



**BÁRBARA JORDANA GONÇALVES**

**USING INFRARED (IR) THERMOGRAPHY IN  
THE FREEZE-DRYING PROCESS  
OF MODEL SOLUTIONS**

**LAVRAS – MG  
2017**

**BÁRBARA JORDANA GONÇALVES**

**USING INFRARED (IR) THERMOGRAPHY IN THE FREEZE-DRYING  
PROCESS OF MODEL SOLUTIONS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Gonçalves, Bárbara Jordana.

Using infrared (IR) thermography in the freeze-drying process of  
model solutions/ Bárbara Jordana Gonçalves. - 2017.

84 p. : il.

Orientador(a): Jaime Vilela de Resende.

.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. IR Thermography. 2. Freeze-drying. 3. Carrier agents. I.  
Resende, Jaime Vilela de. . II. Título.

**BÁRBARA JORDANA GONÇALVES**

**USING INFRARED (IR) THERMOGRAPHY IN THE FREEZE-DRYING  
PROCESS OF MODEL SOLUTIONS**

**USO DA TERMOGRAFIA DE INFRAVERMELHO NO PROCESSO DE  
LIOFILIZAÇÃO DE SOLUÇÕES MODELO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 26 de abril de 2017.

Dra. Bruna de Souza Nascimento	UFLA
Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado	UFLA
Dr. Roney Alves da Rocha	UFLA
Dr. Rogério Amaro Gonçalves	IFMG

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2017**

*Aos meus pais, Antonio e Sandra, e a minha irmã, Caroline,  
pelo incentivo, confiança e amor de sempre.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meus caminhos e permitir esta conquista.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA), pela oportunidade concedida para a realização do Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para a pesquisa.

Ao meu orientador, professor Jaime Vilela de Resende, pela orientação, apoio, dedicação, paciência e ensinamentos que foram de grande valia para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Refrigeração de Alimentos que estiveram ao meu lado durante todo esse percurso, em especial ao Tales, Cris, Isis, Carla, Jacy, Isabela, Sérgio, Natália.

À minha amiga Magui por toda a amizade, dedicação, parceria de sempre. Seu apoio foi essencial.

Ao professores Roney Alves da Rocha, Rogério Gonçalves e à professora Bruna de Souza Nascimento, pela participação, pelos ensinamentos e sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

Aos meus pais e minha irmã pelo carinho, incentivo e dedicação.

Ao meu namorado Thiago, pelo amor, apoio, companheirismo, compreensão e carinho de sempre.

Aos meus familiares e amigos que torceram por mim.

A todos que, de alguma forma, contribuíram e estiveram ao meu lado para a realização deste trabalho.

*Muito Obrigada!*

## RESUMO GERAL

Dentre os métodos de secagem, a liofilização é utilizada para a obtenção da alta qualidade dos produtos. Para simular ensaios de polpas de frutas diferentes matrizes de géis têm sido empregadas, com destaque para a gelatina que facilita o processo de liofilização, uma vez que sua temperatura de colapso é elevada e aumenta a estabilidade térmica do produto. Neste trabalho objetivou-se estudar, por meio da técnica da termografia infravermelho, os processos de transferência de calor durante a liofilização de soluções modelo, adicionada de agentes veiculares (sacarose, etanol e maltodextrina), além de determinar os parâmetros reológicos e microestruturais dos sistemas modelo e estabelecer possíveis correlações entre eles. Uma caracterização reológica das soluções modelo foi realizada por meio de testes de cisalhamento no estado estacionário para a determinação da viscosidade em diferentes temperaturas (0 °C a 40 °C) e uma equação semelhante ao modelo de *Arrhenius* foi utilizada para avaliar o efeito da temperatura na viscosidade aparente. Em adição, as análises microestruturais foram realizadas através do microscópio eletrônico de varredura. A termografia de infravermelho mostrou-se útil na avaliação da transferência de calor durante o processo de liofilização, permitindo obter o histórico de temperatura. Os modelos Lei de Newton e Lei da Potência foram os que apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais. Os tratamentos adicionados de sacarose e de sacarose combinada com etanol mostraram-se mais viscosos, enquanto o tratamento apenas com etanol apresentou menor viscosidade aparente. Houve também um decréscimo da viscosidade em função da temperatura de 10 °C para a de 40 °C. Os tratamentos acrescidos de etanol com sacarose e de maltodextrina com sacarose contribuíram para uma maior cristalização dos pós. A adição de etanol e de etanol combinado com sacarose promoveu um menor encolhimento da amostra em relação aos outros tratamentos. Neste contexto, observa-se que apenas nestes tratamentos não houve constatação de colapso, responsável pelo encolhimento que afeta a qualidade do produto. Em geral, a adição de sacarose combinada com etanol, mostrou-se mais eficiente no processo de liofilização. O estudo dos parâmetros que envolvem a matriz dos alimentos é essencial para uma melhor compreensão e otimização de processos como a liofilização.

**Palavras-chave:** Termografia IR. Liofilização. Agentes veiculares.

## GENERAL ABSTRACT

Among the drying methods, freeze-drying is used to obtain the high quality of the products. Different gel matrices have been employed to simulate fruit pulp assays, especially the gelatin. It facilitates the freeze-drying process, since its collapse temperature is high and increases the thermal stability of the product. The objectives of the present work were to apply the infrared thermography technique to study the heat transfer processes during the freeze-drying of model solutions added with carrier agents (sucrose, ethanol and maltodextrin). Also to determine the rheological and microstructural parameters of the model systems, establishing possible correlations amongst them. A rheological characterization of the model solutions was performed through shear tests at steady state for determining the viscosity at different temperatures (0 °C to 40 °C). An equation similar to the Arrhenius model was used to evaluate the effect of temperature on the apparent viscosity. In addition, microstructural analyses were carried out using a scanning electron microscope. The infrared thermography was useful to evaluate the heat transfer during the freeze-drying process, allowing to obtain the temperature history. The Newton Law and Power Law models have provided the best statistical adjustments to the experimental data. The treatments using sucrose and sucrose combined with ethanol have shown to be more viscous, while the treatment with ethanol alone presented lower apparent viscosity. There was also a decrease in viscosity as a function of temperature from 10 °C to 40 °C. The treatments with ethanol and sucrose and those with maltodextrin and sucrose contributed to a higher crystallization of the powders, respectively. The addition of ethanol and ethanol combined with sucrose promoted a smaller shrinkage of the sample compared to the other treatments. In this context, it was observed that only in these treatments there was collapse, which is responsible for the shrinkage that affects the quality of the product. In general, the addition of sucrose combined with ethanol was more efficient in the freeze-drying process. The study of parameters involving the food matrix is essential for a better understanding and optimization of processes such as freeze-drying.

**Keywords:** IR Thermography. Freeze-drying. Carrier agents.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1 – Distribuição da umidade em um material submetido ao processo de liofilização. ....	22
Figura 2 – Diagrama do perfil de temperatura do produto durante a liofilização. ....	23
Figura 3 – Fluxograma do comportamento dos fluidos quanto a viscosidade. ....	31

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Figure 1 – Experimental apparatus for sample temperature measurements. ....	54
Figure 2 – Temperature histories as a function of time of model solutions during the freeze-drying process: (a) treatments T1 (gelatin), T2 (gelatin + ethanol) and T3 (gelatin + maltodextrin); (b) T4 treatments (gelatin + sucrose), T5 (gelatin + sucrose + ethanol) and T6 (gelatin + sucrose + maltodextrin). ....	59
Figure 3 – Thermograms of the solution model T2 (gelatin with ethanol) at: a) 0 hours; b) 24 hours and; c) 48 hours and dimensionless scale - d/D from 0 to 1. ....	63
Figure 4 – Freeze-drying temperature profiles of GMS as a function of the dimensionless distance. ....	64
Figure 5 – Relation between the apparent viscosity and shear rate of the GMS at different temperatures. ....	69
Figure 6 – Relation between the apparent viscosity and the temperature using the Arrhenius model at $100 \text{ s}^{-1}$ . ....	70
Figure 7 – Shrinkage of the sample T4: (a) T4 (gelatin and sucrose) before; and (b) T4 after the freezing process. ....	73
Figure 8 – Photomicrographs obtained by SEM of the GMS after the freeze-drying process. (a) gelatin; (b) gelatin + ethanol; (c) gelatin + maltodextrin; (1) without sucrose and; (2) with sucrose. ....	76

## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Table 1 –	Description of the treatments used in the experiment. ....	52
Table 2 –	Means and standard deviations for moisture contents (U) and water activity ( $a_w$ ) of the GMS and freeze-dried powders. ....	66
Table 3 –	Activation energy ( $E_a$ ) obtained by adjusting the Arrhenius model in relation to the apparent viscosity at a shear rate of $30.3 \text{ s}^{-1}$ and $100 \text{ s}^{-1}$ .....	71
Table 4 –	Mean values and standard deviations for the shrinkage analysis of the different treatments of model solutions.....	73

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Simulação de polpa de fruta através de solução modelo</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Secagem de alimentos</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Fundamentos da transferência de calor</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Liofilização</b> .....	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Agentes veiculares</b> .....	<b>25</b>
<b>3.4</b>	<b>Colapso de alimentos</b> .....	<b>27</b>
<b>3.5</b>	<b>Comportamento reológico</b> .....	<b>29</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Cisalhamento no estado estacionário</b> .....	<b>29</b>
<b>3.6</b>	<b>Termografia de infravermelho</b> .....	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL</b> .....	<b>37</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>38</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO</b> .....	<b>46</b>
	<b>ARTIGO 1 – INFRARED (IR) THERMOGRAPHY APPLIED IN THE FREEZE-DRYING OF GELATIN MODEL SOLUTIONS ADDED WITH CARRIER AGENTS</b> .....	<b>46</b>

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1 INTRODUÇÃO**

A secagem ou desidratação é a técnica de conservação de alimentos mais difundida. Por ter a capacidade de diminuir a quantidade de água presente no alimento, mais precisamente sua atividade de água, a secagem impede o desenvolvimento microbiológico e inibe a maioria das reações químicas e enzimáticas que provocam alterações nos produtos. A secagem é um método que agrega valor comercial aos frutos, diversifica sua utilização, reduz o desperdício, perdas pós-colheita e pode possibilitar a sua comercialização por longos períodos com menor dependência de condições sazonais.

Dentre os métodos de secagem, a liofilização é um processo bastante empregado, pois resulta em produtos com uma qualidade superior em comparação aos produtos secos por métodos convencionais, além de apresentar altas taxas de reidratação, produtos com o mínimo ou nenhum grau de encolhimento, alta porosidade e qualidade sensorial elevada. O processo de liofilização é constituído pela etapa de congelamento inicial, no qual uma substância é previamente congelada com o propósito de controlar o crescimento dos cristais de gelo evitando possíveis danos à estrutura e, pela etapa de secagem, onde a quantidade de solvente, geralmente água, é reduzida por sublimação (secagem primária) e, posteriormente, por dessorção (secagem secundária), em condições especiais de temperatura e pressão. No entanto, o processo de secagem por liofilização faz com que certas alterações produzam estruturas amorfas e higroscópicas, que reduzem a vida útil e a estabilidade do produto final.

Em frutos desidratados, o conhecimento do comportamento higroscópico é uma das propriedades que merece atenção, por estar relacionado

à estabilidade física, química e microbiológica dos produtos. Para simular ensaios com polpas de frutas, tem-se usado soluções modelo com diferentes tipos de géis, como a gelatina, que facilita o processo de liofilização por apresentar temperatura de colapso elevada e servir como um bom ingrediente para uma formulação em pó, visto que irá aumentar a estabilidade térmica do produto.

Alimentos em pó com altas higroscopicidades promovem um fenômeno conhecido como *caking* (aglomeração), que dificulta a sua utilização. Para a alta estabilidade dos pós é essencial a sua obtenção no estado cristalino, que é caracterizado pelo arranjo tridimensional ordenado das moléculas. Dessa maneira, a adição de alguns solventes orgânicos, tais como álcoois, antes do congelamento, reduz de forma significativa a solubilidade do açúcar constituinte e possibilita a sua cristalização pela supersaturação do sistema. A adição de pequenos cristais de açúcares é outra opção para auxiliar na indução da cristalização, visto que atuam no processo de nucleação heterogênea. Já a maltodextrina, carboidrato de alto peso molecular, também tem sido empregada na produção de pós, em razão da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) aumentar com a massa molecular. Dessa forma, a  $T_g$  pode ser utilizada como um parâmetro de referência para determinar a estabilidade dos sistemas alimentares, tais como as alterações estruturais do tipo viscosidade, aglomeração, aglutinação e cristalização que podem ocorrer em pós alimentares amorfos quando armazenados à temperatura acima da  $T_g$ .

Para que cada etapa do processo de fabricação de certos produtos derivados de frutas seja economicamente viável, é essencial o conhecimento das propriedades físicas e químicas da polpa submetida a tais processos. Dentre essas propriedades, o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque, sendo adequado não só como medida de qualidade, mas também em

projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos, tais como bombas, sistemas de agitação e tubulações.

A avaliação da dinâmica da distribuição da temperatura na superfície dos produtos é considerada outro ponto importante, uma vez que fornece informações relevantes sobre a qualidade do alimento ao longo do processo de liofilização, e pode ser realizada por meio da aplicação da termografia de infravermelho. Tal técnica de processamento de imagem bidimensional é capaz de transformar a radiação térmica, gravada por uma câmera, em uma imagem termográfica ou termograma, que representa a temperatura específica distribuída na superfície do produto. A termografia é uma técnica de medição muito rápida e que permite a análise de objetos em movimento. É uma ferramenta de análise não destrutiva e não possui contato com o produto, de modo que nenhum dano mecânico ou contaminação do objeto de estudo possa ocorrer durante o processo.

Portanto, é razoável lançar a hipótese de que a termografia de infravermelho possa ser uma ferramenta eficiente para a monitoração dinâmica do processo de liofilização de soluções modelo. Considerando a tendência de novas pesquisas em desenvolverem métodos não destrutivos e de rápidas interpretações, este trabalho tem como proposta desenvolver um dispositivo experimental para o estudo da transferência de calor na secagem por liofilização das soluções modelo e, realizar um estudo para correlacionar a técnica de processamento de imagens com a câmera de infravermelho na correlação com as análises reológicas, térmicas e microestruturais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Empregar a técnica da termografia de infravermelho, a fim de avaliar em tempo real a transferência de calor no processo de liofilização de soluções modelo de gelatina adicionadas de agentes veiculares (sacarose, etanol e maltodextrina), para obtenção dos históricos de temperatura.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Desenvolver um dispositivo experimental para o estudo da transferência de calor na secagem por liofilização das soluções modelo;
- b) Obter pós liofilizados a partir de solução modelo e verificar o tempo de residência do produto durante a liofilização;
- c) Determinar os parâmetros reológicos, térmicos e microestruturais dos sistemas modelo;
- d) Estabelecer possíveis correlações entre as propriedades reológicas, térmicas e microestruturais dos pós liofilizados associados ao processo dinâmico de transferência de calor;
- e) Avaliar o efeito dos agentes veiculares e determinar entre as combinações, a que resulte na maior estabilidade do produto desidratado.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

O texto a seguir está organizado de forma a: enfatizar a necessidade da avaliação da transferência de calor no processo de liofilização de soluções modelo que simulam polpas de fruta; apontar os principais agentes veiculares empregados para melhorar a qualidade final dos pós; indicar as tecnologias que permitem a avaliação dos parâmetros reológicos, térmicos e microestruturais; dispor de nova tecnologia como a termografia de infravermelho para a obtenção dos históricos de temperatura durante o processo de liofilização.

#### 3.1 Simulação de polpa de fruta através de solução modelo

Em detrimento da alta perecibilidade dos frutos e da sazonalidade da produção agrícola, a comercialização de frutas processadas em forma de polpas apresenta grande valor, evitando desperdícios e minimizando as perdas que podem ocorrer durante a comercialização do produto *in natura*, além de permitir estender sua vida útil com manutenção da qualidade (EVANGELISTA; VIEITES, 2006). A sua maior aplicação é como matéria-prima para outras indústrias, como a de sucos, sorvetes, doces, iogurtes, biscoitos, bolos, alimentos infantis, entre outros (MATTA et al., 2005).

Polpa de fruta é definida, segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2000), como:

produto não fermentado, não concentrado, não diluído, obtido pelo esmagamento de frutos polposos por meio de um processo tecnológico adequado, com um teor mínimo de sólidos totais proveniente da parte comestível dos frutos, específico para cada um deles (BRASIL, 2000, p. 1).

A qualidade da polpa está relacionada à preservação de seus nutrientes e de suas características físico-químicas e sensoriais, o que dependerá do controle realizado em todas as etapas do processamento (CÔRREA NETO; FARIA, 1999). A indústria de polpa de frutas, apresenta como finalidade a obtenção de produtos com características sensoriais e nutricionais próximas às da fruta *in natura*, com a segurança microbiológica e a qualidade visando atender às exigências do consumidor e da legislação vigente (BRASIL, 2000).

A polpa é um produto suscetível à degradação pela ação do calor, de microrganismos, de enzimas, de oxigênio e da luz, durante o processamento e o período de estocagem. Segundo De Marchi (2001), a polpa poderá sofrer degradação com alteração de seu valor nutricional, do aroma e do sabor, dependendo da temperatura de estocagem, do oxigênio residual e da permeabilidade da embalagem ao oxigênio, entre outros fatores, que podem limitar sua vida útil. Para a conservação desses produtos, a secagem representa um dos mais importantes métodos de conservação de alimentos. De acordo com Soares et al. (2001), a secagem de alimentos consiste em uma técnica de conservação que impede sua deterioração e perda do valor comercial, possibilitando redução de perdas pós-colheita.

Para simular a secagem de polpas de frutas, tem-se usado conforme Da Silva (1994), soluções modelo com diferentes tipos de géis, com suas concentrações ajustadas de acordo com o teor de sólidos solúveis da polpa. Sistemas modelo são utilizados em grande parte dos estudos envolvendo análises experimentais das propriedades de alimentos e os resultados são aplicados para alimentos de composição similar. Géis como a gelatina facilita o processo de liofilização, uma vez que a sua temperatura de colapso é elevada e desta forma, a secagem primária pode ser realizada a temperaturas elevadas sem comprometer a sua qualidade final. Além disso, a gelatina pode servir como um bom ingrediente para uma formulação em pó, uma vez que irá aumentar a

estabilidade térmica do produto durante o congelamento e secagem primária (RATTI, 2013).

O sistema modelo é uma ferramenta que permite realizar testes em diferentes cenários, sem necessitar dos mesmos custos alocados numa operação real. São extremamente úteis quando se pretende estudar processos e os elementos escolhidos como modelo, para a utilização em experimentos, devem ter suas propriedades termofísicas definidas e sua composição deve ser semelhante a do sistema alimentício real, tanto na quantidade quanto na natureza de seus constituintes (RESENDE; SILVEIRA JR., 2002).

### **3.2 Secagem de alimentos**

A tecnologia de alimentos tem como objetivo estudar o aumento da vida útil do produto alimentício, de forma a obter produtos mais estáveis que possam ser estocados por longos períodos. Uma das técnicas mais importantes é a secagem, utilizada para preservar o alimento e, quando comparada com outros métodos preservativos, é considerada de baixo custo e de operação unitária mais simples (STRUMILLO; KUDRA, 1986). Segundo Mujumdar (2006) e Ferreira e Pena (2010), a secagem é um fenômeno complexo que envolve simultaneamente a transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, que baseia-se na remoção do excesso de água contida no material por meio da evaporação ou sublimação, podendo abranger ainda a transferência de quantidade de movimento.

Os materiais úmidos possuem diferentes propriedades físicas, químicas, mecânicas e estruturais, fatores que podem influenciar significativamente no processo de secagem. No entanto, na prática, os mais relevantes são as propriedades mecânica e estrutural e o tipo de água presente no material (água livre, água absorvida e água de ligada) (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

### 3.2.1 Fundamentos da transferência de calor

Segundo Welty et al. (2001), transferência de calor (ou calor) é definida como a transmissão de energia devido a uma diferença de temperatura no espaço e no tempo, assim, sempre que existir uma diferença de temperatura em um meio ou entre meios, haverá transferência de calor.

Os diferentes tipos de processos de transferência de calor são referidos como mecanismos (modos) de transferência de calor. Quando existe um gradiente de temperatura em um meio estacionário, que pode ser um sólido ou um fluido, usa-se o termo condução para se referir à transferência de calor através do meio. Em contraste, a radiação térmica ocorre quando há transferência líquida de calor, por radiação entre duas superfícies com um gradiente de temperatura. Já o termo convecção, combinação dos modos condução e radiação em um meio móvel, se refere à transferência de calor que ocorrerá entre uma superfície e um fluido em movimento quando eles estiverem a diferentes temperaturas (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

A transferência de calor por condução pode ser vista como a transferência de energia das partículas mais energéticas para as menos energéticas de uma substância, devido às interações entre partículas. A expressão quantitativa que relaciona o gradiente de temperatura, a natureza do meio condutivo e a taxa de transferência de calor é conhecida como Lei de *Fourier* (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004), conforme mostra a Equação 1:

$$q_x'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

O fluxo térmico  $q_x''$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) é a taxa de transferência de calor na direção  $x$  por unidade de área perpendicular à direção da transferência e proporcional ao

gradiente de temperatura,  $\frac{dT}{dx}$ , nesta direção. O parâmetro  $k$  é uma propriedade de transporte conhecida como condutividade térmica ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e é uma característica do material. O sinal de menos é uma consequência do fato do calor ser transferido no sentido decrescente da temperatura.

A convecção ocorre com o contato entre um fluido em movimento e uma superfície, estando os dois a diferentes temperaturas e pode ser classificada quanto à natureza do escoamento do fluido, em natural ou forçada. A convecção natural ou livre, é aquela na qual o escoamento do fluido é induzido por forças de empuxo, devido às diferenças de densidades causadas por variações de temperatura no fluido. Por outro lado, a convecção forçada é quando o escoamento é causado por meios externos, como um ventilador ou uma bomba (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004; WELTY et al., 2001).

A equação que descreve a taxa de transferência de calor por unidade de área por convecção está expressa pela Equação 2:

$$q'' = h(T_s - T_\infty) \quad (2)$$

Em que  $q''$ , o fluxo de calor por convecção ( $\text{W}/\text{m}^2$ ), é proporcional à diferença entre as temperaturas da superfície e do fluido,  $T_s$  e  $T_\infty$ , respectivamente. Essa expressão é conhecida como lei do resfriamento de Newton, e o parâmetro  $h$  ( $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ) é chamado de coeficiente de transferência de calor por convecção.

Radiação térmica é a energia emitida pela matéria que se encontra a uma temperatura diferente de zero. Independentemente da forma, a emissão pode ser atribuída a mudança nas configurações eletrônicas dos átomos ou moléculas que constituem o material. A energia do campo de radiação é transportada por ondas eletromagnéticas (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

A radiação que é emitida por uma superfície, tem sua origem na energia térmica da matéria delimitada pela superfície, e a taxa na qual esta energia é liberada por unidade de área ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) é conhecida como poder emissivo ( $E$ ) da superfície. Há um limite superior para o poder emissivo, que é determinado pela lei de *Stefan-Boltzmann*, como demonstrada pela Equação 3:

$$E_b = \sigma T_s^4 \quad (3)$$

Em que  $T_s$  é a temperatura absoluta da superfície e  $\sigma$  é a constante de *Stefan-Boltzmann*. Tal superfície é chamada um radiador ideal ou corpo negro (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004). Dessa forma, é de extrema importância o conhecimento dos coeficientes de transferência de calor dos produtos para estimar o tempo de processo (TOCCI; MASCHERONI, 1995).

### 3.2.2 Liofilização

A desidratação por liofilização é um processo que envolve a transferência de massa e calor, e a maior ou menor capacidade de tais transferências irá depender das características de permeabilidade e condutividade, respectivamente, e da camada seca formada durante o processo (CARVALHO; CAL-VIDAL, 1985). A força motriz da transferência de calor corresponde ao diferencial de temperatura e da transferência de massa ao gradiente de concentração (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

A liofilização, também denominada criodesidratação ou criosecagem, constitui um método de secagem em que a água do produto, submetida ao prévio congelamento, passa diretamente do estado sólido para o gasoso (sublimação), em condições especiais de temperatura e pressão. Para que esse processo aconteça, é necessário que a pressão de vapor e a temperatura da camada de gelo

sublimável estejam abaixo do ponto tríplice da água (KING, 1988). Assim, o congelamento do produto, a sublimação do gelo e a remoção do vapor de água são as três principais etapas da liofilização.

O desempenho da liofilização depende significativamente do processo de congelamento, sendo que o tipo e a velocidade do sistema têm grande efeito na estrutura final do produto, uma vez que a distribuição dos poros depende do tamanho e da localização dos cristais de gelo. Neste estágio, ocorre uma diminuição rápida da temperatura dos produtos que perdem calor através da superfície e transferem calor do material para o meio refrigerante, sendo esta transferência de calor realizada por meio da combinação da condução no sólido e da convecção no líquido refrigerante (McCARTHY; REID, 1997).

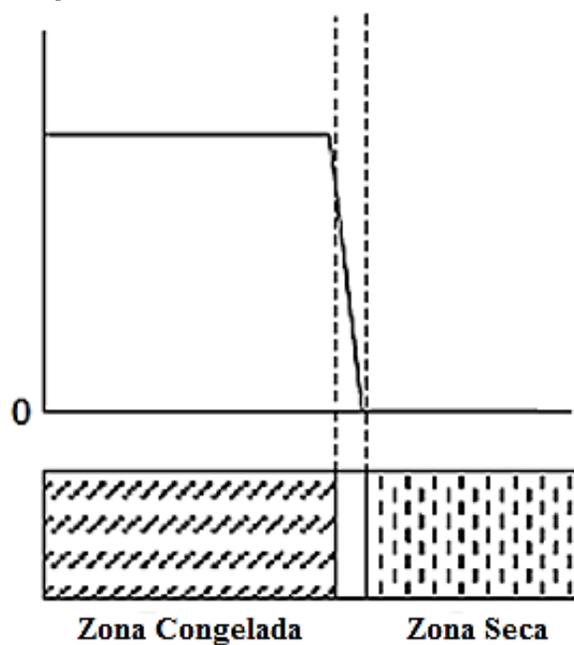
Nesse contexto, durante o congelamento lento ocorre a formação de grandes cristais de gelo que apresentam uma boa estrutura porosa que proporcionará uma maior facilidade de transferência de massa durante o processo de liofilização, bem como a entrada da água em sua posterior reidratação, uma vez que durante o congelamento rápido ocorre a formação de pequenos cristais de gelo que dificultam a transferência de massa, porém resultam em um produto com melhor qualidade por não causarem injúrias às estruturas (CONCEIÇÃO, 2009).

Na secagem primária a água é removida por sublimação e uma estrutura porosa é obtida (BOSS, 2004). O final desta etapa pode ser verificado pelo aumento da temperatura do produto, em um valor próximo ao do ambiente, ou pela observação visual, quando desaparece a interface entre a camada seca e a camada congelada (ORDÓÑEZ, 2005). A desidratação secundária, denominada de dessorção, ocorre depois que todo o gelo já foi eliminado do produto, mas este continua retendo certa quantidade de água líquida. A água que ainda está limitada à matriz porosa é dessorvida por aumento da temperatura até um nível adequado para a estabilidade do produto (LOPEZ-QUIROGA; ANTELO;

ALONSO, 2012). A finalização deste estágio acontece quando a umidade residual for tão pequena quanto a que o material necessita para manter sua estabilidade e qualidade por longo tempo, garantindo um processo de desidratação por liofilização eficaz (MARQUES, 2008).

A distribuição do teor de umidade através do material submetido ao processo de liofilização é diferente da observada em outros processos de desidratação. A partir da Figura 1, pode-se observar duas zonas distintas separadas por uma interface: uma zona congelada e uma zona “seca”. A zona congelada possui o teor de umidade original, enquanto a zona “seca” é desprovida de cristais de gelo e a única umidade presente é a água adsorvida na matriz sólida. A interface entre as duas zonas é conhecida como "frente de sublimação" (BERK, 2013).

Figura 1 – Distribuição da umidade em um material submetido ao processo de liofilização.

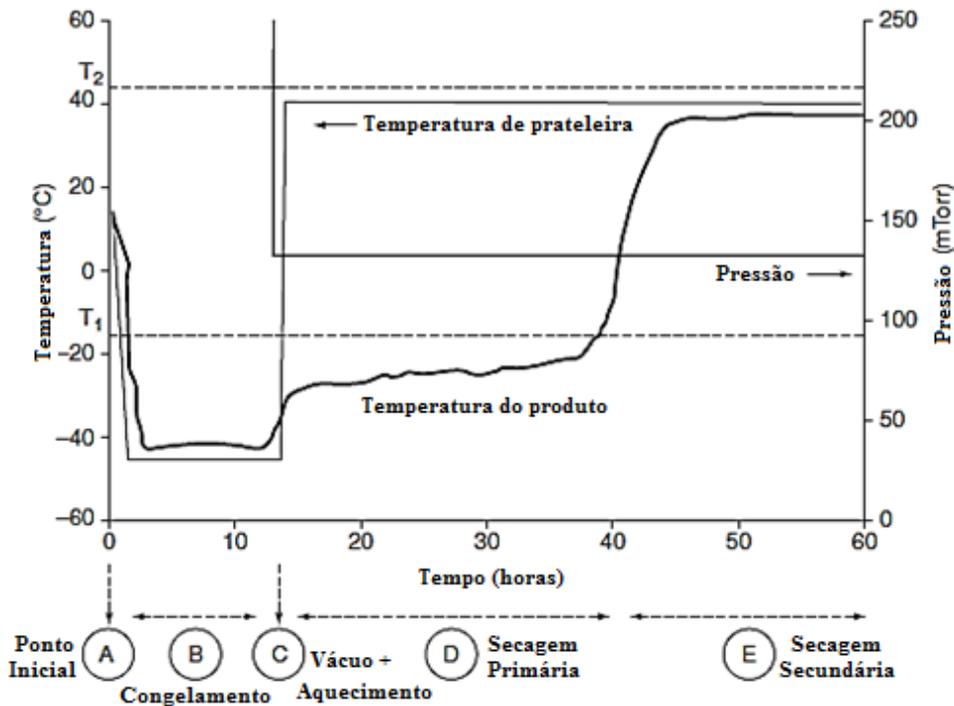


Fonte: Berk (2013).

O calor pode ser fornecido à frente de sublimação por vários mecanismos durante o processo de liofilização. Os dois modos de transferência de calor mais comumente aplicados são: (I) a radiação de superfícies quentes, no qual o calor é entregue à superfície exposta da zona seca por radiação e, então, passa através desta até a frente de sublimação, principalmente, por condução; e (II) a condução, onde ocorre o contato com uma superfície quente. Neste caso, o calor é transferido para a zona de sublimação por condução através da camada congelada. Na prática, ambos os modos de transferência de calor ocorrem ao mesmo tempo (BERK, 2013).

O perfil de temperatura do produto durante as três etapas do processo de liofilização está representado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama do perfil de temperatura do produto durante a liofilização.



Fonte: Ratti (2013).

Por meio da Figura 2, pode-se observar que o produto que se encontra no ponto inicial (parte A) esfria até à temperatura de congelamento (parte B) durante algum tempo até ficar completamente congelado. Em seguida, o vácuo e o aquecimento são aplicados (parte C) para favorecer a secagem primária (parte D) e, finalmente, quando o gelo é completamente sublimado, o produto aumenta sua temperatura durante a secagem secundária (parte E) (RATTI, 2013).

A principal variável que deve ser levada em consideração durante a liofilização é a temperatura do produto, a qual deve permanecer abaixo de certos limites que podem interferir na qualidade final, mas que seja suficientemente elevada para se ter uma sublimação considerável, evitando assim um processo lento e dispendioso. Apesar de importante, a temperatura do produto durante a liofilização não pode ser manipulada diretamente, apenas através do controle da temperatura e da pressão da câmara (RATTI, 2013).

O conhecimento das temperaturas limite T1 e T2 mostradas na Figura 2, é, portanto, necessário para construir um ciclo de secagem por liofilização e para se ter um processo eficaz. Para evitar o colapso, que se refere às mudanças estruturais que podem ocorrer durante o congelamento e a secagem primária, a temperatura do produto deve estar abaixo da temperatura de colapso (T1). Por outro lado, para evitar esta alteração durante a secagem secundária, a temperatura do produto deve estar abaixo da temperatura de colapso do material seco (T2), que é a temperatura máxima permitida para a camada seca (FLINK et al., 1974).

Entre os métodos de secagem, os produtos liofilizados apresentam qualidade superior e um fator essencial é a rigidez estrutural proporcionada pela substância congelada quando a sublimação ocorre, ação que previne o colapso da matriz porosa remanescente após a secagem. Desta maneira, quando a água é adicionada posteriormente, o produto reidratado mantém muito de sua estrutura original. Os alimentos liofilizados apresentam como vantagem menor perda de

sabor e aroma, quando comparados aos alimentos secos por outros processos de desidratação, devido à ausência de ar e ao uso de baixas temperaturas que minimizam as reações de degradação e modificações no produto (GEANKOPLIS, 2003; LIAPIS; BRUTTINI, 2006). Para a alta estabilidade dos pós obtidos por meio da técnica de liofilização, a adição de alguns solventes orgânicos como álcoois ou alguns cristais de açúcares, antes do congelamento, possibilita o processo de cristalização pela supersaturação do sistema ou pelo processo de nucleação heterogênea, respectivamente (ALVES et al., 2010).

### **3.3 Agentes veiculares**

No processo de secagem de alimentos, a adição de agentes veiculares é necessária e deve ser realizada de forma apropriada, a fim de manter a aceitabilidade do produto e de seguir os limites estabelecidos pela legislação (OLIVEIRA et al., 2007). Produtos desidratados em pó, em especial os liofilizados, são altamente higroscópicos e sujeitos as mudanças físicas indesejáveis, devido ao fato de possuírem um alto teor de sólidos solúveis com uma porção apreciável no estado amorfo (vítreo) (FELLOWS, 2006).

No caso de pós de frutas, os açúcares (sacarose, glicose e frutose) são responsáveis por fortes interações com a molécula de água, em razão dos terminais polares presentes nessas moléculas. (CARLOS; RESENDE; CALVIDAL, 2005). A adição de auxiliares de secagem é essencial para evitar problemas, como a aglomeração e higroscopicidade (JAYA; DAS, 2004).

Os agentes veiculares, também denominados carreadores ou material de parede, que podem ser carboidratos e solventes orgânicos, resultam em pós com diferentes propriedades térmicas e microestruturais, facilitando assim o processo de secagem e reduzindo a higroscopicidade do produto desidratado (TONON; FREITAS; HUBINGER, 2011). A adição de sacarose, etanol e maltodextrina

ajuda a manter essas características nos produtos liofilizados, uma vez que a sacarose e o etanol induzem a cristalização dos açúcares e a maltodextrina evita a aglomeração das partículas e reduz a higroscopicidade dos produtos desidratados (CARLOS; RESENDE; CAL-VIDAL, 2005; FERRARI; RIBEIRO; AGUIRRE, 2012)

A sacarose, carboidrato derivado da cana-de-açúcar ou da beterraba, é um produto cristalino de baixa higroscopicidade que reduz a concentração de açúcares amorfos formados pela secagem do produto, bem como a quantidade de água absorvida, auxiliando assim na indução da cristalização visto que atua no processo de nucleação heterogênea (CANO-CHAUCA et al., 2005; ALVES et al., 2010).

A adição de alguns solventes orgânicos, tais como álcoois, antes do congelamento, pelo fato de apresentarem a capacidade de sequestrantes, reduz significativamente a solubilidade do açúcar constituinte e promove a cristalização de açúcares pela supersaturação do sistema (CARLOS; RESENDE; CAL-VIDAL, 2005).

A maltodextrina, produto da hidrólise do amido, representa o agente carreador mais comum aplicado na técnica de desidratação de frutos, uma vez que é um material inodoro, apresenta baixo custo, e baixa higroscopicidade evitando assim aglomeração dos pós secos, além de ter efeito antioxidante e reter as substâncias voláteis (FERRARI et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2006; TONON; BRABET; HUBINGER, 2010). Desta forma, a adição destes agentes veiculares evita as mudanças estruturais provenientes do colapso, que podem ocorrer durante o congelamento e a secagem dos alimentos.

### 3.4 Colapso de alimentos

O termo transição vítrea refere-se à temperatura (ou à faixa de temperatura), na qual ocorre a transição de uma estrutura vítrea para um estado borrachoso ou gomoso. Na maioria dos compostos alimentícios solúveis em água, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é alta, sendo maior para maiores valores de massa molar das macromoléculas predominantes. Substâncias plastificantes, como a água, diminuem a temperatura de transição vítrea, pois promovem um aumento do volume livre e da mobilidade molecular, podendo resultar em mudanças físicas e físico-químicas significativas. No entanto, a  $T_g$  é um índice muito útil na avaliação da estabilidade física dos alimentos durante o processamento e armazenamento (AGUILERA; STANLEY, 1999).

Durante o processamento, manipulação e estocagem, os alimentos em geral, evidenciando os alimentos em pó que contêm carboidratos amorfos, podem passar por mudanças físicas como cristalização, pegajosidade, colapso e compactação (SLADE; LEVINE, 1991). Essas mudanças físicas em produtos desidratados estão diretamente relacionadas à sua temperatura de transição vítrea, em que abaixo da  $T_g$ , espera-se que o alimento seja estável, enquanto que acima desta temperatura, entre a temperatura de estocagem ( $T$ ) e a  $T_g$ , tem-se a taxa das mudanças físicas, químicas e biológicas do produto (RAHMAN, 2008; SLADE; LEVINE, 1991).

A ferramenta mais simples e mais utilizada para a medição da temperatura de transição vítrea é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – “Differential Scanning Calorimetry”), que pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições dos materiais, em função do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação do calor) ou mudanças

na capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) (WUNDERLICH, 2000). A DSC possui como principais vantagens, a possibilidade de operar com amostras de reduzida dimensão e ser pouco exigente sob o ponto de vista de preparação da requerida amostra. Detecta uma mudança típica no calor específico da amostra à temperatura de transição vítrea (PIMENTA, 1997).

No processo de liofilização, enquanto ocorre a sublimação da umidade, o produto torna-se mais poroso e a estrutura sólida deve ser capaz de manter esta estrutura porosa. Se a temperatura do produto poroso sendo liofilizado está acima da  $T_g$ , a viscosidade do material sólido pode não ser suficiente para suportar a estrutura e colapsa, ou seja, ocorre a redução do volume (*shrinkage*). Para manter o volume original, a temperatura do produto não deve estar acima da  $T_g$ . Esta redução do volume estrutural leva a uma pobre retenção de aroma, pobres características de reidratação e uma secura desigual (FENNEMA, 2000).

É relevante conhecer a temperatura de colapso de alimentos que possuem teores de açúcares elevados, como sucos de frutas, para que o processo de secagem ocorra sem a perda da qualidade, pois estes produtos terão valores de  $T_g$  baixos e, conseqüentemente, temperaturas de colapso baixas. Dessa forma, a temperatura de colapso de materiais ricos em açúcares pode ser aumentada pela adição de compostos de elevada massa molecular, em que o aumento da temperatura de colapso é diretamente relacionado ao aumento da temperatura de transição vítrea do material (ALVES, 2007).

O colapso ocorre quando uma matriz não pode suportar, por longo tempo, seu próprio peso, levando a mudanças estruturais como a diminuição no volume e a aglomeração de pós secos, contendo carboidratos amorfos. Tanto a pegajosidade, como a compactação e a cristalização estão relacionadas ao fenômeno do colapso. A compactação é observada quando ocorre um endurecimento e uma redução no escoamento das partículas, que pode proporcionar uma pobre reidratação e dispersibilidade. Durante o colapso, a

umidade é liberada das regiões cristalizadas para as amorfas, o que causa redução da viscosidade local e, conseqüentemente, aumenta a taxa de cristalização dos carboidratos amorfos presentes. Portanto, todos os três resultados são fenômenos físicos relacionados ao escoamento de pós secos (TSOUROUFLIS; FLINK; KAREL; 1976). A cristalização de açúcares em alimentos desidratados em pó ocorre depois dos fenômenos de pegajosidade e colapso, acima da  $T_g$  (ROOS, 1995).

### **3.5 Comportamento reológico**

Segundo Steffe (1996), a reologia é a ciência que estuda a relação que existe entre as forças externas que atuam sobre um corpo e a deformação ou escoamento que estas produzem. De acordo com o autor, podem-se destacar diversas áreas na indústria de alimentos nas quais o conhecimento dos dados reológicos é fundamental, como em cálculos em engenharia de processos, envolvendo grande variedade de equipamentos, tais como bombas, tubulações, extrusores, misturadores, trocadores de calor, dentre outros, otimizando processos com reduções de custos e melhoria na eficiência; na determinação da funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos; no controle da qualidade de produtos; em testes de vida útil; e na avaliação da textura de alimentos e correlação com testes sensoriais. Na área de alimentos é de suma importância, dentre as análises reológicas, o teste de cisalhamento no estado estacionário.

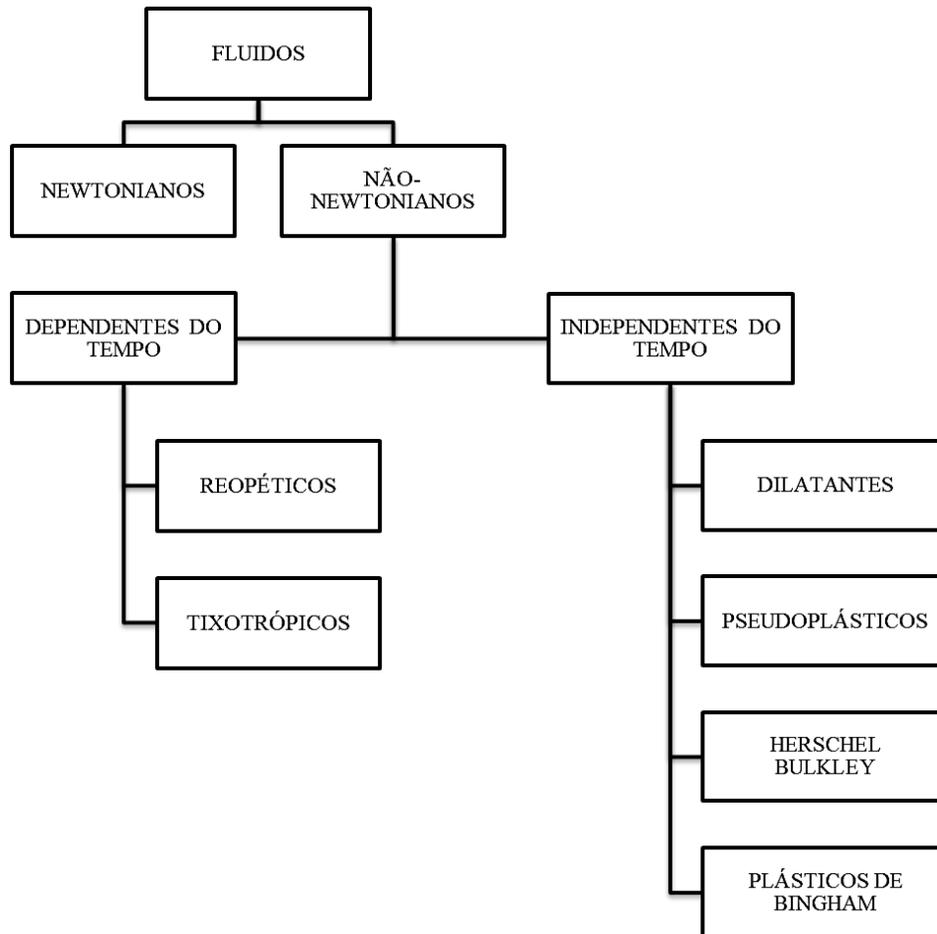
#### **3.5.1 Cisalhamento no estado estacionário**

Os dados reológicos determinados em estado estacionário são úteis na obtenção da curva de escoamento (tensão de cisalhamento em função da taxa de

deformação), na aplicação de modelos de escoamento e na avaliação da influência de diversos fatores tais como, temperatura, concentração, presença e tamanho de partículas em suspensão, entre outros, sobre as propriedades reológicas. A partir dos diagramas de cisalhamento (curvas de escoamento), pode-se classificar o seu tipo de escoamento (RAO, 1986).

A viscosidade de um alimento depende da temperatura e da composição, e pode também depender da tensão de cisalhamento ou taxa de deformação e tempo de cisalhamento, assim como do histórico anterior ao cisalhamento. A classificação mais geral dos fluidos, que considera o comportamento da relação taxa de deformação/tensão de cisalhamento, subdivide tais materiais em newtonianos, quando a viscosidade do material independe da taxa de deformação aplicada e não newtonianos, cuja viscosidade depende da taxa de deformação (RAO, 1986; STEFFE, 1996), conforme apresetado no fluxograma (FIGURA 3).

Figura 3 – Fluxograma do comportamento dos fluidos quanto a viscosidade.



Fonte: Steffe (1996).

Os fluidos pseudoplásticos apresentam a viscosidade aparente do material decrescente com o aumento da taxa de deformação, independente do tempo de aplicação da força, e ao cessar a causa deformante o fluido volta a ter o valor de viscosidade aparente inicial. Já os fluidos dilatantes, apresentam comportamento inverso, ou seja, a viscosidade aparente do material aumenta para maiores valores da taxa de deformação (STEFFE, 1996).

Plásticos de *Bingham* são fluidos cujo comportamento necessita de uma tensão de cisalhamento inicial, para que haja fluxo ou movimentação do material. Uma vez atingida essa tensão, o fluido passa a apresentar um comportamento do tipo newtoniano (CAMPOS et al., 1989). A tensão residual ( $\tau_0$ ), que é uma tensão finita exigida para iniciar o fluxo, é empregada para estimar a espessura do revestimento de superfícies, avaliar a força necessária para que um fluido saia da embalagem ou dificultar a sedimentação de partículas suspensas (BHATTACHARYA, 1999).

Para uma melhor descrição do comportamento dos fluidos, os modelos reológicos são utilizados para relacionar as propriedades reológicas com outras grandezas, como concentração, temperatura e índice de maturação. O conhecimento destas grandezas é indispensável no controle em linhas de produção, no projeto e dimensionamento dos processos (BRANCO; GASPARETTO, 2005). O modelo reológico mais simples é o newtoniano, no entanto, a maioria dos alimentos fluidos, não apresenta esse tipo de comportamento e requer modelos mais complexos para sua caracterização (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Na literatura existem muitos modelos reológicos propostos e a escolha do modelo a ser utilizado é uma função das características do fluido.

O modelo de *Ostwald-de-Waele* (Lei da Potência) é um dos modelos mais estudados e de fácil aplicação (Equação 4), e define o comportamento do fluido em newtoniano ou não-newtoniano.

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

Em que  $\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ ),  $k$  = índice de consistência (Pa·s) e  $n$  = índice de comportamento do fluxo.

O valor de  $n$  é uma medida da pseudoplasticidade do fluido (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Os fluidos newtonianos apresentam valor de  $n$  igual a 1, enquanto os fluidos não-newtonianos apresentam valor de  $n$  diferente de 1; sendo que, para o fluido pseudoplástico, o índice de comportamento do escoamento ( $n$ ) é menor que 1 e a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. O inverso ocorre para fluido dilatante, assim o índice de comportamento do escoamento ( $n$ ) é maior que 1 e a viscosidade aparente aumenta com a taxa de cisalhamento (TONELI; MURR; PARK, 2005). Este modelo tem sido adotado como ideal para interpretar o comportamento da polpa de pêssego (TORRALLES et al., 2006), da polpa de manga (VIDAL; GASPARETTO; GRANDINI, 2000), polpa de goiaba (VASQUES, 2003) e polpa de cupuaçu (CABRAL; QUEIROZ; FIGUEIREDO, 2002).

A viscosidade de polpa de frutas depende de suas características físico-químicas e estruturais e pode ser utilizada como parâmetro de qualidade e correlacionada com a textura e análise sensorial. Na industrialização de polpa de frutas, são utilizados processos térmicos (aquecimento e/ou resfriamento) que podem acarretar modificação na sua viscosidade, o que faz com que o estudo da influência da temperatura sobre o comportamento reológico desse produto seja de grande importância. Dados de viscosidade em função da temperatura são empregados no dimensionamento de tubulações, bombas, filtros, agitadores, pasteurizadores, resfriadores, concentradores, congeladores entre outros equipamentos utilizados no processamento de polpas de frutas. A determinação da viscosidade, além de permitir o correto dimensionamento de equipamentos e otimização de processos, contribui com a qualidade das polpas e reduz os custos de produção (FEITOSA et al., 2015).

Um dos fatores que mais afeta a viscosidade das polpas de frutas é a temperatura, pois a maioria das polpas apresenta-se na forma de sólidos dispersos em meios líquidos. Um aumento da temperatura faz com que a

viscosidade da fase líquida diminua, aumentando o movimento das partículas em suspensão, o que causa um decréscimo na viscosidade da polpa (PELEGRINE; VIDAL; GASPARETTO, 2000).

O efeito da temperatura sobre o comportamento reológico é essencial para o entendimento e dimensionamento de operações unitárias tais como tratamento térmico e concentração (FERREIRA et al., 2002). O modelo de *Arrhenius* (Equação 5) é muito utilizado para avaliar a influência da temperatura na viscosidade dos produtos.

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad (5)$$

Em que,  $\eta$  é a viscosidade (Pa.s),  $\eta_0$  é a constante do material (Pa.s),  $E_a$  é a energia de ativação do escoamento ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). A Equação 4 indica a tendência geral observada de uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura. Em geral, uma alta energia de ativação implica que pequenas variações de temperatura são necessárias para modificar rapidamente a viscosidade (STEFFE, 1996). O conhecimento da energia de ativação ( $E_a$ ) e o parâmetro de ajuste ( $\eta_0$ ) permite modelar matematicamente o comportamento reológico, bem como verificar os efeitos da temperatura sobre a viscosidade (GRATÃO; BERTO; SILVEIRA JÚNIOR, 2004).

Sousa et al. (2014), utilizaram o modelo de *Arrhenius* para avaliar o efeito da temperatura na viscosidade da polpa de pequi em diferentes concentrações. A equação tipo *Arrhenius* descreveu de modo satisfatório o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente, com elevado coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,94$ ). A energia de ativação variou entre 19,05 kJ/mol a 41,30 kJ/mol. Chin et al. (2009), em estudo do comportamento reológico do suco de pomelo, verificaram valores de energia de ativação entre 22,12 kJ/mol a

42,06 kJ/mol. Nindo et al. (2005), em pesquisas com sucos de mirtilo e framboesa, o valor máximo de  $E_a$  foi de 39,15 kJ/mol para o suco de mirtilo e de 41,2 kJ/mol para o suco de framboesa. Outros autores relatam em seu trabalho valores menores, como Gratão, Silveira Júnior e Telis-Romero (2007) para o suco de graviola, no qual o valor máximo de  $E_a$  atingiu 11,98 kJ/mol; e Guedes, Ramos e Diniz (2010), que obtiveram para a polpa de melancia, 16,35 kJ/mol como maior valor.

### **3.6 Termografia de infravermelho**

Nos processos de secagem, a medida de temperatura é de suma importância e a técnica da termografia de infravermelho (IRT) tem se tornado uma importante ferramenta de medição de temperaturas de superfícies. A medida de temperatura geralmente é realizada usando termômetros, termopares, termistores e detectores de resistência. Estes instrumentos podem determinar temperaturas em pontos específicos, necessitando de contato com o material. A imagem térmica por infravermelho é uma técnica não destrutiva, que não necessita de contato com o meio, proporcionando um mapeamento da temperatura da superfície do material, por meio da conversão do padrão de radiação térmica em imagens correlacionadas com dados de temperatura (VADIVAMBAL; JAYAS, 2011).

O potencial desta técnica foi demonstrado pela primeira vez há 50 anos, no entanto, os estudos da termografia de infravermelho foram limitados devido à baixa sensibilidade dos sistemas de IRT disponíveis. Os sistemas de IRT são adequados para uma ampla gama de aplicações, devido à sua portabilidade, ao processo operacional simples, à imagem em tempo real, aos ensaios não destrutivos e por não possuir contato na medição da temperatura (GOWEN et al., 2010).

O princípio básico da imagem térmica baseia-se no fato de que todos os materiais emitem radiação infravermelha. A radiação de infravermelho encontra-se no espectro eletromagnético, na região de comprimento de onda de 0,75 a 100 milímetros; esta região compreende o infravermelho próximo (0,75 e 3  $\mu\text{m}$ ), infravermelho médio (3 e 6  $\mu\text{m}$ ), infravermelho distante (6 e 15  $\mu\text{m}$ ) e o infravermelho extremo (15 e 100  $\mu\text{m}$ ) (VADIVAMBAL; JAYAS, 2011). A intensidade da radiação emitida por um objeto é dependente da temperatura e da emissividade. Quanto maior a temperatura do corpo, maior é a intensidade da radiação de infravermelho emitida. Emissividade é definida como a razão da energia emitida pelo objeto real com a de um corpo negro à mesma temperatura. É, portanto, uma propriedade do material e pode variar de 0 (corpo branco perfeito) a 1 (corpo negro perfeito). Em câmeras de IRT, a energia emitida a partir de um objeto é convertida em um sinal elétrico por meio de detectores de infravermelho (por exemplo, matrizes de plano focal, microbolômetros) na câmera e exibida como uma imagem térmica colorida ou monocromática (GOWEN et al., 2010).

A termografia de infravermelho oferece a possibilidade de determinar a cinética de secagem por meio da medição da distribuição de temperatura na superfície do alimento e pode detectar o ponto em que a secagem superficial começa, uma vez que o resfriamento evaporativo é perdido neste ponto e a temperatura da superfície aumenta (FITO ET AL. 2004, VADIVAMBAL; JAYAS, 2011). Um secador de superfície cilíndrica, que usa uma temperatura excessiva do ar ou seca a fruta por muito tempo, resulta na perda de qualidade sensorial e na vida útil reduzida do fruto (VADIVAMBAL; JAYAS, 2011). Fito et al. (2004), testaram um sistema para controlar o tempo de secagem superficial de citros utilizando imagem infravermelha e em seu estudo foi revelado que a análise de imagem empregando câmera termográfica pode ser usado como uma medida não destrutiva para determinar o tempo de secagem final e, portanto,

melhorar o consumo de energia e a qualidade do fruto. Um modelo empírico foi desenvolvido para correlacionar os tempos de secagem com as condições do ar. A crescente demanda por coerência, objetividade e eficiência dentro da indústria de alimentos, exigiu a introdução de técnicas de processamento de imagens (DU; SUN, 2004).

#### **4 CONCLUSÃO GERAL**

Dentre os métodos de secagem, a liofilização é utilizada para a obtenção da alta qualidade dos produtos. Para simular ensaios de polpas de frutas diferentes matrizes de géis têm sido empregados, com destaque para a gelatina que facilita o processo de liofilização. Portanto, em relação às conclusões referentes ao presente estudo, é relevante estudar a dinâmica do processo de transferência de calor durante a liofilização de soluções modelo adicionadas de agentes veiculares, uma vez que estes agentes são eficientes no aumento da temperatura de transição vítrea e contribuem ou induzem o processo de cristalização. A termografia de infravermelho é útil na avaliação da transferência de calor durante o processo de liofilização, pois permite obter o histórico de temperatura sem a necessidade de contato direto com o produto. Assim, o estudo das tecnologias que envolvem os parâmetros reológicos, térmicos e microestruturais da matriz dos alimentos, é essencial para uma melhor compreensão e otimização de processos como a liofilização.

## REFERÊNCIAS

- AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. **Microstructural Principles of Food Processing and Engineering**. 2nd ed. Gaithersburg: Am Aspen Publication. 1999. 432 p.
- ALVES, C. C. O. **Pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) liofilizada: higroscopicidade e microestrutura**. 2007. 168 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- ALVES, C. C. O.; RESENDE, J. V.; PRADO, M. E. T.; CRUVINEL, R. S. R. The effects of added sugars and alcohols on the induction of crystallization and the stability of the freeze-dried peki (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit pulps. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 43, n. 6, p. 934-941, 2010.
- BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos da tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, v. 3, 1998. 317 p.
- BERK, Z. Freeze Drying (Lyophilization) and Freeze Concentration. In: \_\_\_\_\_. **Food Process Engineering and Technology**. 2nd ed. Oxford, UK: Academic Press, 2013. p. 567-581.
- BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 64, n. 6, p. 1029-1033, 1999.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2004. 838 p.
- BOSS, E. A. **Modelagem e otimização do processo de liofilização**: aplicação para leite desnatado e café solúvel. 2004. 129 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico de misturas de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura utilizando modelo de Casson. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 183-189, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução normativa nº 1, de 7 de janeiro de 2000. Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 10 jan. 2000. Seção I, p. 54-58. Disponível em: <<https://goo.gl/bElv6u>>. Acesso em: 24 ago. 2016.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005. 257 p.

CABRAL, M. F. P.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) Peneirada. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 37-40, 2002.

CAMPOS, S. D. S.; GONÇALVES, J. R.; MORI, E. E. M.; GASPARETTO, C. A. **Reologia e textura de alimentos**. Campinas: ITAL, 1989. 84 p.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Inovative Food Science & Emerging Technologies**, New York, v. 6, n. 4, p. 420-428, Dec. 2005.

CARLOS, L. A.; RESENDE, J. V.; CAL-VIDAL, J. Redução da higroscopicidade de pós liofilizados pela indução da cristalização em soluções-modelo de açúcares constituintes de frutas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 163-173, 2005.

CARVALHO, R. F.; CAL-VIDAL, J. Higroscopicidade de pó de goiaba liofilizada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 4, p. 455-460, 1985.

CEBALHOS, A. M.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursoop fruit pulp. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 111, n. 2, p. 360-365, 2012.

CHIN, N. L.; CHAN, S. L.; YUSOF, Y. A.; CHUAH, T. G.; TALIB, R. A. Modelling of rheological of pummelo juice concentrates using master-curve. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 93, n. 1, p. 134-140, 2009.

CONCEIÇÃO, M. C. **Efeito da concentração de sacarose e pectina sobre a estabilidade da polpa de goiaba (*Psidium guajava* L.) liofilizada.** 2009. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CORRÊA NETO, R. S.; FARIA, J. A. F. Fatores que influenciam na qualidade do suco de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 1, p. 153-160, 1999.

DA SILVA, S. B. **Propriedades termofísicas de polpa de abacaxi.** 1994. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

DE MARCHI, R. **Desenvolvimento de uma bebida a base de maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.) com propriedades de reposição hidroeletrólítica.** 2001. 93 p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

DU, C. J.; SUN, D. W. Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluations. **Trends in Food Science & Technology**, London, v. 15, n. 5, p. 230-249, 2004.

EVANGELISTA, R. M.; VIEITES, R. L. Avaliação da qualidade de polpa de goiaba congelada, comercializada na cidade de São Paulo. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 76-81, 2006.

FEITOSA, R. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.; SOUZA, E. P.; SILVA, V. M. Viscosidade aparente da polpa de murta integral em diferentes temperaturas. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 28, n. 4, p. 235- 243, 2015.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática.** 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos.** 2nd ed. Zaragoza: Acribia, 2000. 1258 p.

FERRARI, C. C.; GERMER, S. P. M.; ALVIM, I. D.; VISSOTTO, F. Z.; AGUIRRE, J. M. Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. **International Journal of Food Science & Technology**, Malden, v. 47, n. 6, p. 1237-1245, 2012.

FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 157-165, 2012.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. M.; CONCEIÇÃO, R. S.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de cajú e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, Guarapuava, v. 4, n. 2, p. 175-184, 2002.

FERREIRA, M. F. P.; PENA, R. S. Estudo da secagem da casca do maracujá amarelo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.1, p.15-28, 2010.

FITO, P. J.; ORTOLÁ, M. D.; REYES, R. D.; FITO, P.; REYES, E. D. Control of citrus surface drying by image analysis of infrared thermography. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 61, n. 3, p. 287-290, 2004.

FLINK, J. M.; HAWKES, J.; CHEN, H.; WONG, E. Properties of the freeze drying 'scorch' temperature. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 39, n. 6, p. 1244-1246, 1974.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Processes Principles**: includes unit operations. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003. 1026 p.

GOWEN, A. A.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; McDONNELL, K.; O'DONNELL, C. P. Applications of thermal imaging in food quality and safety assessment. **Trends in Food Science & Technology**, London, v. 21, n. 4, p. 190-200, 2010.

GRATÃO, A. C. A.; SILVEIRA JUNIOR, V.; TELIS-ROMERO, J. Laminar Flow of Soursop Juice Through Concentric Annuli: Friction Factors and Rheology. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 78, n. 4, p. 1343-1354, 2007.

GRATÃO, A. C. A.; BERTO, M. I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia do açúcar líquido invertido: influência da temperatura na viscosidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 4, v. 24, p. 652-656, 2004.

GUEDES, D. B.; RAMOS, A. M.; DINIZ, M. D. M. Efeito da temperatura e da concentração nas propriedades físicas da polpa de melancia. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 13, n. 4, p. 279-285, 2010.

JAYA, S.; DAS, H. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powders properties. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 63, n. 2, p. 125-134, 2004.

KING, C. J. Spray drying of food liquids and volatiles retention. In: BRUIN, S. (Ed.). **Preconcentration and drying of food materials**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p. 147-162.

KROKIDA, M. K.; PHILIPPOPOULOS, C. Volatility of apples during air and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 73, n. 2, p. 135-141, 2006.

LIAPIS, A. I.; BRUTTINI, R. "Freeze Drying" in Handbook of Industrial Drying. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press; Philadelphia: Taylor & Francis, 2006. p. 257-281.

LOPEZ-QUIROGA, E.; ANTELO, L. T.; ALONSO, A. A. Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 111, n. 4, p. 655-666, 2012.

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

MATTA, V. M.; FREIRE JÚNIOR, M.; CABRAL, L. M. C.; FURTADO, A. A. L. **Polpa de fruta congelada**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2005. 35 p. (Coleção Agroindústria Familiar).

McCARTHY, M. J.; REID, D. S. **Nuclear magnetic resonance freezing sensor**. US Patent n. 5602477 A, 6 fev. 1995, 11 fev. 1997.

MUJUNDAR, A. S. **Handbook of industrial drying: principles, classification, and selection of dryers**. Singapore: Taylor & Francis, 2006. 1287 p.

NINDO, C. I.; TANG, J.; POWERS, J. R.; SINGH, P. Viscosity of Blueberry and Raspberry Juices for Processing Applications. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 69, n. 3, p. 343-350, 2005.

OLIVEIRA, A. R. G.; BORGES, S. V.; FARIA, R. K.; ENDO, E.; GREGÓRIO, S. R. Influência das condições de secagem por atomização sobre as características sensoriais de sucos maracujá (*Passiflora edulis*) e abacaxi (*Ananas comosus*) desidratados. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 38, n. 3, p. 251-256, 2007.

OLIVEIRA, D. A.; MOREIRA, P. A.; MELO-JÚNIOR, A. F.; PIMENTA, M. A. S. Potencial da biodiversidade vegetal da região norte do estado de Minas Gerais. **Revista Unimontes Científica**, v. 8, n. 1, p. 23-33, 2006.

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

PELEGRINE, D. H.; VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 128-131, 2000.

PIMENTA, M. M. F. F. S. **Interpretação do comportamento e estabilidade dos alimentos considerados como sistemas poliméricos naturais plastificados pela água**. 1997. 249 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, Porto, 1997.

RAHMAN, S. **Food Properties Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2008. 859 p.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1986. 816 p.

RATTI, C. Freeze drying for food powder production. In: BHANDARI, B.; BANSAL, N.; ZHANG, M.; SCHUCK, P. **Handbook of food powders**. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 57-84.

RESENDE, J. V.; SILVEIRA JR. V. Medidas da condutividade térmica efetiva de modelos de polpas de frutas no estado congelado. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 177-183, 2002.

ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 24, n. 3, p. 339-360, 1995.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 30, n. 2/3, p. 115-360, 1991.

SOARES, E. C.; OLIVEIRA, G. S. F.; MAIA, G. A.; MONTEIRO, J. C. S.; SILVA JR, A.; S. FILHO, M. S. Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) pelo processo “foam-mat”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 164-170, 2001.

SOUSA, E. P.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; LEMOS, D. M. Comportamento reológico e efeito da temperatura da polpa de pequi em diferentes concentrações. **Brazilian Journal Food Technology**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 226-235, 2014.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2nd ed. Freeman Press: Michigan, 1996. 418 p.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. New York: Gordon and Breach Science, v. 3, 1986. 98 p.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 67, n. 1/2, p. 147-156, 2005.

TSOUROUFLIS, S., FLINK, J. M., KAREL, M. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: effect of temperature, moisture content and composition. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 27, n. 6, p. 509-519, 1976.

TOCCI, A. M.; MASCHERONI, R. H. Heat and mass transfer coefficient during the refrigeration, freezing and storage of meats, meat products and analogues. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 147-160, 1995.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 181-204, 2005.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, Amsterdam, v. 43, n. 3, p. 907-914, 2010.

TONON, R. V.; FREITAS, S. S.; HUBINGER, M. D. Spray drying of acai (*Euterpe oleraceae* Mart.) juice: Effect of inlet air temperature and type of carrier agent. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 35, n. 5, p. 691-700, 2011.

TORRALLES, R. P.; MALGARIM, M. B.; VENDRUSCOLO, J. L.; CANTILLANO, R. F. F.; TREPTOW, R. O. Um estudo para compreender a preferência e aceitação de consumidores de purês de pêssegos brasileiros. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2006.

VADIVAMBAL, R.; JAYAS, D. S. Applications of thermal imaging in agriculture and food industry - a review. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 4, n. 2, p. 186-199, 2011.

VASQUES, C. T. **Reologia do suco de goiaba: efeito da diluição e do tamanho de partícula**. 2003. 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A.; GRANDIN, A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, Paraná, v. 1, n. 2, p. 69-76, 2000.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. 4th ed. New York, NY: J. Wiley, 2001. 759 p.

WUNDERLICH, B. Temperature-modulated calorimetry in the 21 st century. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 355, n. 1/2, p. 43-57, 2000.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGO**

**ARTIGO 1 – INFRARED (IR) THERMOGRAPHY APPLIED IN THE  
FREEZE-DRYING OF GELATIN MODEL SOLUTIONS  
ADDED WITH CARRIER AGENTS**

Normas da Revista Científica: Journal of Food Engineering  
ISSN: 0260-8774  
(versão preliminar)

Bárbara J. Gonçalves<sup>1\*</sup>, Amanda M. T. Lago<sup>1</sup>, Amanda A. Machado<sup>1</sup>,  
Tales M. de O. Giarola<sup>1</sup>, Jaime V. Resende<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal University of Lavras, Department of Food Science, Laboratory of  
Food Refrigeration, P.O. Box 3037, 37200-000, Lavras/Minas Gerais, Brazil

\*Corresponding author:

Tel: (+55) (35) 3829.1050

E-mail: [babijordana@yahoo.com.br](mailto:babijordana@yahoo.com.br)

**Abstract**

The objective of this study was to evaluate the heat transfer processes during the freeze-drying of gelatin model solutions (GMS) with carrier agent (sucrose, ethanol, and maltodextrin), and to understand the relation of the temperature profiles with gel thermorheological behaviors and microstructural properties of the freeze-dried systems. The temperature profile during processing was obtained using type T thermocouples and infrared thermography techniques. Temperature profiles have shown that in systems of GMS that use ethanol additives with or without sucrose, water removal has occurred more rapidly and at lower temperatures compared to other systems. The activation energies ( $E_a$ ) were determined and were reduced with the addition of sucrose. Shrinkage measurements and photomicrographs allowed visualization of the cavities left after the sublimation of the ice and showed the effects of carrier agents on the water removal rate in the process. The lowest shrinkage values were obtained for GMS using ethanol additives with or without sucrose, and the highest shrinkage values were obtained for GMS using maltodextrin additives, which presented typically amorphous structures. Temperature variations caused by phase transitions were detected using an infrared (IR) thermograph camera.

**Keywords:** Gelatin. Ethanol. Maltodextrin. Sucrose. Thermography.

## **1. Introduction**

Among the several drying methods, freeze-drying is used to obtain high quality products (Huang et al., 2009). This method improves the color, aroma and flavor retentions, minimizes undesirable shrinkage, improves the rehydration characteristics of the powder, and result in materials with high porosity (Oikonomopoulou and Krokida, 2012). The freeze-drying process involves both the transfer of heat and mass (Baruffaldi and Oliveira, 1998). Due to the low heat transfer performance inside the product and the low operating pressures, the long time required to complete the freeze-drying process is a limitation of this technique (Cebalhos et al., 2012; Hammami and René, 1997).

Studies involving experimental analyses of foods use model systems, since the results obtained can be applied to products of similar composition. These model systems simulate the viscosity and soluble solids content of the food products, and are considered to be advantageous because they allow several instrumental analyses to be carried out without loss of raw material and physical and/or rheological characteristics (Berto et al., 2003). Different types of gel matrices have been used (Resende et al., 2013; Saad and Scott, 1996) to simulate food tests, and gelatin is a product that facilitates freeze-drying, since its collapse temperature is high. Collapse is a phenomenon that refers to the structural changes that may occur during freeze-drying. Gelatin serves as a good

ingredient for powder formulation since it increases the thermal stability of the product during freezing and primary drying (Ratti, 2013).

Freeze-drying time is dependent on the composition of the systems and the structures of the powders being produced during the process. Considering the powder material, crystalline structures are more stable and less hygroscopic, and the use of carrier agents has been an alternative to induce sugar crystallization in the freeze-drying process. This can be accomplished by the addition of organic solvents that promote super saturation of the systems. This super saturation can be accomplished by the addition of sugars that favor the initiation of a heterogeneous nucleation process, or by the addition of an agent that increases the glass transition temperature ( $T_g$ ) (Alves et al., 2010; Amaral et al., 2016; Carlos et al., 2005; Ferrari et al., 2012; Fongin et al., 2017; Kurozawa et al., 2009; Yadav and Singh, 2014). The use of different systems containing carrier agents may be an alternative to obtaining different experimental conditions for the evaluation of transfer of heat and mass in the process.

The collapse temperature during freeze-drying is related to the ice structure and the concentrated amorphous solution (CAS) in the freezing process. The final product quality depends on whether the product was kept below the collapse temperature during ice sublimation. The collapse temperature is related to  $T_g$  and represents the temperature above which the matrix loses its shape (shrinkage). High viscosities of the CAS can prevent or delay shrinkage

(Le Meste et al., 2002; Ratti, 2013). For the model systems, it can be hypothesized that the different viscosities of the systems that result from the addition of carrier agents will influence the heat and mass transfer processes at the freezing and freeze-drying stages. The system viscosities will also influence the size, distribution, and structure of the crystals of ice in gel matrices and, consequently, the CAS properties. Therefore, it is interesting to relate the effect of the viscosity of model systems on the powder porosities, and dynamic processes of heat transfer and mass during freeze-drying.

Infrared (IR) thermography is considered a non-invasive technique that can also be applied in the freeze-drying process to evaluate heat transfer and obtain temperature histories over the whole surface of the material that is being processed. IR thermography can be used as a method for visualizing and analyzing processes and products with thermal gradients (Chen et al., 2013). It is an image processing tool that provides a map of the material surface temperature, and is an objective and non-destructive analysis method that facilitates fast measurement (Vadivambal and Jayas, 2011; Veraverbeke et al., 2006). Food processing studies have used infrared thermography to control citrus surface drying (Fito et al., 2004), to detect physiological disorders and mechanical defects in apples and guavas (Baranowski and Mazurek, 2009; Gonçalves et al., 2016), to develop postharvest precision steam-disinfection technologies for carrots (Gan-Mor et al., 2011), to observe hot and cold spots in

rye and oats during microwave heating (Vadivambal et al., 2007), and to evaluate the surface quality of waxed apples (Veraverbeke et al. 2006).

To increase the applicability of the technique, the aims of this study were: 1) to evaluate the heat transfer processes during the freeze-drying of GMS with carrier agents added (sucrose, ethanol and maltodextrin) using thermocouples and IR thermography to obtain temperature histories; 2) to determine the rheological behavior of the gel at different temperatures and to calculate the system activation energies; 3) to characterize the microstructural properties of the freeze-dried powder; and 4) to verify correlations between the dynamic heat transfer process evaluated by the temperature profiles with thermorheological and microstructural properties of the systems.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Preparation of gelatin matrices*

The model solutions were prepared with colorless powdered commercial gelatin (Dr. Oetker, São Paulo, Brazil) dissolved in hot water at the concentration of 2.5 grams per 100 grams of solution. Before the freezing step, the carrier agents (sucrose, ethanol and maltodextrin) were added to the gelatin matrices under constant stirring, at a concentration of 10 grams per 100 grams of solution. The description of the model systems obtained is presented in Table 1.

**Table 1**  
Description of the treatments used in the experiment.

Treatments	Model Solutions
T1	2.5 g gelatin/100 g solution (standard)
T2	(2.5 g gelatin + 10.0 g ethanol)/100 g solution
T3	(2.5 g gelatin + 10.0 g maltodextrin)/100 g solution
T4	(2.5 g gelatin + 10.0 g sucrose)/100 g solution
T5	(2.5 g gelatin + 10.0 g sucrose + 10 g ethanol)/100 g solution
T6	(2.5 g gelatin + 10.0 g sucrose + 10 g maltodextrin)/100 g solution

## 2.2. Freeze-drying

### 2.2.1. Freezing stage

The model solutions were conditioned in glass pots with a capacity of 100 mL, in which 50% of the volume was occupied, and they were subjected to freezing in an ultra-freezer with a static air system (Cold Lab, model CL120-86V, São Paulo, Brazil) at  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

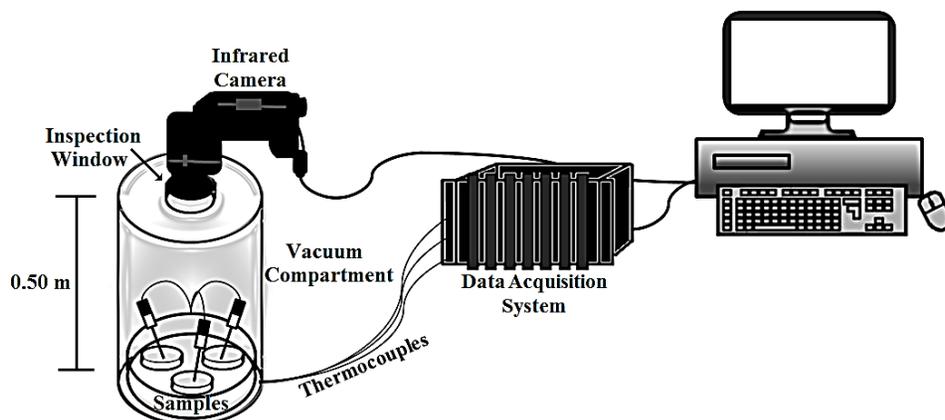
### 2.2.2. Freeze-drying stage

After freezing, the model solutions were freeze-dried (Edwards, model L4KR, São Paulo, Brazil) at  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a vacuum pressure of 0.998 mbar for 48 hours. The powder products were removed from the freeze-drier, hermetically packed, and stored in vacuum desiccators containing silica gel until the time of analysis.

### 2.3. *Monitoring the temperature*

The temperature histories during the freeze-drying of GMS were obtained by acquisition data as a function of time using T-type thermocouples (Copper-Constantan), 1.5 mm in diameter and 100 mm length, and from thermographic images. The thermocouples were inserted into the geometric centers of the frozen solutions. The data were recorded at 5 minute intervals using a signal conditioning system (National Instruments Corporation, model SCXI-1000, Budapest, Hungary) using LabView 8.5 software (National Instruments Corporation, Newbury, Ireland). The thermocouples were calibrated in relation to the temperature and the data obtained using these sensors.

An inspection window (FLIR Systems Inc., model IRW-2C, Wilsonville, OR, USA) measuring 5.080 cm (2 inches) in diameter was installed in the freeze-drier vacuum compartment at a distance of 0.5 m from the samples (Fig. 1). Thermal images were obtained at 5 minute intervals throughout the freeze-drying process using an IR thermographic camera (FLIR Systems Inc., model ETO T420, Wilsonville, OR, USA) positioned on the outside of the vacuum compartment, and the images were evaluated using the FLIR Tools software. The temperature measurements were taken on the surfaces of the samples parallel to the camera sensor.



**Fig. 1.** Experimental apparatus for sample temperature measurements.

#### 2.4. Moisture contents and water activity

The moisture content of the GMS and freeze-dried powders were determined using a gravimetric method in a drying oven regulated at 105 °C (Sterilifer, model SX 1.2 DTME, São Paulo, Brazil), according to AOAC methodology (2010). The water activity was measured at 25 °C ± 1 °C using a dew point hygrometer (Aqualab - Decagon, model 3TE, Washington, USA).

#### 2.5. Rheological behavior

##### 2.5.1. Flow curves

The rheological test on GMS were performed at temperatures of 0, 10, 20, 30 and 40 °C using the HAAKE ReoStress 6000 rheometer (ThermoScientific, Karlsruhe, Germany) equipped with a HAAKE A10 thermostatic bath (ThermoScientific, Karlsruhe, Germany) and a universal

temperature control system HAAKE UTM Controller (ThermoScientific, Karlsruhe, Germany). A set of cone-flat geometry sensors (cone C25/2° TiL and lower plate TMP35) with a gap of 0.105 mm was used for all the samples. In the measurements, a volume of 1 mL was used for each sample.

To eliminate thixotropy (the influence of time on the solution flow behavior), each sample was subjected to a continuous shear rate ramp in the range of 0 to 300 s<sup>-1</sup> for 2 minutes for the rising curve and 2 minutes for the downward curve. After this procedure, the flow curve was generated for the rheological characterization of each sample by applying a flow curve varying the shear rate from 0 to 300 s<sup>-1</sup> for 2 minutes. The experimental data of the flow curves were fitted to Newton's law (Eq. 1), the power law (Eq. 2), and Herschell-Buckley (Eq. 3) models.

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Where  $\sigma$  is the shear stress (Pa),  $\mu$  is the Newtonian viscosity (Pa·s),  $\dot{\gamma}$  is the shear rate (s<sup>-1</sup>),  $K$  is the consistency index (Pa·s),  $n$  is the flow behavior index, and  $\sigma_0$  is the yield stress (Pa).

### 2.5.2. Effect of temperature on apparent viscosity

Equation (4), which is similar to the Arrhenius model, was used to evaluate the effect of temperature on the apparent viscosity of the different model solutions. The activation energy ( $E_a$ ) was determined at fixed strain rates of  $30.3 \text{ s}^{-1}$  and  $100 \text{ s}^{-1}$ :

$$\ln \eta_a = B + \left( \frac{E_a}{R} \right) T^{-1} \quad (4)$$

Where  $\eta_a$  is the apparent viscosity (Pa·s),  $B$  is the adjust parameter,  $T$  is the absolute temperature (K),  $E_a$  is the activation energy ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), and  $R$  is the gas constant ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

## 2.6. Structure Structural analyses of powders

### 2.6.1. Shrinkage

Shrinkage measurements were made using photos with a resolution of  $1280 \times 720$ , captured before and after the freeze-drying process using a semi-professional charge-coupled device (CCD) image sensor (Canon, model SX400 IS, Tokyo, Japan). A support was built for the camera so that all of the photos were recorded at the same location, distance, height, and position in relation to the samples. Sigma Scan Pro 5.0.0 software (Systat Software Inc., California,

U.S.A., 1999) was used to process the images. This software allows calculation of the volume variation and shrinkage of the samples. The calculation for shrinkage is represented by Eq. (5):

$$S = \frac{v}{v_o} (100) \quad (5)$$

Where  $S$  is the shrinkage (dimensionless),  $v$  is the sample volume after freeze-drying ( $\text{m}^3$ ), and  $v_o$  is the sample initial volume ( $\text{m}^3$ ). The initial and equilibrium volumes were obtained by multiplying the surface area by the sample height (Leite et al., 2015).

### 2.6.2. Scanning electron microscopy

The freeze-dried samples were cut in the radial and axial directions and fixed using double-sided carbon tape on an aluminum support (stubs), covered with gold using a sputtering gold evaporator (Bal-tec, model SCD 050, Balzers, Liechtenstein), and visualized using a scanning electron microscope (LEO, model Evo 40 XVP, Cambridge, UK) at acceleration voltage of 20 kV. The images were processed using Corel PHOTO-PAINT 12 and Corel DRAW 12 software (Corel Corporation, Ottawa, Canada, 2003).

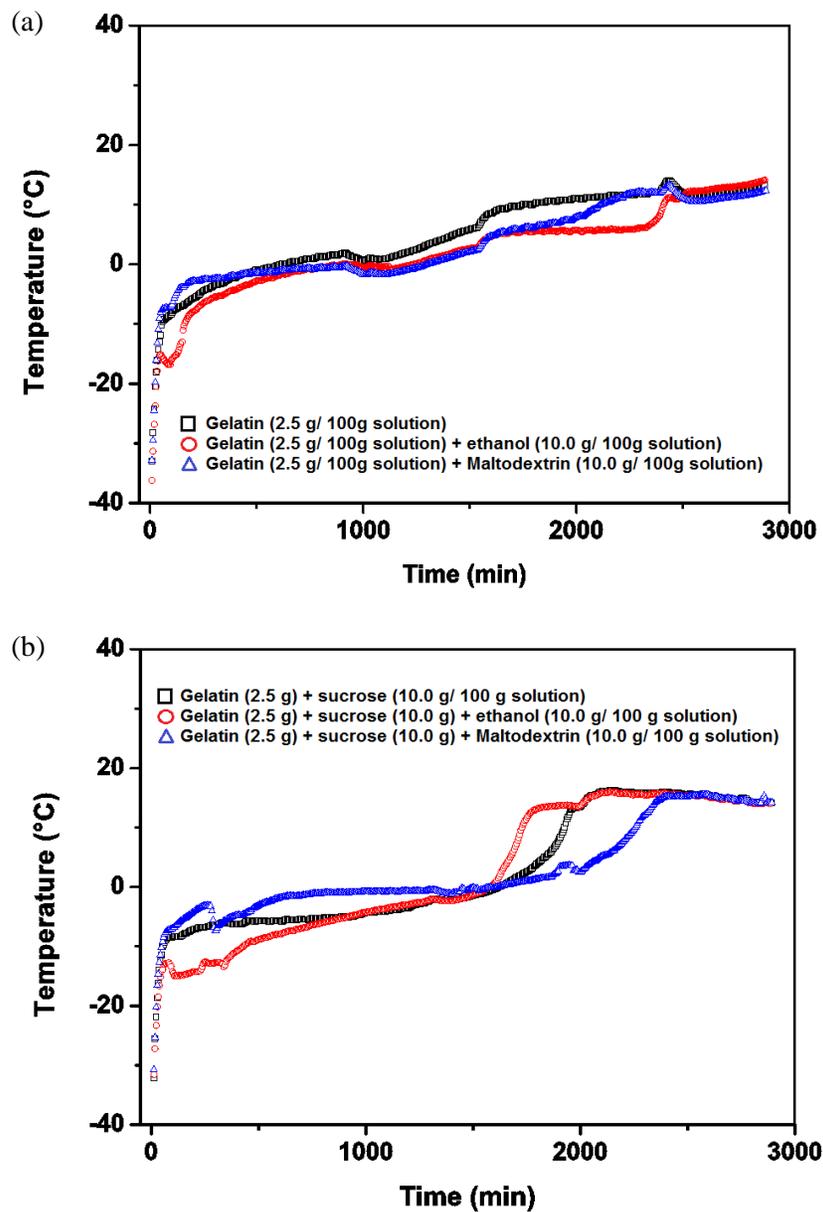
### *2.7. Statistical analysis*

The experiment was conducted in a completely randomized design (CRD) with six treatments and three replicates. The results obtained from the different treatments were evaluated by variance analysis (ANOVA) and a mean test (Scott-Knott,  $p < 0.05$ ), using the statistical package Statistical Analysis System (SAS) 9.1.2 (SAS Institute Inc., Cary, USA). The models were fitted to the experimental data of the flow curves using the statistical program SAS and the graphs were plotted using the program Sigma Plot 11.0 (Systat Software Inc., California, USA, 2008). To represent the effect of temperature on the treatments, the Origin 8.0 software (Origin Lab Inc., Northampton, MA) was used. The Origin 8.0 software uses regression methods to adjust the data.

## **3. Results and discussion**

### *3.1. Measurements of temperatures using thermocouples*

Figure 2a shows the temperature profiles obtained from thermocouple readings for treatments T1 (gelatin), T2 (gelatin and ethanol), and T3 (gelatin and maltodextrin). Figure 2b shows the temperature profiles for treatments T4 (gelatin and sucrose), T5 (gelatin, sucrose, and ethanol), and T6 (gelatin, sucrose, and maltodextrin) during the freeze-drying process.



**Fig. 2.** Temperature histories as a function of time of model solutions during the freeze-drying process: (a) treatments T1 (gelatin), T2 (gelatin + ethanol) and T3 (gelatin + maltodextrin); (b) T4 treatments (gelatin + sucrose), T5 (gelatin + sucrose + ethanol) and T6 (gelatin + sucrose + maltodextrin).

The characteristic stages of the freeze-drying process can be identified in Fig. 2a and 2b. The points marking the beginning and end of each step are more defined in systems using sucrose additives (Fig. 2b). Freeze-drying is divided into three phases. Phase I (conductive stage) corresponds to the interval of 10 to 15% of the total time of the process from the beginning of freeze-drying. Phase II (first diffusive stage) refers to the formation of a porous layer of dry material which increases the resistance to the flow of heat and water vapor as the drying process takes place. Phases I and II represent primary drying, where most of the water is removed from the product (between 75 and 90%). Phase III (second diffusive stage or secondary drying) refers to the desorption of the bound water, since after the sublimation process significant amounts of bound water can still remain inside the product. The heat required to remove this water is higher than the sublimation heat (Orrego-Alzate, 2008; Pittia and Antonello, 2016). The drying rate is highly dependent on the product heat transfer resistance and the sublimation front vapor flow, which is defined by the boundary between the dried (already dewatered) and frozen layer (Liapis and Bruttini, 2006; Oetterer, 2006).

Figure 2a and 2b show that the first temperature reading was performed between  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The primary drying and sublimation process was verified between the temperatures of  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The treatments T2 (gelatin and ethanol – Fig. 2a) and T5 (Gelatin, sucrose, and ethanol – Fig. 2b)

initiated the primary stage, which corresponds to the sublimation phase, faster than other treatments. This result can be explained by the presence of ethanol that reduces the freezing point of the mixture (Amaral et al., 2016). Figure 2b shows that the secondary phase was delayed for the treatments without ethanol, which was especially evident in systems using the maltodextrin additive. This observation is related to the system composition and the amount of water bound caused by the combination of sucrose with maltodextrin (Fig. 2b). As described by Goula and Adamopoulos (2008), Jaya and Das (2004), and Oliveira et al. (2015), the chemical structure of these sugars has polar terminal groups with a large amount of hydrophilic branching, which readily bind to water molecules.

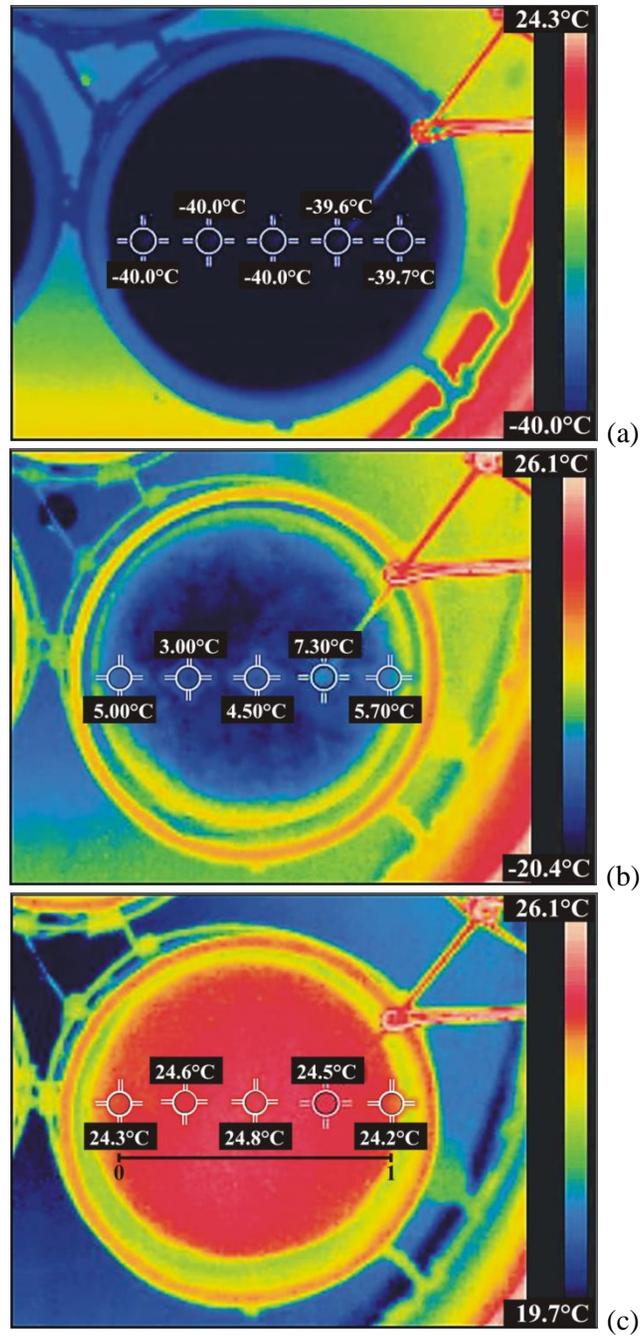
### *3.2. Infrared Thermography*

Figure 3 shows images obtained from the T2 sample (gelatin and ethanol) using the IR thermography technique, which represent the process of freeze-drying of the treatment T2 for 48 hours. Figure 3c shows the dimensionless diameter ( $d/D$ ) and the points that were used to build the graphs in Fig. 4. Infrared thermography was used to evaluate the temperature profile in the whole surface of the samples during the freeze-drying process in real time and to verify the residence time of the product in the equipment. The temperature ranges presented in the thermographic images are in agreement with the temperature profiles obtained by the thermocouples during the drying

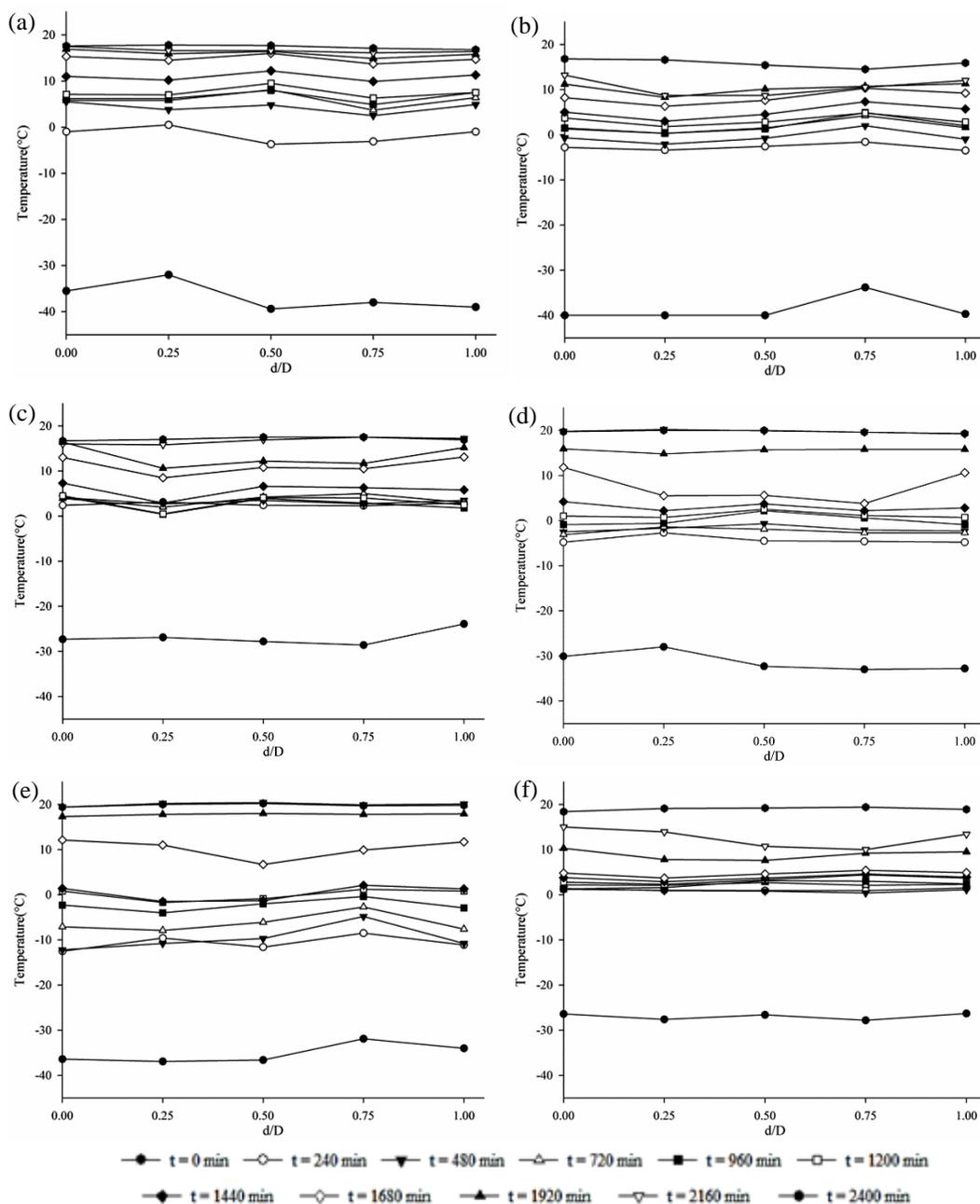
kinetics. The images demonstrate freeze-drying at 0, 24 and 48 hours, during which the evolution of the temperature of the model solution for the treatment T2 (gelatin and ethanol) can be observed.

Thermal images obtained by an infrared camera were temperature corrected by calibration with temperatures measured by thermocouples arranged on the surface of the samples. This calibration was necessary because the energy detected by an IR system depends not only on the emissivity coefficient of the surface under measurement, but also on environmental conditions (Carlomagno and Cardone, 2010). The emissivity coefficient used in this study was 0.95, which is an average value in food systems (Fito et al., 2004; Veraverbeke et al., 2006), 90% relative humidity, and atmospheric temperature of 25 °C.

Figure 4 shows the five points of dimensionless diameter ( $d/D$ : 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0) during the freeze-drying time at 4 hour intervals for all the treatments.



**Fig. 3.** Thermograms of the solution model T2 (gelatin with ethanol) at: a) 0 hours; b) 24 hours and; c) 48 hours and dimensionless scale  $-d/D$  from 0 to 1.



**Fig. 4.** Freeze-drying temperature profiles of GMS as a function of the dimensionless distance. (a) T1 = gelatin; (b) T2 = gelatin + ethanol; (c) T3 = gelatin + maltodextrin; (d) T4 = gelatin + sucrose; (e) T5 = gelatin + sucrose + ethanol; and (f) T6 = gelatin + sucrose + maltodextrin.

It is observed in Fig. 4b and 4e, and also in Fig. 2a and 2b, that in the treatments containing ethanol, the primary and secondary drying stages occurred faster and at lower temperatures. The ethanol accelerated the process of the ice sublimation and the low temperatures are attributed to the intense heat absorption caused by the latent heat involved in ethanol vaporization. The presence of sucrose made the process slower, especially when combined with maltodextrin. After 40 hours, all samples reached virtually the same temperature which marked the end of the process.

Regarding the dimensionless distance, it can be observed that the small variation of the temperature between the 5 measured points is attributable to the difference of heat transfer and mass between these points. As described by Berk (2013), the sublimation front (interface between the frozen zone and the dry zone) regresses towards the center of the product as the freeze-drying proceeds, and the effective area for heat and mass transfer is not constant or uniform for all systems during the process.

### *3.3. Moisture content, water activity of GMS, and freeze-dried powders*

Table 2 presents the means and standard deviations for moisture content and water activity in each sample of GMS and freeze-dried powders.

**Table 2**

Means and standard deviations for moisture contents (U) and water activity ( $a_w$ ) of the GMS and freeze-dried powders.

Treatments	$U_{gel}$ (%)	$U_{powder}$ (%)	$a_w$ gel	$a_w$ powder
T1	97.650 <sup>c</sup> ( $\pm 0.019$ )	4.861 <sup>d</sup> ( $\pm 0.058$ )	0.997 <sup>a</sup> ( $\pm 0.005$ )	0.287 <sup>b</sup> ( $\pm 0.048$ )
T2	97.678 <sup>c</sup> ( $\pm 0.033$ )	3.913 <sup>c</sup> ( $\pm 0.166$ )	0.999 <sup>a</sup> ( $\pm 0.004$ )	0.321 <sup>b</sup> ( $\pm 0.044$ )
T3	88.106 <sup>b</sup> ( $\pm 0.266$ )	1.713 <sup>b</sup> ( $\pm 0.274$ )	0.996 <sup>a</sup> ( $\pm 0.004$ )	0.153 <sup>a</sup> ( $\pm 0.035$ )
T4	87.285 <sup>b</sup> ( $\pm 0.012$ )	1.815 <sup>b</sup> ( $\pm 0.044$ )	0.994 <sup>a</sup> ( $\pm 0.003$ )	0.323 <sup>b</sup> ( $\pm 0.053$ )
T5	87.166 <sup>b</sup> ( $\pm 0.182$ )	1.773 <sup>b</sup> ( $\pm 0.068$ )	0.995 <sup>a</sup> ( $\pm 0.002$ )	0.336 <sup>b</sup> ( $\pm 0.049$ )
T6	80.721 <sup>a</sup> ( $\pm 0.093$ )	0.736 <sup>a</sup> ( $\pm 0.008$ )	0.993 <sup>a</sup> ( $\pm 0.003$ )	0.442 <sup>a</sup> ( $\pm 0.057$ )

Means followed by the same lowercase letters in the column do not differ from each other by the Scott-Knott test ( $p > 0.05$ ). T1 = gelatin; T2 = gelatin + ethanol; T3 = gelatin + maltodextrin; T4 = gelatin + sucrose; T5 = gelatin + sucrose + ethanol; and T6 = gelatin + sucrose + maltodextrin.

Among the different treatments, there was a significant difference ( $p < 0.05$ ) in the moisture content of the powders after the freeze-drying process. T1 and T2 presented the highest averages (4.861% and 3.913%, respectively) and T6 presented the lowest average (0.736%). The results for water activity,  $a_w$ , showed that there was a statistical difference ( $p < 0.05$ ) between freeze-dried powder samples, since the incorporation of maltodextrin (T3) into the model solution promoted a decrease in water activity (0.153), while the addition of maltodextrin combined with sucrose (T6) caused an increase in water activity with a mean of 0.442. During the freeze-drying process in the presence of sucrose, a low molecular weight carbohydrate, a high degree of amorphous sugars are obtained, and these are responsible for the high hygroscopicity of the final product due to strong interactions with the water molecule (Jaya and Das,

2004). Maltodextrin, a high molecular weight carbohydrate, is an adjuvant widely used in the drying process in order to reduce the water absorption capacity and improve the stability of the powder due to its less hygroscopic nature (Canuto et al., 2014; Wang and Zhou, 2012). In this study, the maltodextrin (10 g maltodextrin/100 g gel) was used at a very low concentration and had little effect in reducing the activity of water of the powder even when combined with sucrose.

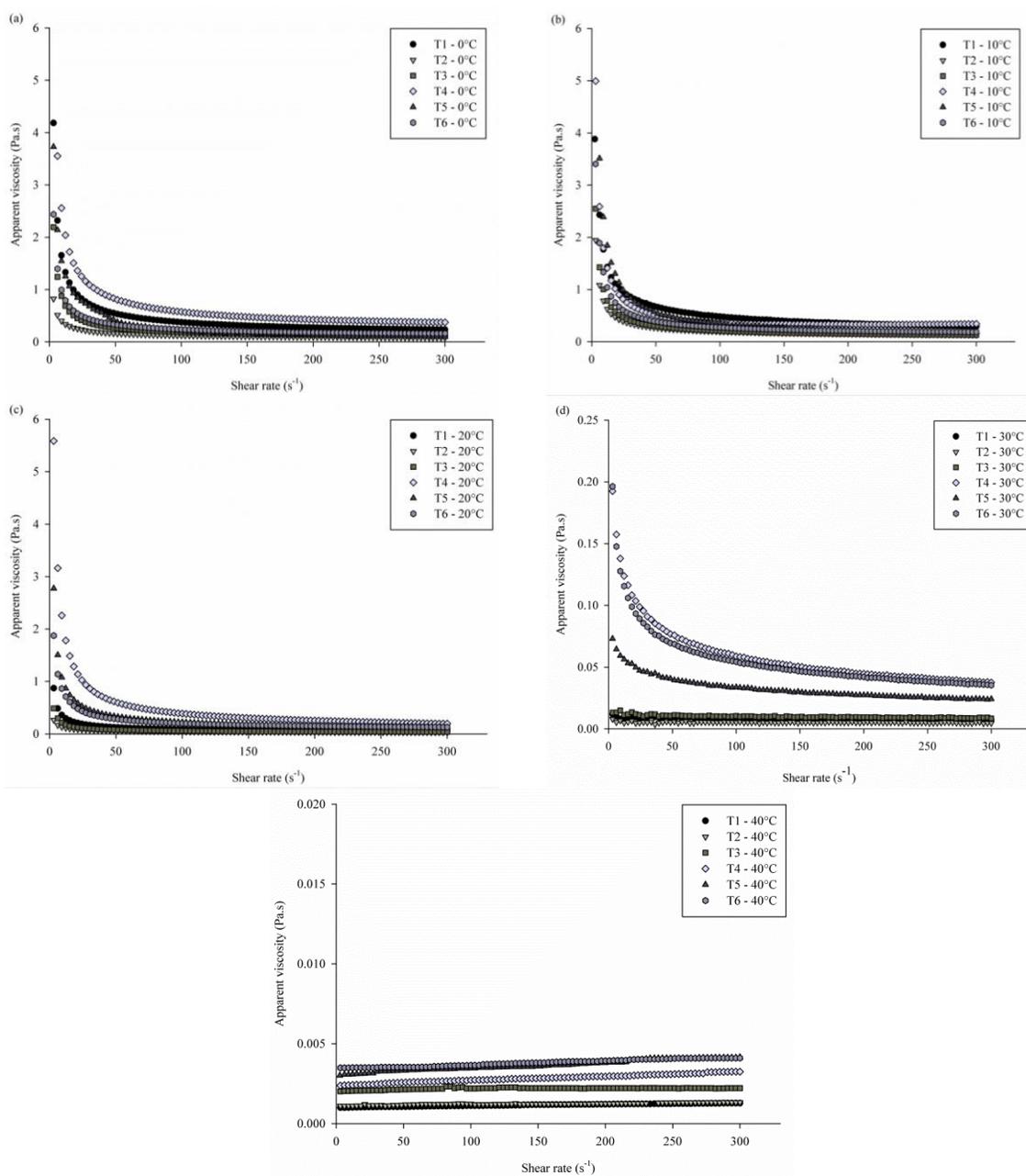
### *3.4. Rheological analyses of GMS*

#### *3.4.1. Flow curves*

After the sublimation process, the evaporation process takes place to remove the bound water. The knowledge or prediction of the CAS viscosity variation with the increase in temperature can provide support in understanding the microstructural changes in the matrix and the phenomenon of collapse. Indirectly, the rheological behavior analysis of the GMS can show the sensitivity of the systems to temperature changes in the secondary stage. The rheological behavior of the model solutions and the influence of the different temperatures can be seen in Fig. 5a to 5e, which demonstrate the relation between the viscosity variations (Pa·s) as a function of the shear rate ( $s^{-1}$ ). Among the models used to describe the rheological behavior of GMS, Newton's law and the power law presented the best adjustments to the experimental data. In relation to the

adjustment of the experimental points, it was observed that the studied models were adequate, with coefficient of determination ( $R^2$ ) values between 0.8019 to 0.9995 and root mean square error (RSME) ranging from 0.0480 to 4.2864.

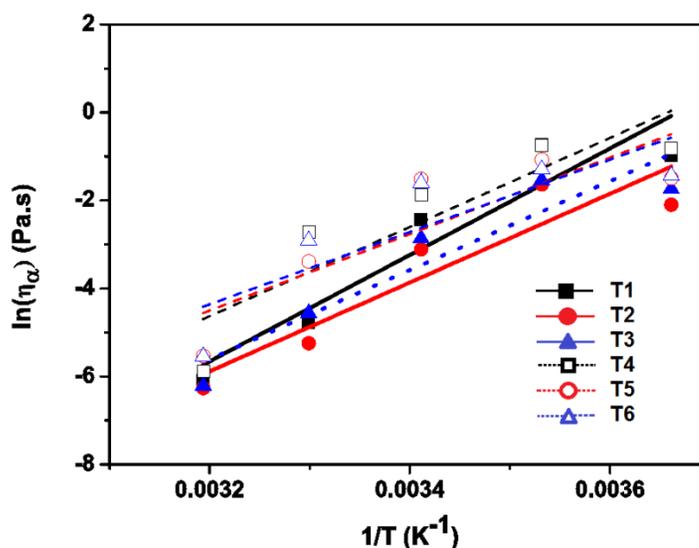
The non-linear relationship between apparent viscosity and shear rate is shown in Fig. 5a, 5b, and 5c (temperatures of 0, 10, and 20 °C, respectively). This is typical behavior of non-Newtonian fluids with apparent viscosity decreasing with increasing shear rate. However, at 40 °C, all the fluids (Fig. 5e) presented Newtonian behavior and the apparent viscosity as a function of the shear rate was linear. In addition, from Fig. 5d (at temperature of 30 °C), it can be observed that T1, T2, and T3 treatments without sucrose showed the behavior of Newtonian fluids while the other treatments (T4, T5, and T6) with sucrose were pseudoplastic. These changes in behavior as a function of temperature are due to sol-gel transitions, and the differences in temperatures that occur are attributed to large amount of water in the systems facilitating a fairly flexible network of gelatin chains as compared to a denser and relatively stiffer and more entangled network in the gels. Higher total solid concentrations in the GMS caused faster network development during cooling because of higher hydrophobic interaction pulling the gelatin molecules closer and causing them to entangle, which could explain the higher sol-gel transition temperature (Tau and Gunasekaran, 2016) observed in GMS with added sucrose (T4, T5, and T6).



**Fig. 5.** Relation between the apparent viscosity and shear rate of the GMS at different temperatures. T1 = gelatin; T2 = gelatin + ethanol; T3 = gelatin + maltodextrin; T4 = gelatin + sucrose; T5 = gelatin + sucrose + ethanol; and T6 = gelatin + sucrose + maltodextrin.

### 3.4.2. The effect of temperature on apparent viscosity

Figure 6 shows the adjustments of the apparent viscosity of the GMS for the Arrhenius model at  $100 \text{ s}^{-1}$ , as a function of temperature. The shear rate of  $30.3 \text{ s}^{-1}$  was chosen because the apparent viscosity values at this point are remarkably different for various temperatures. In addition, the shear rate of  $30.3 \text{ s}^{-1}$  is below  $50 \text{ s}^{-1}$ , where the oral stimuli associated with the viscosity perception for low viscosity products are usually developed (Aktar et al., 2006). The shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  was fixed because it is usually the rate that the fluids are subjected to in unitary processing operations, mainly pumping in industrial pipelines (Guedes et al., 2010; Silva et al., 2012).



**Fig. 6.** Relation between the apparent viscosity and the temperature using the Arrhenius model at  $100 \text{ s}^{-1}$ . T1 = gelatin; T2 = gelatin + ethanol; T3 = gelatin + maltodextrin; T4 = gelatin + sucrose; T5 = gelatin + sucrose + ethanol; and T6 = gelatin + sucrose + maltodextrin.

It can be seen that there was a decrease in apparent viscosity as a function of temperature from 10 °C to 40 °C. The reduction in apparent viscosity can be attributed to an increase in intermolecular distances that occur as a function of the thermal expansion caused by the increase in temperature (Braga et al., 2013; Constenla et al., 1989). In addition, the application of heat to the sample causes the particles to rearrange in parallel directions, breaking the larger particles and making the system more organized. Thus, the smaller particles formed can flow more easily due to the decrease in the particle-particle interaction resulting in the decrease of the apparent viscosity (Chin et al., 2009; Hassan and Hobani, 1998; Keshani et al., 2012; Shamsudin et al., 2013).

The Arrhenius model showed good adjustment of the data, with  $R^2$  values between 0.7191 and 0.8968 for all treatments. The activation energy values ( $E_a$ ), based on Eq. 4, is presented in Table 3, where the values of  $E_a$  is shown in the temperature range of 273.15 K to 313.15 K at shear rate of 30.3  $s^{-1}$  and 100  $s^{-1}$ .

**Table 3**

Activation energy ( $E_a$ ) obtained by adjusting the Arrhenius model in relation to the apparent viscosity at a shear rate of 30.3  $s^{-1}$  and 100  $s^{-1}$ .

	Treatments					
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
$E_a$ (30.3 $s^{-1}$ )	106.77	91.00	91.51	102.88	86.41	78.80
(kJ.mol $^{-1}$ )	(±9.29)	(±4.32)	(±5.79)	(±9.55)	(±4.51)	(±6.91)
$E_a$ (100 $s^{-1}$ )	100.57	83.87	84.09	84.21	72.28	68.30
(kJ.mol $^{-1}$ )	(±6.50)	(±3.93)	(±4.65)	(±8.09)	(±3.67)	(±5.26)

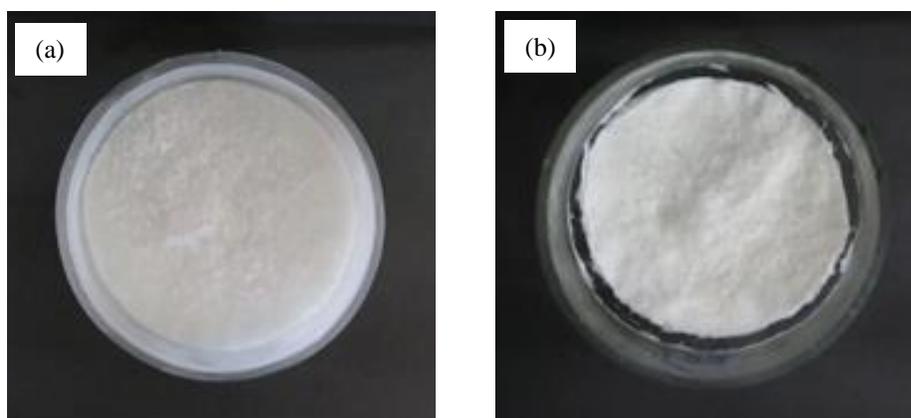
T1 = gelatin; T2 = gelatin + ethanol; T3 = gelatin + maltodextrin; T4 = gelatin + sucrose; T5 = gelatin + sucrose + ethanol; and T6 = gelatin + sucrose + maltodextrin.

From Table 3, it was observed that the treatments T1 and T6 obtained the highest and lowest values of activation energy, respectively, which is explained by moisture content and solute concentrations (Table 2). According to Karwowski et al. (2013), the activation energy is associated with the solids content, in which low solids contents and, consequently, high moisture contents result in high values of  $E_a$ . Comparing the treatments T1 with T4, T2 with T5, and T3 with T6, only the addition of sucrose reduced, on average, the  $E_a$  of 7.51% and 16.30% at shear rates of  $30.3 \text{ s}^{-1}$  and  $100 \text{ s}^{-1}$ , respectively. The values of the activation energy indicate the sensitivity of the apparent viscosity to the temperature variation, since high values of  $E_a$  denote a greater influence of the temperature variation on the apparent viscosity values (Pereira et al., 2014; Steffe, 1996). A greater value for the activation energy indicates that more energy must be supplied to the system to transpose the transition from one state to another. If the freeze-drier operates with the same conditions for all treatments, this also explains the differences in the freeze-drying times observed in Fig. 2 and 4. The differences in  $E_a$  suggest that the constituents interact differently with the gelatin molecules. For example, sucrose may interact differently with gelatin when ethanol or maltodextrin is added within the transition region occurring in the secondary drying stage (Tau and Gunasekaran, 2016).

### 3.5. Effect of carrier agents on the of powder structure stabilities

#### 3.5.1. Shrinkage

Figure 7 shows the shrinkage of the T4 treatment (gelatin with sucrose). The shrinkage is a variable that shows the structural changes and it is imperative that this factor is as small as possible. Table 4 shows the values found using the shrinkage analysis of all the GMS after freeze-drying.



**Fig. 7.** Shrinkage of the sample T4: (a) T4 (gelatin and sucrose) before; and (b) T4 after the freezing process.

**Table 4**

Mean values and standard deviations for the shrinkage analysis of the different treatments of model solutions.

Shrinkage (%)					
T1	T2	T3	T4	T5	T6
16.37 <sup>b</sup>	6.91 <sup>a</sup>	22.43 <sup>b</sup>	21.91 <sup>b</sup>	7.11 <sup>a</sup>	21.24 <sup>b</sup>
(±1.11)	(±1.27)	(±6.22)	(±3.17)	(±3.57)	(±6.34)

Means followed by the same lowercase letters in the column do not differ from each other by the Scott-Knott test ( $p > 0.05$ ). T1 = gelatin; T2 = gelatin + ethanol; T3 = gelatin + maltodextrin; T4 = gelatin + sucrose; T5 = gelatin + sucrose + ethanol; and T6 = gelatin + sucrose + maltodextrin.

Table 4 shows that there was a significant difference ( $p < 0.05$ ) in the shrinkage parameter, since the addition of ethanol (T2) and ethanol combined with sucrose (T5) promoted lower sample shrinkage with an average of 6.91% e 7.11%, respectively. Other treatments obtained a higher shrinkage value averaging up 21.91% (T4). Khalloufi and Ratti (2003), state that in freeze-dried powders, the occurrence of collapse can be considered when there are volume reductions greater than 15%. In this context, it is observed that only in treatments T2 and T5 there was no collapse responsible for the shrinkage that affects the quality of the final product.

### *3.5.2. Scanning Electron Microscopy*

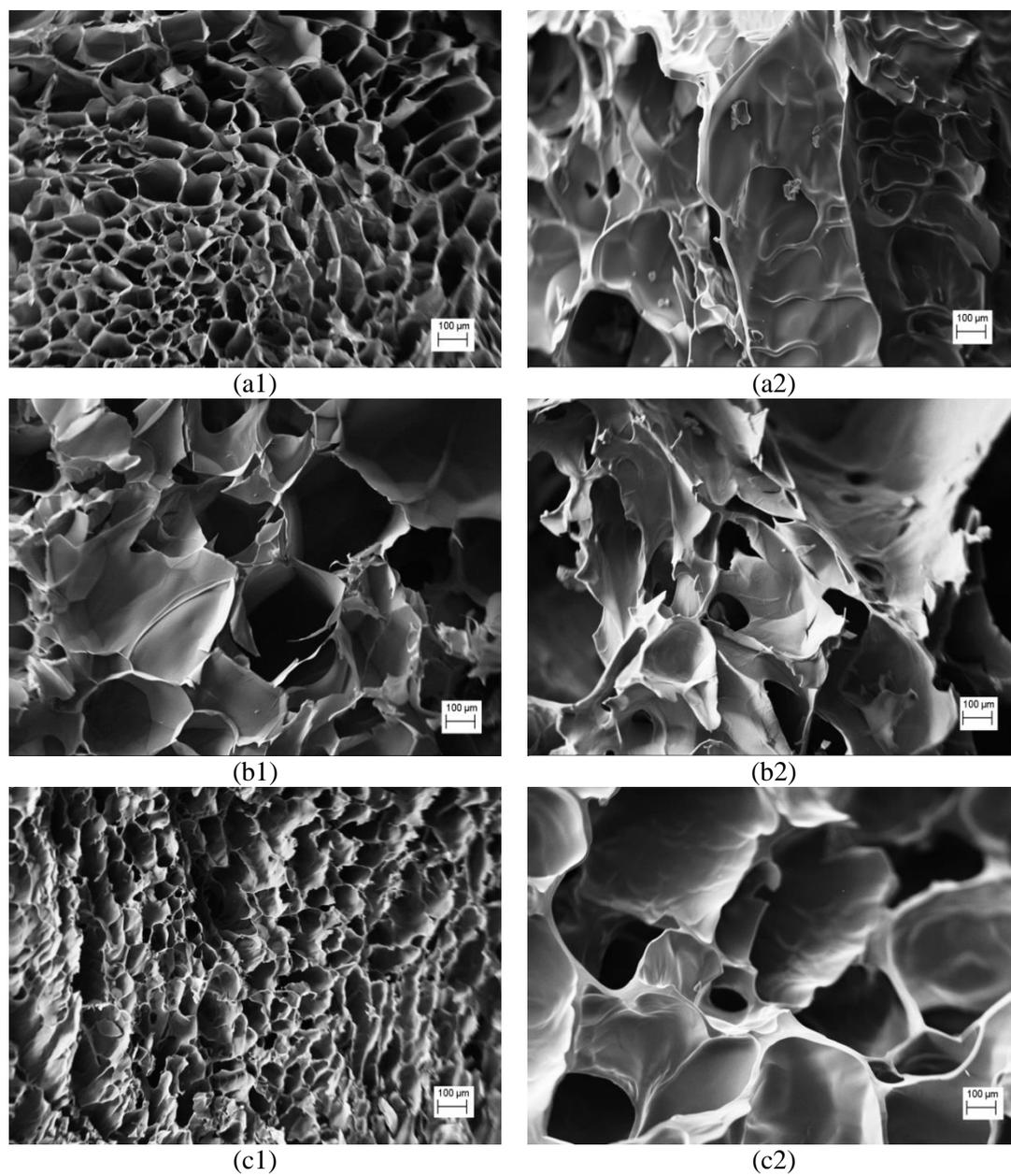
Figure 8 shows the photomicrographs obtained from the scanning electron microscopy (SEM) of the powders obtained from freeze-dried GMS. Figures 8a1, 8b1, and 8c1 show that in the treatments without sucrose, the structural details of the ice crystal locations in the matrices were preserved after the freeze-drying process. However, the matrices presented brittle aspects. In the treatments of gelatin with sucrose (Fig. 8ba2, 8b2, and 8c2), structures are observed in which there is no symmetry, and there is predominance of rounded forms characteristic of amorphous sucrose. In the treatments using ethanol additives with or without sucrose (Fig. 8b1 - T2 and Fig. 8b2 - T5), the

structures are highly porous, presenting large cavities, and were also observed to have lower values for shrinkage measurements.

For the treatments with maltodextrin (T3) without sucrose (Fig. 8c1), it can be observed that structures are porous with smaller cavities. For the treatments with maltodextrin (T6) with sucrose (Figures 8c2), the structures are amorphous, with large cavities, and we can observe that the action of the maltodextrin improves the stabilization of the powder structure. The presence of maltodextrin prevents sucrose agglomerating to form a hardened structure, reducing their hygroscopicity (Mosquera et al., 2010).

The bulk porosity is greatly affected by the mass transfer in the freeze-drying process (Tsami et al., 1999) that is usually expressed in the terms of resistance mainly in the dried product layer.

Kasraian and De Luca (1995), state that the addition of polihydroxi compounds yield systems with a low collapse temperature that determines the time of freeze-drying cycles which are optimized by improving the heat and mass transfer rates. The use of solvents such as alcohols (ethanol) promote the decrease of the solutions viscosity (Flood et al., 1996). According to Alves et al. (2010), sucrose is amorphous and metastable, but the addition of alcohol (especially ethanol) can accelerate the drying process and result in the production of protected structures without signs of collapse.



**Fig. 8.** Photomicrographs obtained by SEM of the GMS after the freeze-drying process. (a) gelatin; (b) gelatin + ethanol; (c) gelatin + maltodextrin; (1) without sucrose and; (2) with sucrose.

#### 4. Conclusions

In this study, the carrier agents added to GMS have been tested to obtain different processing times. The results enable the identification of the characteristic stages of the freeze-drying process using IR thermography. Temperature profiles have shown that in the systems of GMS using ethanol additives with or without sucrose, the water removal has occurred more rapidly and at lower temperatures when compared to other systems. The heat absorption was intensified due to the ease of vaporization of ethanol. In GMS systems using maltodextrin additives, the temperature variation was small, which can be explained by water strongly linking with the macromolecular structures, mainly during the secondary drying stage.

In the GMS systems using sucrose additives, the moisture contents and water activity have been reduced. The addition of sucrose also greatly reduced the  $E_a$  of the systems, which indicated that in the secondary drying step, the variation of the viscosities of the CAS were less sensitive to the temperature variations and resulted in amorphous structures more prone to collapse. Shrinkage measurements and SEM photomicrographs allow visualization of the cavities left after the sublimation of the ice, which proved that carrier agents affected the water removal rate in this process. The lowest shrinkage values were obtained for GMS using ethanol additives, with or without sucrose, and the

largest shrinkage values were obtained for GMS using maltodextrin additives, which presented typically amorphous structures.

Temperature variations caused by phase transitions were detected using an IR thermography camera. Therefore, a better understanding and optimization of freeze-drying processes are possible with the study of the parameters that involve the food matrix as well as through the use of techniques such as the apparatus developed in this experiment using IR thermography.

### **Acknowledgments**

The authors thank the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, Brazil), the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil), and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brazil) for financial support for this research.

### **References**

- Akhtar, M., Murray, B.S., & Dickinson, E. (2006). Perception of creaminess of model oil-in-water dairy emulsions: influence of the shear-thinning nature of a viscosity-controlling hydrocolloid. *Food Hydrocolloids*, 20, 839–847.
- Alves, C.C.O., Resende, J.V., Prado, M.E.T., & Cruvinel, R.S.R. (2010). The effects of added sugars and alcohols on the induction of crystallization and the stability of the freeze-dried peki (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit pulps. *LWT - Food Science and Technology*, 43(6), 934-941.

Amaral, I.C., Silva, M.T.S., Pereira, D.F., Silva, E.K., Resende, J.V., & Braga Júnior, R.A. (2016). Effect of carrier agents on the physical and thermal stability of freeze-dried passion fruit (*Passiflora edulisf. flavicarpa*) pulp. *Drying Technology*, 34(6), 713–722.

AOAC. (2010). *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*. (18th ed., 3 rev.). Association of Analytical Communities, Gaithersburg.

Baranowski, P.; & Mazurek, W. (2009). Detection of physiological disorders and mechanical defects in apples using thermography. *International Agrophysics*, 23, 9-17.

Baruffaldi, R., & Oliveira, M.N. (1998). *Fundamentos da tecnologia de alimentos*. (3 v., pp. 123-152). Atheneu, São Paulo.

Berk, Z. (2013). Freeze Drying (Lyophilization) and Freeze Concentration. In Z. Berk (Ed.), *Food Process Engineering and Technology*. (2th ed., pp. 567-581). Academic Press, Oxford.

Berto, M.I., Gratão, A.C.A., Silveira Júnior, V., & Vitali, A.A. (2003). Solução-modelo de sacarose e CMC: análise do tempo de hidratação, caracterização reológica e estabilidade térmica. *Brazilian Journal Food Technology*, 6(1), 9-14.

Braga, A.C.C., Rodrigues, A.M.C., Silva, L.H.M., & Araújo, L.A. (2013). Avaliação da influência da temperatura e do tratamento enzimático no comportamento reológico do suco de abacaxi pérola (*Ananascomosus*L. Merr.). *Revista Brasileira de Fruticultura*, 35(1), 226-237.

Canuto, H.M.P., Afonso, M.R.A., & Costa, J.M.C. (2014). Hygroscopic behavior of freeze-dried papaya pulp powder with maltodextrin. *Acta Scientiarum Technology*, 36(1), 179-185.

Carlomagno, G.M., & Cardone, G. (2010). Infrared thermography for convective heat transfer measurements. *Experiments in Fluids* 49(6), 1187-1218.

Carlos, L.A., Resende, J.V., & Cal-Vidal, J. (2005). Redução da higroscopicidade de pós liofilizados pela indução da cristalização em soluções-modelo de açúcares constituintes de frutas. *Brazilian Journal Food Technology*, 8(2), 163-173.

Cebalhos, A.M., Giraldo, G.I., & Orrego, C.E. (2012). Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. *Journal of Food Engineering*, 111(2), 360-365.

Chen, Q., Zhang, C., Zhao, J., & Ouyang, Q. (2013). Recent advances in emerging imaging techniques for non-destructive detection of food quality and safety. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 52, 261-274.

Chin, N.L., Chan, S.L., Yusof, Y.A., Chuah, T.G., & Talib, R.A. (2009). Modelling of rheological of pummelo juice concentrates using master-curve. *Journal of Food Engineering*, 93(1), 134-140.

Constenla, D.T., Lozano, J.E., & Crapiste, G.H. (1989). Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature. *Journal of Food Science*, 54(3), 663-668.

Ferrari, C.C., Germer, S.P.M., Alvim, I.D., Vissotto, F.Z., & Aguirre, J.M. (2012). Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(6), 1237-1245.

Fito, P.J., Ortolá, M.D., Reyes, R.D., Fito, P., & Reyes, E.D. (2004). Control of citrus surface drying by image analysis of infrared thermography. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 287-290.

Flood, A.E., Johns, M.R., & White, E.T. (1996). Mutarotation of D-Fructose in aqueous ethanol solutions and its influence on crystallization. *Carbohydrate Research*, 288, 45-56.

Fongin, S., Kawai, K., Harnkarnsujarit, N., & Hagura, Y. (2012). Effects of water and maltodextrin on the glass transition temperature of freeze-dried mango pulp and an empirical model to predict plasticizing effect of water on dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 210, 91-97.

Gan-Mor S., Regev R., Levi A., & Eshel D. (2011). Adapted thermal imaging for the development of postharvest precision steam-disinfection technology for carrots. *Postharvest Biology and Technology*, 59(3), 265-271.

Gonçalves, B.J., Giarola, T.M.O., Pereira, D.F., Vilas Boas, E.V., & Resende, J.V. (2016). Using infrared thermography to evaluate the injuries of cold-stored guava. *Journal Food Science and Technology*, 53(2), 1063-1070.

- Goula, M.A., & Adamopoulos, G.K. (2008). Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder properties. *Drying Technology*, 26(6), 726-737.
- Guedes, D.B., Ramos, A.M., & Diniz, M.D.M. (2010). Efeito da temperatura e da concentração nas propriedades físicas da polpa de melancia. *Brazilian Journal Food Technology*, 13(4), 279-285.
- Hammami, C., & René, F. (1997). Determination of freeze-drying process variables for strawberries. *Journal of Food Engineering*, 32(2), 133-154.
- Hassan, B.H., & Hobani, A.I. (1998). Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) extract. *Journal of Food Engineering*, 35(4), 459-470.
- Huang, L.L., Zhang, M., Yan, W.Q., Mujumdar, A.S., & Sun, D.F. (2009). Effect of coating on post-drying of freeze-dried strawberry pieces. *Journal of Food Engineering*, 92(1), 107-111.
- Jaya, S., & Das, H. (2004). Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powders properties. *Journal of Food Engineering*, 63(2), 125-134.
- Karwowski, M.S.M., Masson, M.L., Lenzi, M.K., Scheer, A.P., & Haminiuk, C.W.I. (2013). Characterization of tropical fruits: rheology, stability and phenolic compounds. *Acta Alimentaria*, 42(2), 586-598.
- Kasraian, K., & DeLuca, P. (1995). The effect of tertiary butyl alcohol on the resistance of the dry product layer during primary drying. *Pharmaceutical Research*, 12(4), 491-495.
- Keshani, S., Luqman, A.C., & Russly, A.R. (2012). Effect of temperature and concentration on rheological properties pomelo juice concentrates. *International Food Research Journal*, 19(2), 553-562.
- Khalloufi, S., & Ratti, C. (2003). Quality deterioration of freeze-dried foods as explained by their glass transition temperature and internal structure. *Journal of Food Science*, 68(3), 892-903.
- Kurozawa, L.E., Park, K.J., & Hubinger, M.D. (2009). Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. *Journal of Food Engineering*, 91(2), 287-296.

- Le Meste, M., Champion, D., Roudaut, G., Blond, G., & Simatos, D. (2002). Glass Transition and Food Technology: A Critical Appraisal. *Journal of Food Science*, 67(7), 2444-2458.
- Leite, A.L.M.P., Silva, F.S., Porto, A.G., Piasson, D., & Santos, P. (2015). Contração volumétrica e cinética de secagem de fatias de banana variedade Terra. *Agricultural Research in the Tropics*, 45(2), 155-162.
- Liapis, A.I., & Bruttini, R. (2006). "Freeze Drying" in Handbook of Industrial Drying. In: A.S. Mujumdar (Ed.), *Handbook of Industrial Drying* (3th ed., pp. 257-281). CRC Press, Boca Raton.
- Mosquera, L.H., Moraga, G., & Martinez-Navarrete, N. (2010). Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borjón (*Borojoapatinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering*, 97(1), 72-78.
- Oetterer, M. (2006). *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. (pp. 565-604). Manole, Barueri.
- Oikonomopoulou, V.P., & Krokida, M.K. (2012). Structural properties of dried potatoes, mushrooms, and strawberries as a function of freeze-drying pressure. *Drying Technology*, 30(4), 351-361.
- Oliveira, A.S., Figueiredo, R.M.F., Queiroz, A.J.M., & Brito, J.G. (2015). Estabilidade da polpa do *Cereus jamacaru* em pó durante o armazenamento. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19(2), 147-153.
- Orrego-Alzate, C. E. (2008). *Congelación y Liofilización de Alimentos*. (pp. 49-65). Universidad Nacional de Colombia, Manizales.
- Pereira, C.G., Resende, J.V., Giarola, T.M.O. (2014). Relationship between the thermal conductivity and rheological behavior of acerola pulp: effect of concentration and temperature. *LWT - Food Science and Technology*, 58(2), 446-453.
- Pittia, P., & Antonello, P. (2016). Safety by control of water activity: drying, smoking, and salt or sugar addition. In V. Prakash, O Martin-Belloso, L. Keener, S. Astley, S. Braun, H. Macmahon, H. Lelieveld (Eds.), *Regulating safety of traditional and ethnic foods* (pp. 7-28). American Press, Waltham.

- Ratti, C. (2013). Freeze drying for food powder production. In B. Bhandari, N. Bansal, M. Zhang, P. Schuck (Eds.), *Handbook of food powders* (pp. 57-84). Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Resende, J.V., Prado, M.E.T., & Silveira Junior, V. (2013). Non-uniform Heat Transfer During Air-Blast Freezing of a Fruit Pulp Model in Multilayer Boxes. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 146-159.
- Saad, Z., & Scott, E.P. (1996). Estimation of temperature dependent thermal properties of basic food solutions during freezing. *Journal of Food Engineering*, 28(1), 1-19.
- Shamsudin, R., Ling, C.S., Adzahan, N.M., & Daud, W.R.W. (2013). Rheological properties of ultraviolet-irradiated and thermally pasteurized Yankee pineapple juice. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 548-553.
- Silva, L.M.R., Maia, G.A., Figueiredo, R.W., Ramos, A.M., Holanda, D.K.R., & Vieira, N.M. (2012). Ajuste dos parâmetros reológicos de polpas de acerola, caju e manga em função da temperatura: modelos de Ostwald-de-Waelle, Herschel-Bulkley e Casson. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 14(1), 37-49.
- Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. (2th ed., pp. 32-93). Freeman Press, Michigan.
- Tau, T., & Gunasekaran, S. (2016). Thermorheological evaluation of gelation of gelatin with sugar substitutes. *LWT – Food Science and Technology*, 69, 570-578.
- Tsami, E., Krokida, M.K., & Drouzas, A.E. (1999). Effect of drying method on the sorption characteristics model fruit powders. *Journal of Food Engineering*, 38, 381–392.
- Vadivambal, R., & Jayas, D.S. (2011). Applications of thermal imaging in agriculture and food industry - a review. *Food and Bioprocess Technology*, 4(2), 186-199.
- Vadivambal, R., Jayas, D.S., Chelladurai, V., & White, N.D.G. (2007). *Temperature distribution studies in microwave-heated grains using a thermal camera* (RRV-07100). ASABE Annual Meeting, North Dakota.

Veraverbeke, E.A., Verbovena, P., Lammertyna, J., Cronjea, P., De Baerdemaeker, J., & Nicolaia, B.M. (2006). Thermographic surface quality evaluation of apple. *Journal of Food Engineering*, 77(1), 162-168.

Wang, W., & Zhou, W. (2012). Characterization of spray-dried soy sauce powders using maltodextrins as carrier. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 399-405.

Yadav, A.K., & Singh, S.V. (2014). Osmotic dehydration of fruits and vegetables: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 51(9), 1654-1673.