

## **EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ULTRASSÔNICO SOBRE A CINÉTICA DE LIOFILIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE REIDRATAÇÃO DE JAMELÃO (*Syzygium cumini*)**

R. J. BRANDÃO\*, D. S. ANDRADE, M. M. PRADO, L. G. MARQUES,

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química  
\*e-mail: rodolfoj.brandao@hotmail.com

### **RESUMO**

O jamelão (*Syzygium cumini*) é uma fruta tropical, rica em compostos antioxidantes, mas altamente perecível. A liofilização é uma excelente alternativa para estender a vida de prateleira do jamelão e facilitar sua comercialização, além de assegurar a conservação e a disponibilidade de seus compostos bioativos em produtos de maior valor agregado. Esta técnica apresenta, no entanto, alto custo operacional, devido ao longo tempo do processo, havendo a necessidade de assistida por diferentes pré-tratamentos para aumentar as taxas de secagem. Logo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial uso do pré-tratamento ultrassônico para acelerar o processo de liofilização de jamelão, bem como para melhorar suas características de reidratação. Antes da liofilização, o material foi submetido a um banho ultrassônico, com frequências de 25 e 40 kHz, e tempos de exposição de 3 e 10 min. O processo de liofilização foi conduzido a 98  $\mu$ mHg e a  $-50^{\circ}\text{C}$ . A aplicação da sonicação provocou um aumento na difusividade efetiva de 30 a 46%, intensificando assim as taxas de secagem. As amostras pré-tratadas tiveram um aumento em torno de 65% na razão de reidratação na saturação. Em relação à amostra sem tratamento, o material sonicado a 40 kHz, durante 10 min, apresentou uma melhora na capacidade de absorver água de, aproximadamente, 141% e uma retenção de cerca 82% dos sólidos solúveis, o que resultou no maior índice de capacidade de reidratação.

### **1 INTRODUÇÃO**

Jamelão (*Syzygium cumini*) é uma fruta típica de regiões tropicais, conhecida por seu elevado teor de vitaminas, sais minerais e compostos antioxidantes. Por conta de sua elevada perecibilidade, torna-se necessária a utilização de métodos de preservação que minimizem o uso de conservantes e preservem as características nutricionais desta fruta.

As frutas vêm ganhando grande atenção no que diz respeito a utilização de técnicas de beneficiamento, tornando-as aptas ao

consumo humano, mesmo após longos períodos de estocagem (LAGO et al., 2006; MARQUES et al., 2007; SOGI; et al., 2014).

Com o propósito de diminuir perdas durante o transporte e estocagem, diversos métodos de secagem foram, ao longo do tempo, otimizados com o intuito de reduzir os gastos energéticos do processo, garantindo, desta forma, que o produto final chegue ao consumidor com melhor qualidade e menor custo. Dentre os diversos métodos de secagem utilizados no contexto atual, têm-se, como expoentes, a secagem convectiva,

infravermelho, leite fluidizado e a liofilização (MARQUES et al., 2006).

A secagem por convecção forçada envolve a passagem de ar quente pelo material. Embora seja a técnica mais empregada para diferentes materiais, esta envolve alto consumo energético, devido à baixa eficiência, e requer longos tempos de secagem, o que geralmente compromete a qualidade de materiais termossensíveis (SANTOS et al., 2011).

Segundo Ratti (2001), a liofilização é uma técnica de secagem que retira a umidade contida no material através do congelamento da parte líquida e posterior sublimação do gelo. Por trabalhar com baixas temperaturas e, geralmente, sob vácuo, este processo tem, como uma de suas principais características, a minimização de mudanças estruturais, além de contribuir na preservação de constituintes termossensíveis, como materiais biológicos (fungos e enzimas), farmacêuticos (antibióticos e vacinas), alimentos (frutas, sucos e carnes) e produtos químicos; gerando produtos de qualidade superior quando comparados às outras técnicas de secagem (MARQUES, 2008).

Por esta técnica requerer longos períodos de secagem, elevando, assim, o custo do processo, a utilização de pré-tratamentos vem sendo largamente empregada nas indústrias. De acordo com Jambrak *et al.*, (2006) e Mason (1998), a energia proveniente de ondas ultrassônicas vem sendo utilizada nos processos de secagem, uma vez que as amplitudes das vibrações causadas por essas ondas são capazes de aumentar a transferência de calor e de massa, por produzirem mudanças em gradientes de concentração e nos coeficientes de difusividade dos materiais.

Segundo Keymak-Ertekin (2002), o processo de secagem pode afetar a estrutura do material e alterar as propriedades osmóticas das paredes celulares, fazendo com

que a capacidade de reidratação seja considerada uma forma de medida de danos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi analisar o fenômeno de transferência de massa durante o processo de liofilização e reidratação de jamelão, com e sem a utilização de pré-tratamento ultrassônico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram realizados no Laboratório de Fenômenos de Transporte em Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

### 2.1 Materiais

O material utilizado nesta pesquisa foi o jamelão (*Syzygium cumini*), oriundo do mercado de Aracaju.

### 2.2 Metodologia experimental

#### 2.2.1 Caracterização do material

Foram utilizados, em cada teste, cerca de 20 g de jamelão, representando, aproximadamente, 4 unidades desta fruta. Foram selecionados frutos de mesmo tamanho, visando assegurar a homogeneidade da amostra. Para tanto, suas dimensões (diâmetros máximo e mínimo) foram medidas por meio de um paquímetro digital (Digimess, precisão de  $10^{-2}$  mm), sendo utilizados frutos com diâmetro médio de 10,98 mm.

#### 2.2.2 Pré-tratamento Ultrassônico

As frutas caracterizadas foram dispostas em béqueres de 500 ml, preenchidos com água destilada, e introduzidos no banho ultrassônico (UltraSonic Cleaner, Unique). Foram utilizadas quatro condições diferentes para esse tratamento; são elas: (a) frequência

de 25 kHz durante 3 minutos, (b) 25 kHz em 10 minutos, (c) 40 kHz em 3 minutos e (d) 40 kHz em 10 minutos.

### 2.2.3 Liofilização

As amostras pré-tratadas foram acondicionadas em placas de Petri e armazenadas num congelador, juntamente com amostras que não foram imersas no banho ultrassônico, chamadas amostras Controle.

O liofilizador (Liobras L101, Liotop) foi ligado e, ao atingir a temperatura de, aproximadamente,  $-50^{\circ}\text{C}$ , as amostras foram retiradas do congelador e inseridas rapidamente nas prateleiras presentes no interior da câmara de acrílico do liofilizador. A bomba de vácuo foi, então, ligada. A partir desse momento, o processo de liofilização teve início, com o valor de pressão, mostrado no painel, atingindo a marca de  $98\ \mu\text{mHg}$ .

Em tempos pré-determinados, a bomba era desligada, as amostras eram retiradas do liofilizador e pesadas na balança. Logo após, as mesmas eram colocadas de volta no equipamento, dando-se continuidade ao processo. A partir da constatação de que a massa não mais variava significativamente com o tempo, o processo de secagem foi interrompido e o equipamento desligado.

### 2.2.4 Reidratação

Após as amostras serem liofilizadas, fez-se a reidratação das mesmas. Com o uso de um béquer preenchido com água destilada, à temperatura ambiente, inseriu-se a amostra e, de tempos em tempos, a mesma era retirada do béquer, com o excesso de água sendo removido com o auxílio de papel toalha para a aferição de sua massa. Esse procedimento foi repetido até que a massa da amostra não mais variasse com o tempo, ou quando começasse a perder massa, indicando que a estrutura da fruta havia sido danificada. A cinética de reidratação foi analisada em termos da evolução ao longo do tempo do processo da

razão de reidratação (RR) como apresentada na Equação 1:

$$R.R. = \frac{X_{(t)}}{X_0} \quad (1)$$

Foram calculados, também, os índices de reidratação de Lewick, que são: capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de retenção de massa seca (CRM<sub>s</sub>) e a capacidade de reidratação (CR).

O índice CAA, proposto por Lewick (1998), calculado a partir da Equação 2, fornece informação sobre a capacidade de absorção de água do material seco:

$$CAA = \frac{m_{rh}(100 - S_{rh}) - m_d(100 - S_d)}{m_0(100 - S_0) - m_d(100 - S_d)} \quad (2)$$

Sendo  $m$  a massa,  $S$  o teor de sólido seco e os subscritos  $0$ ,  $d$  e  $rh$  referem-se à amostra fresca, desidratada e reidratada, respectivamente. O índice varia de 0 a 1. Quanto menor o índice, a capacidade de absorver água por parte da fruta fica mais prejudicada, impossibilitando a mesma de atingir o teor de umidade próximo da amostra fresca, evidenciando que o processo influenciou a estrutura do material.

O índice CRM<sub>s</sub>, obtido a partir da Equação 3, mensura a perda de massa seca durante a reidratação, expressando a habilidade do material em reter sólidos solúveis (LEWICK, 1998).

$$CRM_s = \frac{m_{rh}S_{rh}}{m_dS_d} \quad (3)$$

O índice também varia de 0 a 1. Quanto mais o tecido da fruta é danificado, menor é o índice, pois maior é a lixiviação de sólidos durante a reidratação.

Finalmente, a capacidade de reidratação, apresentado na Equação 4, se baseia na capacidade do material em absorver

água e reter sólidos solúveis. Quanto maior o dano sofrido pela amostra, menor o índice.

$$CR = CAA.CRM_s \quad (4)$$

### 2.2.5 Umidade

A determinação de umidade dos frutos de jamelão “in natura”, liofilizados e reidratados foi realizada pelo método de secagem em estufa (AL 102/42, AmericanLab) a  $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$  por 24 horas, até a obtenção da massa de sólido seco, conforme recomendado pela norma nº 4.5.1 do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 1985).

### 2.3 Tratamento e Análise dos Dados

A partir dos resultados obtidos nos experimentos de secagem, as curvas que representam a cinética foram traçadas, relacionando o adimensional de umidade (X.R) em função do tempo de processamento.

Para representar a cinética de liofilização do jamelão, utilizou-se no presente trabalho o modelo difusivo. Para tanto, as seguintes hipóteses foram adotadas:

- Transferência de massa unidimensional e predominantemente difusiva.

- O teor de umidade na superfície da partícula atinge instantaneamente o valor de equilíbrio ( $X_e$ ).

- Sistema com encolhimento negligenciável.

- Processo isotérmico com a difusividade mássica independente da umidade.

- Distribuição uniforme de umidade inicial;

A solução aproximada, truncada no primeiro termo da série, é expressa da seguinte forma:

$$XR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = a \cdot \exp \left[ -D_{\text{eff}} \cdot \left( \frac{t}{R^2} \right) \right] \quad (6)$$

Para descrever a cinética de reidratação, foi utilizada a Equação de Weibull (MACHADO et al. 1999), conforme apresentada abaixo:

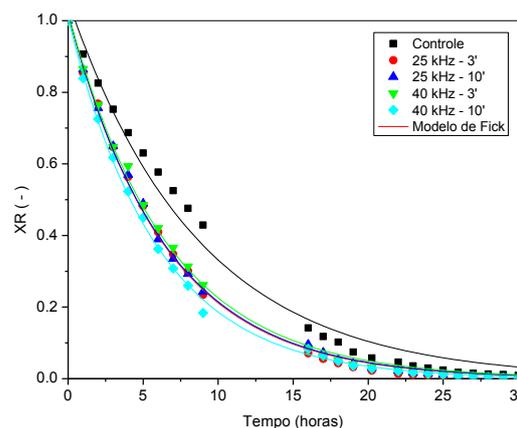
$$RR = RR_e - (1 - RR_e) \exp \left[ -\frac{t}{\beta} \right]^\alpha \quad (7)$$

A estimação dos parâmetros das Equações (7) e (8) foi feita via regressão não-linear pelo método dos mínimos quadrados utilizando o software Statistica 8<sup>®</sup>. A qualidade dos ajustes foi avaliada com base no coeficiente de correlação  $R^2$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são apresentados os resultados típicos do adimensional de umidade em função do tempo para o jamelão liofilizado, com e sem pré-tratamento ultrassônico.

**Figura 1** - Adimensional de umidade em função do tempo de liofilização, para frutos de Jamelão, com e sem pré-tratamento ultrassônico.



Ao se comparar, na Figura 1, o comportamento de secagem da amostra-Controle (sem pré-tratamento) com as amostras sonicadas, verifica-se que o pré-tratamento do jamelão acelerou a remoção de umidade no estágio inicial de secagem,

correspondente às dez primeiras horas do processo. Além disso, a taxa de remoção de umidade neste período é intensificada na condição de maior frequência (40 Hz) e maior tempo de aplicação das ondas ultrassônicas (10 min).

Com base nos dados apresentados na Figura 1, verifica-se, ao se aplicar o pré-tratamento com ultrassom, uma redução de 99% da umidade livre contida nos frutos de jamelão em um tempo 17% menor em relação àquele para a amostra-controle. Não houve, no entanto, uma influência significativa da frequência e do tempo de sonicação aplicados.

O comportamento de secagem do material sonicado e sem pré-tratamento foi analisado com base no modelo difusivo, cujos parâmetros estimados de sua solução simplificada são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Valores estimados dos parâmetros da solução simplificada do modelo difusivo aplicada à liofilização de Jamelão, com e sem pré-tratamento ultrassônico.

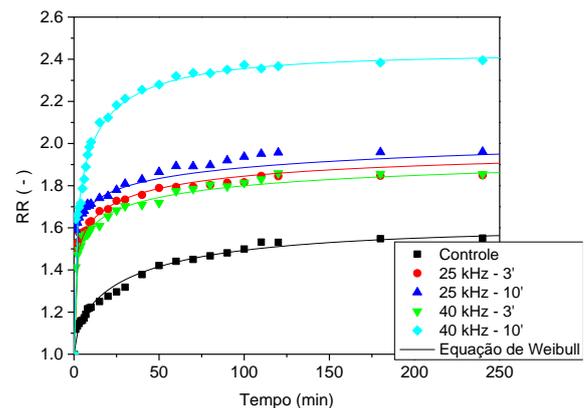
Tratamento	$D_{\text{eff}} \times 10^9$ (m <sup>2</sup> /s)	a (-)	R <sup>2</sup>
Controle	3,869	1,056	0,989
25kHz - 3'	5,256	1,021	0,998
25kHz - 10'	5,193	1,018	0,999
40kHz - 3'	5,033	1,020	0,998
40kHz - 10'	5,637	1,006	0,999

Ao se analisar a influência do banho ultrassônico sobre difusividade efetiva nos frutos de Jamelão ( $D_{\text{eff}}$ ), a partir dos resultados apresentados na Tabela 1, verifica-se que, com o uso do pré-tratamento, os valores de difusividade efetiva ( $D_{\text{eff}}$ ) aumentaram de 30 a 46%, em relação àquela da amostra-controle.

Logo, o pré-tratamento com ultrassom permitiu, por meio das vibrações causadas por essas ondas, alterar a estrutura do material, de modo a aumentar a difusividade efetiva de umidade, contribuindo para intensificar as taxas de transferência de massa durante a liofilização.

A Figura 2 mostra os resultados da razão de reidratação em função do tempo para o jamelão liofilizado, com e sem pré-tratamento ultrassônico.

**Figura 2** - Razão de reidratação em função do tempo, para o jamelão liofilizado.



As amostras de jamelão sonicadas apresentaram os maiores valores de razão de reidratação durante todo o processo, comparadas à amostra-controle, conforme pode ser constatado na Figura 2. Para uma mesma frequência de onda ultrassônica verifica-se um aumento na razão de reidratação com o aumento do tempo de aplicação do pré-tratamento. Esse aumento foi mais significativo na amostra submetida à maior frequência (40 Hz).

A utilização do pré-tratamento com banho ultrassônico contribuiu efetivamente para melhorar as características de reidratação do jamelão. Isto devido à energia ultrassônica provocar cavitações internas no material, que levam a um aumento no número de poros, facilitando assim a transferência de massa durante a reidratação.

A aplicação do pré-tratamento ultrassônico a 40 kHz, durante 10 min, resultou num aumento de quase 65% na razão de reidratação do material na saturação.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros estimados da Equação de

Weibull, utilizada para descrever a cinética de reidratação do jamelão liofilizado.

Com base nos elevados valores obtidos para o coeficiente de determinação e conforme mostrado na Figura 2, verifica-se a boa concordância entre os dados experimentais e aqueles preditos pela equação de Weibull.

**Tabela 2** - Parâmetros estimados da equação de Weibull ajustada para o jamelão.

Tratamento	RR <sub>e</sub> (-)	$\alpha$ (-)	$\beta$ (min)	R <sup>2</sup>
Controle	1,593	0,562	35,782	0,981
25kHz – 3'	1,982	0,288	9,491	0,980
25kHz – 10'	2,166	0,183	14,417	0,985
40kHz – 3'	1,968	0,258	11,453	0,986
40kHz – 10'	2,423	0,416	6,842	0,982

O inverso do parâmetro  $\beta$  pode ser comparado ao coeficiente de difusão efetivo do modelo de difusão, sendo que, quanto menor o valor desse parâmetro, mais rapidamente a fruta absorve água. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, as taxas de reidratação das amostras liofilizadas pré-tratadas com ultrassom foram significativamente maiores que aquela da amostra-controle, conforme evidenciado pelos menores valores de  $\beta$ . Frutos de jamelão pré-tratados com ultrassom a 40 kHz e durante 10 min tiveram a mais rápida absorção de umidade.

Na Tabela 3 são apresentados os índices de reidratação, que permitem avaliar o ganho de água (CAA.), a capacidade do material em reter sólidos solúveis (CRM<sub>s</sub>), e a capacidade do produto seco de se reidratar (CR).

**Tabela 3** - Índices de reidratação do jamelão.

Tratamento	CAA	CRM <sub>s</sub>	CR
Controle	0,078	0,818	0,064
25kHz – 3'	0,121	0,801	0,089
25kHz – 10'	0,187	0,673	0,123
40kHz – 3'	0,116	0,778	0,093
40kHz – 10'	0,271	0,423	0,119

De acordo com os índices de Lewick calculados e apresentados na Tabela 3, é possível avaliar o efeito do pré tratamento ultrassônico sobre as propriedades de reidratação do jamelão. Verifica-se, de um modo geral, que o pré tratamento provocou uma diminuição no parâmetro CRM<sub>s</sub> e elevação do CAA, demonstrando assim o aumento da capacidade de absorção da amostra e a intensificação do fenômeno de lixiviação da mesma.

Para frequências de 25 e 40 kHz, um maior período de aplicação do pré-tratamento ultrassônico (10 min) aumentou a capacidade de absorção de água do jamelão em 141 e 243%, respectivamente, quando comparados àquela da amostra-controle. Entretanto, levou a perdas de sólidos solúveis entre 18 e 49%. Maiores tempos tendem a facilitar a lixiviação, muito provavelmente devido ao “efeito esponja” causado pela sonicação.

A redução do tempo de sonicação para 3 minutos favorece a retenção de cerca 97, 6 e 95, 1% dos sólidos solúveis, nas frequências de 25 e 40 kHz, aumentando em torno de 51% a capacidade de absorção de água.

## 4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que as cinéticas de liofilização de jamelão, com e sem pré-tratamento ultrassônico, foram adequadamente representadas pelo modelo difusivo.

A influência do pré-tratamento ultrassônico sobre a transferência de massa na liofilização foi analisada em termos da difusividade mássica efetiva. A aplicação da sonicação resultou num aumento na difusividade efetiva do jamelão entre 30 e 46%, em toda a faixa experimental investigada. Isto devido a possíveis modificações estruturais no material causadas pelas ondas ultrassônicas.

A utilização do pré-tratamento ultrassônico contribuiu, portanto, para intensificar as taxas de secagem, principalmente no início do processo de liofilização.

A sonicação dos frutos de jamelão antes da liofilização contribuiu também para aumentar a taxa de reidratação.

O aumento na frequência e no tempo de aplicação do banho ultrassônico melhorou a capacidade de absorção de água do produto liofilizado, mas levou a uma maior perda de sólidos solúveis.

Uma análise global do ganho de água e da retenção de matéria seca dos frutos liofilizados de jamelão indica que as condições ótimas para o pré-tratamento ultrassônico do material são uma frequência de 40 kHz e período de aplicação de 10 min. Nestas condições, em relação à amostra sem tratamento, houve uma melhoria na capacidade de absorver água de aproximadamente 141% e uma retenção de cerca 82% dos sólidos solúveis, o que resultou no maior índice de capacidade de reidratação

### NOMENCLATURA

CAA	Capacidade de absorção de água	[-]
CR	Capacidade de reidratação	[-]
CRM <sub>s</sub>	Capacidade de retenção de massa seca	[-]
D <sub>eff</sub>	Difusividade efetiva	[m <sup>2</sup> /s]
m <sub>d</sub>	Massa da amostra desidratada	[g]
m <sub>0</sub>	Massa da amostra <i>in natura</i>	[g]
m <sub>rh</sub>	Massa da amostra reidratada	[g]
R	Raio da partícula	[m]
RR	Adimensional de reidratação	[-]

RR <sub>e</sub>	Razão de reidratação na saturação	[-]
S <sub>d</sub>	Teor de sólidos da amostra desidratada	[g sólido seco/g amostra]
S <sub>0</sub>	Teor de sólidos da amostra <i>in natura</i>	[g sólido seco/g amostra]
S <sub>rh</sub>	Teor de sólidos da amostra reidratada	[g sólido seco/g amostra]
t	Tempo	[s;min;h]
X	Teor de umidade em base seca	[g água/g sólido seco]
X.R.	Adimensional de umidade	[-]
α	Parâmetro de forma do modelo de Weibull	[-]
β	Parâmetro de escala	[min]

### REFERÊNCIAS

- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: *Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 23-5.
- JAMBRAK, A. R.; MASON, T. J.; PANIWNKYK, L.; LELAS, V. Accelerated drying of button mushrooms, Brussels sprouts and cauliflower by applying power ultrasound and its rehydration Properties. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 88–97, 2007.
- KAYMAK-ERTEKIN, F. Drying and rehydration kinetics of green and red peppers, **Journal of Food Science**, v. 67(1), p. 168-175, 2002.
- LAGO, E. S.; GOMES, E.; SILVA, R. Produção de geleia de jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck): Processamento, parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial. **Ciência**

e **Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 847–852, 2006.

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

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

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 5, p. 451–457, 2007.

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.), **Chemical Engineering and Processing**, v 46, p.451–457, 2007.

MARQUES, L. G.; SILVEIRA, A. M., FREIRE, J. T. Freeze-drying characteristics of tropical fruits, **Drying Technology**, v. 24(1-7), p. 457-463, 2006.

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

MASON, T. J. Power ultrasound in food processing – the way forward. **Thomson Science.**, London, UK, p. 105–126, 1998.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review, **Journal of Food Engineering**, v.49, p. 311-319, 2001.

SANTOS, L. D. M., MARQUES, L. G., PRADO, M. M., 2011. Estudo comparativo de técnicas de secagem para sementes de *Moringa oleífera* L. ENEMP. 2011.

SOGI, D. S.; SIDDIQ, M.; DOLAN, K. D. Total phenolics, carotenoids and antioxidant properties of Tommy Atkin mango cubes as affected by drying techniques. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 1–5, 2014.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e COPES/UFS pelo auxílio financeiro.