100	85	60	47	
22	100	85	60	46	
24	100	85	60	46	
26	100	85	60	45	
28	100	85	60	45	
30	100	83	60	46	
35	100	83	60	46	
40	100	83	60	46	
45	100	83	60	46	
50	100	83	60	46	
55	100	83	58	46	
60	100	83	58	46	
65	100	83	58	46	
70	100	83	58	46	
75	100	83	58	46	
80	100	83	58	46	
85	100	83	58	46	
90	100	83	58	46	
95	100	83	58	46	
100	100	83	58	46	
105	100	83	58	46	
110	100	83	58	46	
115	100	83	58	46	
120	100	83	58	46	
125	100	83	58	46	
130	100	83	58	46	
135	100	83	58	46	
140	100	83	58	46	
145	100	83	58	46	
150	100	83	58	46	
155	100	83	58	46	
160	100	83	58	46	
165	100	83	58	46	
170	100	83	58	46	
175	100	83	58	46	

180	100	83	58	46
185	100	83	58	46
190	100	83	58	46
195	100	83	58	46
200	100	83	58	46
205	100	83	58	46
210	100	83	58	46
215	100	83	58	46
220	100	83	58	46
225	100	83	58	46
230	100	83	58	44
235	100	83	58	44
240	100	83	58	44

Tabela A.4: Temperaturas do ar de secagem da pasta de vegetal enriquecida com soro de queijo em leito de jorro cone-cilíndrico na condição 100°C e 10% (m m⁻¹).

Umidade abs do ar ambiente: 0,01128 kg _{água} kg ⁻¹ ar seco				
T Tempo (min)	T entrada (°C)	T saída (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)
0	100	84	67	48
2	100	84	67	49
4	100	83	66	49
6	100	83	65	48
8	100	82	66	48
10	100	81	65	49
12	100	81	65	48
14	100	80	66	47
16	100	80	66	47
18	100	80	66	47
20	100	79	66	47
22	100	79	66	46
24	100	79	66	47
26	100	79	66	47
28	100	79	66	47
30	100	79	66	47
35	100	79	66	46
40	100	79	66	46
45	100	79	66	46
50	100	78	66	46
55	100	78	66	46
60	100	78	66	46
65	100	79	66	46
70	100	79	66	46
75	100	79	66	46
80	100	78	66	46
85	100	78	66	46
90	100	78	66	46
95	100	79	66	46
100	100	79	66	46
105	100	79	66	46
110	100	79	66	46
115	100	79	66	46
120	100	79	66	46
125	100	79	66	46
130	100	79	66	46
135	100	79	66	46
140	100	79	66	46
145	100	79	66	46
150	100	79	65	46
155	100	79	65	45
160	100	79	65	45
165	100	79	65	44
170	100	79	65	44
175	100	79	65	44

180	100	79	65	44
185	100	79	65	44
190	100	79	65	44
195	100	79	65	44
200	100	79	65	44
205	100	79	65	44
210	100	79	65	44
215	100	79	65	44
220	100	79	65	44
225	100	79	65	44
230	100	79	65	44
235	100	79	65	44
240	100	79	65	44

APÊNDICE B: Umidade de equilíbrio ($\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{ss}}$ b.s.) obtida para cada de experimento de secagem (40, 50 e 60°C) para cada isoterma (dessorção e adsorção) nas diferentes temperaturas (20, 30, 40, 50, 60 e 70°C).

Tabela B.1 – Umidade de equilíbrio obtida no experimento da isoterma de dessorção para pasta de vegetais *in natura*.

% [H ₂ SO ₄]	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
20	0,740±0,001	0,734±0,002	0,733±0,004	0,727±0,001	0,718±0,001	0,712±0,003
25	0,531±0,001	0,524±0,009	0,521±0,012	0,516±0,002	0,519±0,009	0,512±0,006
30	0,407±0,002	0,405±0,008	0,399±0,006	0,394±0,002	0,386±0,017	0,380±0,007
35	0,31±0,002	0,306±0,001	0,303±0,001	0,298±0,005	0,295±0,001	0,298±0,014
40	0,247±0,001	0,238±0,001	0,235±0,001	0,236±0,009	0,235±0,006	0,227±0,004
45	0,199±0,001	0,195±0,003	0,191±0,002	0,192±0,009	0,194±0,008	0,188±0,008
50	0,166±0,001	0,160±0,001	0,160±0,003	0,153±0,038	0,151±0,003	0,152±0,004
55	0,141±0,002	0,135±0,002	0,138±0,004	0,131±0,004	0,127±0,002	0,121±0,027
60	0,121±0,002	0,118±0,001	0,117±0,002	0,118±0,010	0,117±0,008	0,117±0,014
65	0,098±0,007	0,089±0,011	0,086±0,010	0,081±0,007	0,078±0,011	0,074±0,009
70	0,090±0,006	0,086±0,007	0,079±0,004	0,072±0,006	0,069±0,004	0,065±0,003

*Valores médios ± desvio padrão (triplicata)

Tabela B.2 – Umidade de equilíbrio obtida no experimento da isoterma de adsorção para pasta de vegetais enriquecida seca a 40 °C.

% [H ₂ SO ₄]	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
70	0,037±0,001	0,030±0,001	0,024±0,001	0,017±0,001	0,010±0,001	0,006±0,001
65	0,055±0,001	0,047±0,002	0,039±0,002	0,029±0,001	0,020±0,001	0,011±0,001
60	0,067±0,001	0,057±0,003	0,050±0,003	0,043±0,001	0,030±0,001	0,019±0,001
55	0,078±0,007	0,065±0,009	0,060±0,009	0,056±0,001	0,042±0,001	0,040±0,004
50	0,110±0,006	0,097±0,007	0,085±0,007	0,072±0,001	0,058±0,001	0,046±0,003
45	0,125±0,001	0,112±0,001	0,104±0,001	0,092±0,001	0,076±0,001	0,062±0,001
40	0,155±0,006	0,143±0,003	0,133±0,003	0,118±0,001	0,100±0,001	0,086±0,001
35	0,195±0,002	0,181±0,001	0,169±0,001	0,157±0,001	0,138±0,001	0,120±0,001
30	0,245±0,005	0,239±0,001	0,230±0,001	0,219±0,001	0,200±0,001	0,178±0,001
25	0,339±0,002	0,317±0,004	0,310±0,004	0,290±0,001	0,262±0,001	0,255±0,001
20	0,456±0,001	0,443±0,001	0,435±0,001	0,423±0,001	0,391±0,001	0,374±0,001

*Valores médios ± desvio padrão (triplicata)

Tabela B.3 – Umidade de equilíbrio obtida no experimento da isoterma de adsorção para pasta de vegetais enriquecida seca a 50 °C.

% [H ₂ SO ₄]	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
70	0,036±0,001	0,026±0,001	0,020±0,002	0,014±0,002	0,010±0,001	0,005±0,001
65	0,053±0,001	0,044±0,001	0,037±0,001	0,026±0,001	0,019±0,001	0,011±0,001
60	0,067±0,001	0,056±0,001	0,049±0,001	0,040±0,001	0,028±0,001	0,018±0,001
55	0,076±0,007	0,063±0,007	0,060±0,004	0,054±0,001	0,041±0,001	0,039±0,001
50	0,106±0,006	0,094±0,006	0,084±0,005	0,070±0,001	0,055±0,001	0,043±0,003
45	0,120±0,001	0,110±0,001	0,101±0,002	0,090±0,001	0,073±0,002	0,062±0,001
40	0,158±0,006	0,143±0,006	0,130±0,004	0,116±0,002	0,099±0,001	0,083±0,002
35	0,191±0,002	0,181±0,002	0,166±0,001	0,152±0,001	0,137±0,001	0,117±0,001
30	0,244±0,005	0,235±0,005	0,225±0,003	0,211±0,002	0,199±0,001	0,175±0,001
25	0,326±0,002	0,314±0,002	0,300±0,008	0,285±0,001	0,262±0,001	0,252±0,001
20	0,446±0,001	0,440±0,001	0,439±0,003	0,420±0,001	0,391±0,001	0,371±0,001

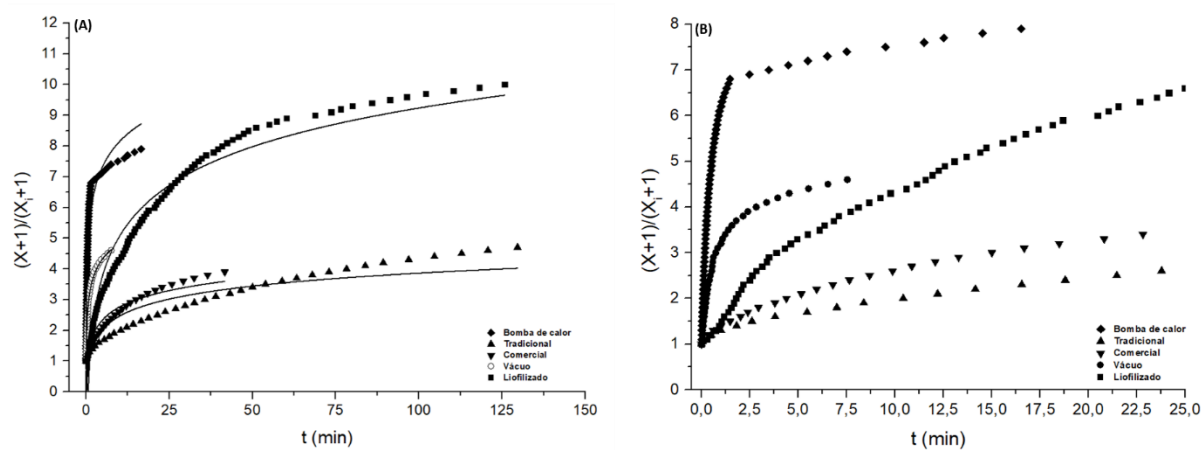
*Valores médios ± desvio padrão (triplicata)

Tabela B.4 – Umidade de equilíbrio obtida no experimento da isoterma de adsorção para pasta de vegetais enriquecida seca a 60°C.

% [H ₂ SO ₄]	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
70	0,029±0,003	0,025±0,001	0,021±0,001	0,012±0,002	0,009±0,001	0,004±0,001
65	0,051±0,002	0,043±0,002	0,036±0,001	0,025±0,001	0,017±0,001	0,012±0,002
60	0,065±0,001	0,056±0,001	0,050±0,001	0,038±0,001	0,025±0,002	0,016±0,001
55	0,073±0,007	0,062±0,008	0,058±0,005	0,050±0,001	0,040±0,001	0,035±0,005
50	0,105±0,009	0,090±0,004	0,082±0,003	0,067±0,001	0,055±0,001	0,041±0,001
45	0,118±0,001	0,108±0,001	0,100±0,001	0,089±0,003	0,072±0,001	0,059±0,001
40	0,154±0,006	0,138±0,002	0,127±0,001	0,111±0,001	0,095±0,002	0,083±0,002
35	0,187±0,002	0,179±0,001	0,165±0,002	0,150±0,001	0,136±0,002	0,116±0,001
30	0,240±0,006	0,234±0,001	0,225±0,005	0,210±0,001	0,196±0,001	0,174±0,001
25	0,321±0,001	0,310±0,004	0,299±0,004	0,280±0,001	0,259±0,001	0,249±0,002
20	0,446±0,001	0,434±0,001	0,422±0,001	0,412±0,001	0,390±0,001	0,372±0,001

*Valores médios ± desvio padrão (triplicata)

APÊNDICE C: Adimensional de reidratação para os experimentos: (A) tempo total de reidratação e (B) amplitude da região de maior reidratabilidade.



APÊNDICE D: Composição centesimal e valor calórico dos constituintes da pasta de vegetais enriquecida.**Tabela D.1** – Composição centesimal e valor calórico dos vegetais e do soro de leite.

Constituintes	Proteína* (%, b.s.)	Lipídios* (%, b.s.)	Cinzas* (%, b.s.)	Fibras* (%, b.s.)	Carboidratos * (%, b.s.)	Calorias* (kcal 100g ⁻¹)
Tomate	29,5±1,0 ^a	3,0±0,1 ^a	14,3±0,3 ^a	18,4±0,1 ^a	34,7±0,1 ^a	284,1±0,4 ^a
Cebola	26,3±0,3 ^b	2,2±0,2 ^b	5,3±0,1 ^b	4,8±0,1 ^b	59,7±0,1 ^b	372,3±0,2 ^b
Batata	14,5±0,1 ^c	0,9±0,1 ^c	1,1±0,1 ^c	3,1±0,1 ^c	80,4±0,1 ^c	387,3±0,1 ^c
Couve	21,9±1,8 ^d	6,8±0,1 ^d	14,3±0,1 ^a	10,3±0,1 ^d	46,8±0,1 ^d	335,9±0,3 ^d
Cenoura	26,4±0,3 ^e	1,8±0,1 ^e	8,7±0,2 ^d	10,6±0,1 ^d	52,5±0,1 ^e	331,8±0,2 ^e
Soro de leite em pó	11,0±0,9 ^g	2,2±0,3 ^g	5,7±1,0 ^b	-	81,0±0,2 ^g	388,1±0,3 ^g
Óleo de soja	-	100±0,0 ^h	-	-	-	884,0±0,1 ^h

*Valor médio ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05).

