



**Avaliação da pasteurização contínua da polpa de açaí
sobre a inativação térmica das enzimas peroxidase e
polifenoloxidase: estudo experimental e simulação em
CFD**

Henrique Coutinho de Barcelos Costa



**Avaliação da pasteurização contínua da polpa de açaí sobre a inativação térmica das enzimas peroxidase e polifenoloxidase:
estudo experimental e simulação em CFD**

Henrique Coutinho de Barcelos Costa

Orientador:

Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira

Co-orientador

Dr. Danylo de Oliveira Silva

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Uberlândia como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título
de Doutor em Engenharia Química

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C837a
2019

Costa, Henrique Coutinho de Barcelos, 1985-
Avaliação da pasteurização contínua da polpa de açaí sobre a inativação térmica das enzimas peroxidase e polifenoloxidase [recurso eletrônico] : estudo experimental e simulação em CFD / Henrique Coutinho de Barcelos Costa. - 2019.

Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.

Coorientador: Danylo de Oliveira Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.320>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

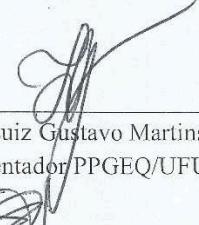
1. Engenharia química. 2. Açaizeiro. 3. Fluidodinâmica computacional. 4. Peroxidase. I. Vieira, Luiz Gustavo Martins, 1976- (Orient.). II. Silva, Danylo de Oliveira, 1981, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

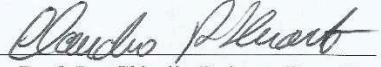
Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 5 DE FEVEREIRO DE 2019.

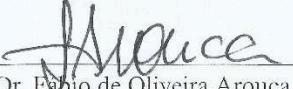
BANCA EXAMINADORA:

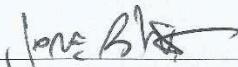

Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
(Orientador PPGEQ/UFU)

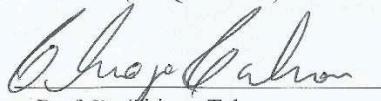

Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva
(Co-orientador PPGEA/UFU)


Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
(PPGEQ/UFU)


Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro
(PPGEQ/UFU)


Prof. Dr. Fabio de Oliveira Arouca
(PPGEQ/UFU)


Prof. Dr. Jorge Andrey Wilhelms Gut
(DEQ/EP/USP)


Prof. Dr. Thiago Taham
(IFTM/Campus Uberlândia)

AGRADECIMENTOS

A realização deste doutorado não teria sido possível sem a colaboração de várias pessoas.

Agradeço primeiramente à Deus por iluminar os meus passos. Aos meus pais, Rômulo (*in memorian*) e Célida pela educação que me deram. Aos meus irmãos, Eduardo e Alexandre, pelo companheirismo, à tia Tei, pelo carinho e à minha namorada, Betânia, pelo incentivo e apoio durante essa caminhada.

Muito obrigado aos professores Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira e Dr. Danylo de Oliveira Silva pela orientação e confiança depositada em meu trabalho. Aos professores Cláudio Roberto Duarte, Eloízio Júlio Ribeiro, Fábio de Oliveira Arouca e Thiago Taham pelas contribuições apresentadas durante a qualificação.

Agradeço aos funcionários e demais professores da Faculdade de Engenharia Química da UFU, que direta ou indiretamente, contribuem na formação dos alunos e no desenvolvimento das pesquisas. Em especial ao servidor Ulysses Bebem, pela prestreza na confecção de peças e utensílios necessários em alguns dos experimentos.

Aos funcionários do Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UFU, pelo auxílio na realização de algumas análises e aos servidores do curso de Engenharia de Alimentos do *Campus Patos de Minas*, que possibilitaram que boa parte das pesquisas pudessem ser realizadas nessa unidade.

Meus sinceros agradecimentos ao professor. Dr. Jorge Andrey Wilhelms Gut da Escola Politécnica da USP e sua equipe de pesquisa, em especial, ao aluno Tiago Bulhões, por terem disponibilizado o Laboratório de Engenharia de Alimentos desta intituição e por colaborarem na execução de ensaios experimentais. Ao professor Dr. Adalberto Júnior da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, pela disponibilização do acesso a equipamentos de pesquisa.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de São João del Rei, por permitir a realização deste doutorado com dedicação em tempo integral.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

(Charles Chaplin)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral	5
2.2 Objetivos específicos	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Açaí	7
3.1.1 Características, produção e legislação	7
3.1.2 Nutrição e propriedades funcionais	15
3.1.3 Tratamento térmico da polpa	17
3.2 Enzimas polifenoloxidase e peroxidase	19
3.3 Outras enzimas	23
3.4 Cinética de degradação térmica	25
3.5 Trocador de calor a placas	32
3.6 Fluidodinâmica computacional	37
PARTE I – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA POLPA DE AÇAÍ	43
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 Polpa de açaí	43
4.2 Caracterização da polpa	44

4.2.1	Análises físico-químicas	44
4.2.2	Análise granulométrica	44
4.2.3	Análises reológicas	45
4.2.3.1	Efeito da taxa de cisalhamento	47
4.2.3.2	Efeito do tempo de cisalhamento.....	49
4.2.4	Propriedades termofísicas	51
4.2.4.1	Densidade e coeficiente de expansão térmico-volumétrico	55
4.2.4.2	Calor específico	56
4.2.4.3	Condutividade térmica.....	56
4.2.4.4	Difusividade térmica.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Composição centesimal da polpa de açaí	61
5.2	Análise granulométrica	62
5.3	Reologia	64
5.4	Propriedades termofísicas	78
5.4.1	Densidade e coeficiente de expansão térmico-volumétrico	78
5.4.2	Calor específico	80
5.4.3	Condutividade térmica	81
5.4.4	Difusividade térmica.....	87
PARTE II – ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS À POLPA DE AÇAÍ.....		89
6	MATERIAL E MÉTODOS	89
6.1	Cinética de degradação térmica de antocianinas	89
6.2	Atividade das enzimas peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO)	91
6.3	Cinética de degradação térmica das enzimas POD e PPO	94
6.4	Pasteurização HTST da polpa de açaí em um trocador de calor a placas	97
6.4.1	Ensaios experimentais.....	97

6.4.2	Cálculos dos coeficientes de troca de calor	107
6.4.2.1	Coeficiente global de troca de calor nas seções de aquecimento e resfriamento do TCP	107
6.4.2.2	Coeficiente convectivo externo nas superfícies do TCP	111
6.4.2.3	Coeficiente global de troca de calor na seção de retenção	112
6.4.3	Simulação numérica (CFD)	114
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	125
7.1	Cinética de degradação térmica de antocianinas.....	125
7.2	Cinética de degradação térmica das enzimas POD e PPO	128
7.3	Pasteurização HTST da polpa de açaí – experimental e simulação CFD	138
7.3.1	Validação da UDF.....	138
7.3.2	Escoamento e eficiência térmica.....	141
7.3.3	Inativação enzimática.....	156
8	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	161
8.1	Conclusões	161
8.2	Sugestões para trabalhos futuros	163
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
APÊNDICE A	183	
APÊNDICE B	191	
APÊNDICE C	197	

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Localização geográfica das principais regiões produtoras de açaí, no estado do Pará (Mapa adaptado de <i>Google® Maps</i> – https://www.google.com.br/maps).	10
Figura 3.2 – Produção de açaí no estado do Pará ao longo da década de 2010. Fonte: Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e da Pesca do Estado do Pará (SEDAP-PA, 2018).	11
Figura 3.3 – A : Açaizeiro com os cachos carregados de frutos, B : Colheita manual dos cachos, C : Transporte fluvial do açaí, feito em pequenas canoas, D : Centro de comercialização e distribuição do açaí em um terminal portuário (Fonte: EMBRAPA, 2018).	12
Figura 3.4 – Fluxograma do processamento do açaí para produção da polpa.	13
Figura 3.5 – Exemplos de compostos fenólicos presentes no açaí.	16
Figura 3.6 – Reações envolvidas no escurecimento enzimático devido à ação de polifenoloxidases: a) atividade de cresoloses sobre monofenóis; b) atividade de catecolases sobre <i>o</i> -difenóis; c) atividade de lacases sobre <i>p</i> -difenóis; d) formação de melaninas a partir da complexação de quinonas com diversos compostos orgânicos.....	20
Figura 3.7 – Exemplos de substratos endógenos das polifenoloxidases presentes em vegetais.	21
Figura 3.8 – Efeito da variação da temperatura sobre a constante de inativação térmica de microrganismos, enzimas e nutrientes.	29
Figura 3.9 – a) Trocador de calor a placas (figura obtida de <i>Tetra Pak®</i> - www.tetrapak.com) e b) detalhe de uma placa com suas principais dimensões, junto à gaxeta de vedação.....	32
Figura 3.10 – Exemplo de configuração de um trocador de calor a placas a) com escoamento totalmente em série e b) totalmente em paralelo.	34
Figura 3.11 – Exemplo de configuração de um trocador de calor a placas e indicação dos parâmetros de escoamento.	34
Figura 3.12 – Disposição das gaxetas para um escoamento a) vertical e b) diagonal em um canal de um trocador de calor a placas.	35

Figura 3.13 – Esquema de um pasteurizador a placas com as regiões de aquecimento, regeneração e resfriamento no trocador de calor.	36
Figura 3.14 – Exemplos de tipos de malhas aplicadas em CFD: a) malha regular; b) malha irregular; c) malha híbrida.	40
Figura 4.1 – Polpa de açaí utilizada nos ensaios experimentais.	43
Figura 4.2 – Viscosímetro utilizado nas análises reológicas e seus acessórios (Adaptado de <i>Brookfield</i> ® – www.brookfieldengineering.com).	46
Figura 4.3 – Protocolo dos ensaios de estudo do efeito da taxa de cisalhamento no comportamento reológico da polpa de açaí.	48
Figura 4.4 – Protocolo dos ensaios de estudo do efeito do tempo de cisalhamento no comportamento reológico da polpa de açaí.	50
Figura 4.5 – a) célula experimental de medida da condutividade térmica; b) esquema com representação das camadas da célula cilíndrica; c) corte transversal; d) corte longitudinal – A : resistor ôhmico eletricamente isolado; B : cilindro externo; C : espaço anular preenchido pela polpa de açaí; D : cilindro interno; E : tampa de nylon 6.6; F : termopar; G : fio de níquel-cromo; H : tubo para alívio da pressão interna.	58
Figura 4.6 – Esquema para determinação da condutividade térmica da polpa de açaí – A : célula de cilindros concêntricos; B : termopares; C : registrador de temperatura; D : fonte de corrente alternada; E : soprador; F : multímetro.	59
Figura 5.1 – Distribuição cumulativa do tamanho de partículas da polpa de açaí.....	62
Figura 5.2 – Curvas de tensões cisalhantes em função da taxa de cisalhamento da polpa de açaí em diferentes temperaturas.....	65
Figura 5.3 – Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da polpa de açaí em diferentes temperaturas.	67
Figura 5.4 – Áreas de histerese e razões entre tixotropia e anti-tixotropia em cada curva de ida e volta dos ciclos de cisalhamento.	74
Figura 5.5 – Viscosidade aparente da polpa de açaí em função do tempo de cisalhamento a uma taxa constante de 20 s^{-1}	75
Figura 5.6 – Densidade da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.	79

Figura 5.7 – Calor específico da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.....	80
Figura 5.8 – Resultados da simulação numérica do procedimento de determinação da condutividade térmica da polpa de açaí pela célula de cilindros concêntricos utilizando os dados aproximados das propriedades físicas para concentrações de sólidos de 9 e 18%..	84
Figura 5.9 – Condutividade térmica da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.....	86
Figura 5.10 – Difusividade térmica da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.....	87
Figura 6.1 – Determinação da atividade enzimática pela técnica da velocidade inicial de reação.....	92
Figura 6.2 – Ação da enzima peroxidase sobre o guaiacol, com formação do tetraguaiacol, um composto condensado de coloração escura	93
Figura 6.3 – Ação da enzima polifenoloxidase sobre o catecol, com consequente formação de compostos escuros, denominados melaninas.	93
Figura 6.4 – Procedimento para determinação das atividades das enzimas POD e PPO, dadas pela taxa de variação da absorbância de luz incidida sobre a solução reagente.	94
Figura 6.5 – Pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i> utilizado nos ensaios experimentais de tratamento térmico da polpa de açaí.	98
Figura 6.6 – a) Detalhe do trocador de calor a placas do pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i> , contendo as seções de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) e b) exemplo de placas e gaxetas utilizadas. Fonte: a) próprio autor; b) Gutierrez, Dias e Gut (2011).	99
Figura 6.7 – a) Tubo de retenção helicoidal com isolamento térmico em espuma de poliuretano; b) detalhe do tubo sem o isolamento.	100
Figura 6.8 – Representação da pasteurização da polpa de açaí, com indicação dos pontos de registro de temperatura do produto (P) e dos fluidos de aquecimento (Q) e resfriamento (F).....	100
Figura 6.9 – Gaxetas utilizadas no pasteurizador a placas para tratamento térmico da polpa de açaí. As dimensões são apresentadas em milímetros.	102

Figura 6.10 – Configurações de escoamento dos fluidos nas seções de aquecimento e resfriamento do pasteurizador a placas – a) escoamento em série com um canal por passe; b) escoamento em série-paralelo com dois canais por passe.....	103
Figura 6.11 – Esquema do TCP, com as seções de aquecimento e resfriamento delimitadas pelos pedestais.....	111
Figura 6.12 – Esquema da seção de retenção com os volumes de controle para determinação dos coeficientes globais de troca de calor com o ambiente externo.....	113
Figura 6.13 – Volumes de controle implementados na geometria do TCP para aplicação das malhas.....	115
Figura 6.14 – Detalhe das malhas das seções de aquecimento e resfriamento do TCP aplicadas nas simulações por CFD.	117
Figura 6.15 – Detalhe da malha do tubo de retenção e suas mangueiras de conexão aplicadas nas simulações por CFD.	118
Figura 6.16 – Exemplo de dados de temperatura média e frações médias de POD ativa (A_1 e A_2) e inativa (D) na saída do TCP durante a resolução numérica em estado transiente.	123
Figura 7.1 – Degradação térmica de antocianinas presentes na polpa de açaí.	125
Figura 7.2 – Histórico de temperatura da polpa de açaí em alguns dos binômios tempo-temperatura aplicados no estudo cinético de degradação térmica das enzimas POD e PPO.	129
Figura 7.3 – Dispersão dos dados de atividade relativa preditos pelo modelo em função dos valores experimentais quantificados analiticamente.....	134
Figura 7.4 – Estimativa dos perfis de atividade residual das enzimas POD e PPO em função do tempo de incubação para tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas.	134
Figura 7.5 – Comparativo das cinéticas de inativação térmica das enzimas POD e PPO provenientes de diferentes fontes vegetais: açaí – presente trabalho; suco de maçã – Siguemoto, Pereira e Gut (2018); água de coco – Murasaki-Alibert <i>et al.</i> (2009).	136
Figura 7.6 – Programação da UDF inserida nas simulações numéricas de degradação térmica da peroxidase.	138

Figura 7.7 – Resultados em CFD para verificação da capacidade preditiva da UDF em prever a degradação térmica da enzima POD a 85°C, segundo o modelo cinético proposto.	140
Figura 7.8 – Resultados em CFD para verificação da capacidade preditiva da UDF em prever a degradação térmica da enzima POD a 90°C, segundo o modelo cinético proposto.	140
Figura 7.9 – Temperaturas nas entradas e saídas de cada seção do pasteurizador com o TCP configurado para escoamento em série com um canal por passe: 10x1/10x1.	143
Figura 7.10 – Temperaturas nas entradas e saídas de cada seção do pasteurizador com o TCP configurado para escoamento em série-paralelo com dois canais por passe: 5x2/5x2.	144
Figura 7.11 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série com um canal por passe: 10x1/10x1.	147
Figura 7.12 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série-paralelo com dois canais por passe: 5x2/5x2.	148
Figura 7.13 – Exemplos dos perfis de distribuição de temperatura em cada seção do pasteurizador para $Q_{açai} = 20$ L/h na configuração 10x1/10x1.	149
Figura 7.14 – Resíduos e incrustações de polpa de açaí observados nas placas do TCP após a etapa de pré-limpeza do equipamento, a qual foi realizada com a alimentação de solução detergente no pasteurizador por aproximadamente 10 min.	154
Figura 7.15 – Perfis de velocidade de escoamento dos fluidos nos canais 7, 8, 9 e 10 da seção de aquecimento para as duas configurações do TCP a uma vazão de polpa de 20 L/h.	155
Figura 7.16 – Atividades residuais da POD determinadas experimentalmente e estimadas por CFD em diferentes pontos do pasteurizador <i>Armfield® FT 43-A</i> com os trocadores de calor configurados em série (10x1/10x1) e em série-paralelo (5x2/5x2).	156
Figura 7.17 – Atividades residuais da PPO determinadas experimentalmente em diferentes pontos do pasteurizador <i>Armfield® FT 43-A</i> com os trocadores de calor configurados em série (10x1/10x1) e em série-paralelo (5x2/5x2).	157

Figura 7.18 – Perfis de peroxidase inativa e temperatura nos planos centrais de cada canal de escoamento de polpa de açaí nas seções de aquecimento e retenção do TCP para $Q_{açaí} = 20 \text{ L/h}$ nas configurações 10x1/10x1 e 5x2/5x2.	159
Figura A.1 – Identificação do nós e faces na discretização do domínio bidimensional para aplicação do Método de Volumes Finitos em uma malha regular.....	187
Figura A.2 – Discretização do domínio para o transporte convectivo-difusivo unidimensional da propriedade física φ	188
Figura B.1 – Malhas aplicadas ao trocador de calor a placas para o estudo do teste de independência de malhas.....	193
Figura C.1 – Malhas aplicadas à seção de retenção do pasteurizador para o estudo do teste de independência de malhas.....	199

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exemplos de valores dos parâmetros E_a e Z para degradação térmica de microrganismos, enzimas e nutrientes de alguns alimentos.....	30
Tabela 3.2 – Principais dimensões características de uma placa utilizada em um TCP (GUT; PINTO, 2003).	33
Tabela 4.1 – Modelo preditivo de Choi e Okos para estimativa das propriedades físicas k_T , ρ e c_p como função da composição centesimal do alimento.....	52
Tabela 4.2 – Valores reais e codificados das variáveis concentração de sólidos e temperatura utilizados nos ensaios de determinação de ρ e c_p da polpa de açaí.....	54
Tabela 4.3 – Valores reais e codificados das variáveis concentração de sólidos e temperatura em cada ensaio de determinação de k_T da polpa de açaí.....	54
Tabela 5.1 – Composições de diferentes polpas de açaí comerciais.....	61
Tabela 5.2 – Valores estimados dos parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para a reologia da polpa de açaí nos ensaios realizados com ciclos de cisalhamento.	69
Tabela 5.3 – Valores estimados para o modelo de Ostwald-de-Waele dado $\eta = f(\gamma, T)$ (Equação 5.1).	75
Tabela 5.4 – Valores estimados dos modelos de tixotropia para reologia da polpa de açaí submetida a cisalhamento constante à taxa de 20 s^{-1}	77
Tabela 5.5 – Efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo de tixotropia de Weltman.....	77
Tabela 5.6 – Equações de regressão de estimativa da densidade da polpa de açaí em função da fração de sólidos e da temperatura.	78
Tabela 5.7 – Equações de regressão de estimativa do calor específico da polpa de açaí em função da fração de sólidos e da temperatura.	81
Tabela 5.8 – Dados de entrada das propriedades físicas da polpa de açaí, utilizados na modelagem por CFD do procedimento de determinação da condutividade térmica.	82

Tabela 5.9 – Valor médio das propriedades físicas e número de Rayleigh da camada de polpa de açaí para a simulação numérica do método de determinação da condutividade térmica.....	85
Tabela 5.10 – Equações de regressão de estimativa da condutividade térmica da polpa de açaí em função da fração de sólidos e da temperatura.....	87
Tabela 6.1 – Pontos de aquisição de dados de temperatura durante o processo de pasteurização da polpa de açaí.....	101
Tabela 6.2 – Dimensões das seções de aquecimento e resfriamento do pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i>	101
Tabela 6.3 – Dimensões dos componentes da seção de retenção do pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i>	102
Tabela 6.4 – Parâmetros da configuração de escoamento adotada nos trocadores de calor a placas para o processamento térmico da polpa de açaí.....	104
Tabela 6.5 – Volumes internos parciais do TCP do pasteurizador <i>Armfield® FT43-A</i> (GUT, 2012)	105
Tabela 6.6 – Condições experimentais de entrada dos fluidos no trocador de calor a placas em estado estacionário.....	106
Tabela 6.7 – Tempos de residência médio teóricos dos fluidos em cada seção do pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i>	106
Tabela 6.8 – Valores dos parâmetros a , b e c da correlação de Nusselt (Equação 6.27) para o trocador de calor a placas do pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i>	109
Tabela 6.9 – Valores estimados dos coeficientes de troca de calor aplicados como condições de contorno nas seções de aquecimento e retenção da polpa de açaí.	119
Tabela 6.10 – Dados de entrada das propriedades físicas dos materiais envolvidos na simulação numérica da pasteurização da polpa de açaí.	120
Tabela 7.1 – Coeficientes de determinação dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de degradação térmica das antocianinas.....	126
Tabela 7.2 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica de antocianinas de diferentes vegetais.	127

Tabela 7.3 – Parâmetros cinéticos dos modelos de inativação térmica de primeira ordem estimados para as enzimas POD e PPO.	128
Tabela 7.4 – Parâmetros cinéticos de degradação em cada temperatura para duas isoenzimas com diferentes resistências térmicas.	130
Tabela 7.5 – Dados dos estudos da cinética de inativação térmica da enzima POD. Os valores preditos são apresentados para o modelo de duas isoenzimas (Equação 6.13) com $\alpha = 0,839$ e F_{ref} é dado para $T_{ref} = 89^{\circ}\text{C}$	132
Tabela 7.6 – Dados dos estudos da cinética de inativação térmica das enzimas PPOs. Os valores preditos são apresentados para o modelo de duas isoenzimas (Equação 6.13) com $\alpha = 0,655$ e F_{ref} é dado para $T_{ref} = 80^{\circ}\text{C}$	133
Tabela 7.7 – Comparativo entre os parâmetros cinéticos de degradação térmica da POD e da PPO de três diferentes fontes considerando $T_{ref} = 89^{\circ}\text{C}$ para a POD e $T_{ref} = 80^{\circ}\text{C}$ para a PPO.	135
Tabela 7.8 – Binômios tempo-temperatura propostos à polpa de açaí para inativação de 95% da atividade catalítica da peroxidase.	137
Tabela 7.9 – Comparativo das isoformas de POD para um escoamento isotérmico na região de retenção do pasteurizador <i>Armfield® FT-43A</i> para verificação da capacidade preditiva da UDF.	139
Tabela 7.10 – Temperaturas no estado estacionário em pontos específicos do pasteurizador durante a pasteurização da polpa de açaí.	142
Tabela 7.11 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série com um canal por passe: 10x1/10x1.	145
Tabela 7.12 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série-paralelo com dois canais por passe: 5x2/5x2.....	146
Tabela 7.13 – Parâmetros de escoamento e de troca de calor dos fluidos polpa de açaí e água na seção de aquecimento do TCP – resultados obtidos a partir dos dados experimentais.	152
Tabela 7.14 – Parâmetros de escoamento e de troca de calor dos fluidos polpa de açaí e água na seção de resfriamento do TCP – resultados obtidos a partir dos dados experimentais.	153

Tabela 7.15 – Comparativo dos processos de pasteurização aplicados à polpa de açaí em relação ao binômio tempo-temperatura proposto de 90°C por 50 s para degradação de 95% da atividade da POD.....	160
Tabela B.1 – Características das malhas aplicadas ao trocador de calor a placas em relação ao parâmetro <i>Equisize skew</i>	195
Tabela B.2 – Dados de saída nas simulações numéricas de troca de calor na seção de aquecimento do TCP, realizadas com as mesmas condições de entrada em malhas com diferentes refinos.....	196
Tabela C.1 – Características das malhas aplicadas à seção de retenção do pasteurizador em relação ao parâmetro <i>Equisize skew</i>	200
Tabela C.2 – Dados de saída nas simulações numéricas de troca de calor na seção de retenção do pasteurizador, realizadas com as mesmas condições de entrada em malhas com diferentes refinos.....	201

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade (S.I.)
A	Área	m^2
A	Atividade enzimática	$(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$ ou $(\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$
A_0	Atividade inicial enzimática	$(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$ ou $(\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$
A_1	Coeficiente linear do modelo de tixotropia de Weltman	Pa
A_1	Atividade da isoenzima 1	$(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$ ou $(\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$
A_2	Coeficiente linear do modelo de tixotropia de Hahn	N/A
A_2	Atividade da isoenzima 2	$(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$ ou $(\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$
A_{520nm}	Absorbância de luz a 520 nm	N/A
A_{700nm}	Absorbância de luz a 700 nm	N/A
a_{A1}	Parâmetro da equação que correlaciona o efeito da temperatura sobre o parâmetro A_1 do modelo de Weltman	Pa
a_{B1}	Parâmetro da equação que correlaciona o efeito da temperatura sobre o parâmetro B_1 do modelo de Weltman	Pa
A_i	Área interna	m^2
A_{placa}	Área efetiva de troca de calor de cada placa	m^2
b	Espessura média do canal de escoamento	m
B	Índice de posição de um ponto nodal em uma malha	N/A
B_1	Coeficiente angular do modelo de tixotropia de Weltman	Pa
B_2	Coeficiente angular do modelo de tixotropia de Hahn	s^{-1}
C	Concentração	mol/m^3 ou kg/m^3
c	Calor específico	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
C_0	Concentração inicial	mol/m^3 ou kg/m^3

C_i	Concentração da espécie química i	mol/m ³ ou kg/m ³
c_p	Calor específico a pressão constante	J/(kg·K)
$c_{p,am}$	Calor específico da amostra	J/(kg·K)
$c_{p,f}$	Calor específico do fluido frio	J/(kg·K)
$c_{p,qf}$	Calor específico do fluido quente	J/(kg·K)
$c_{p,saf}$	Calor específico da safira	J/(kg·K)
c_v	Calor específico a volume constante	J/(kg·K)
D	Tempo de redução decimal	s
D	Condutância difusiva	kg/s
D	Fração de enzima degradada	%
$d_{63,2}$	Parâmetro do modelo Rosin-Rammler-Bennet	m
D_e	Diâmetro hidráulico equivalente	m
D_i	Diâmetro interno da camada de fluido	m
D_i	Coeficiente de difusão da espécie química i no meio	m ² /s
D_o	Diâmetro externo da camada de fluido	m
D_p	Diâmetro do orifício	m
d_p	Diâmetro equivalente da partícula	m
D_{ref}	Tempo de redução decimal a uma temperatura de referência	s
D_s	Diâmetro médio de Sauter	m
E	Índice de posição de um ponto nodal em uma malha	N/A
e	Índice de posição de uma face em uma malha	N/A
E_a	Energia de ativação	J/mol
e_p	Espessura da placa	m
F	Letalidade	s
F	Fluxo de massa difusivo	kg/(m ² ·s)
F	Fator de diluição	N/A
F_1	Entrada da seção de resfriamento	N/A
F_2	Saída da seção de resfriamento	N/A
F_{ref}	Letalidade a uma temperatura de referência	s
F_T	Fator de correção da média logarítmica da diferença de temperatura	N/A

g	Aceleração da gravidade	m/s^2
h	Coeficiente convectivo de transferência de calor	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
h_f	Coeficiente convectivo de troca de calor do fluido frio	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
h_q	Coeficiente convectivo de troca de calor do fluido quente	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
k	Constante de inativação térmica	s^{-1} (1 ^a ordem)
K	Índice de consistência	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$
k_0	Constante pré-exponencial do modelo de Arrhenius	s^{-1}
K_0	Constante pré-exponencial do modelo de Arrhenius	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$
k_{A1}	Parâmetro da equação que correlaciona o efeito da temperatura sobre o parâmetro A_1 do modelo de Weltman	K^{-1}
k_{B1}	Parâmetro da equação que correlaciona o efeito da temperatura sobre o parâmetro B_1 do modelo de Weltman	K^{-1}
k_{ob0}	Coeficiente angular para o modelo de degradação térmica de ordem zero linearizado	s^{-1}
k_{ob2}	Coeficiente angular para o modelo de degradação térmica de segunda ordem	s^{-1}
k_T	Condutividade térmica	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
k_{Tar}	Condutividade térmica do ar	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
k_{Tp}	Condutividade térmica da placa metálica	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
L	Altura da seção de troca térmica	m
L	Comprimento da célula cilíndrica	m
L	Comprimento da placa acoplada ao pedestal do pasteurizador	m
L_c	Espessura do anulo entre dois cilindros concêntricos	m
m	Massa	kg
\dot{m}	Vazão mássica	kg/s
\dot{m}_q	Vazão mássica do fluido quente	kg/m^3
\dot{m}_f	Vazão mássica do fluido frio	kg/m^3
m_{am}	Massa de amostra	kg
MM	Massa molar	kg/mol
m_{saf}	Massa do padrão de safira	kg
n	Parâmetro de potência do modelo Rosin-Rammler-Bennet	N/A

n	Número de reduções decimal	N/A
N	Índice de posição de um ponto nodal em uma malha	N/A
n	Índice de posição de uma face em uma malha	N/A
n	Íncide de escoamento	N/A
N_C	Número de canais do trocador de calor	N/A
Nu	Número de Nusselt	N/A
P	Número de passes no trocador de calor	N/A
P	Pressão	Pa
P	Índice de posição de um ponto nodal em uma malha	N/A
P_1	Entrada da seção de aquecimento	N/A
P_2	Saída da seção de aquecimento/ entrada da seção de retenção	N/A
P_3	Saída do tubo de retenção	N/A
P_4	Saída da seção de retenção/entrada da seção de resfriamento	N/A
P_5	Saída da seção de resfriamento	N/A
Pr	Número de Prandtl	N/A
q	Taxa de transferência de calor	W
Q	Vazão volumétrica	m^3/s
q''	Fluxo de transferência de calor	W/m^2
q_0	Taxa de calor absorvido no compartimento vazio	W
Q_1	Entrada da seção de aquecimento	N/A
Q_2	Saída da seção de aquecimento	N/A
q_{am}	Taxa de calor absorvido no compartimento contendo a amostra	W
q_{saf}	Taxa de calor absorvido no compartimento contendo o padrão de safira	W
R	Constante universal dos gases	$J/(mol \cdot K)$
Ra_L	Número de Rayleigh para convecção natural em uma placa plana vertical	N/A
Ra_{Lc}	Número de Rayleigh para a camada de fluido no ânulo formado entre dois cilindros concêntricos	N/A
Re	Número de Reynolds	N/A

Re_g	Número de Reynolds generalizado	N/A
R_i	Taxa de reação de consumo ou produção da espécie química i	mol/(m ³ ·s) ou kg/(m ³ ·s)
$R_{i,f}$	Resistência térmica associada às incrustações do fluido frio	m ² ·K/W
$R_{i,q}$	Resistência térmica associada às incrustações do fluido quente	m ² ·K/W
R_T	Resistência térmica	K/W
$R_{Taçai}$	Resistência térmica da camada de açaí	K/W
R_{Ti}	Resistência térmica da parede cilíndrica interna	K/W
R_{To}	Resistência térmica da parede cilíndrica externa	K/W
S	Concentração de sólidos (matéria seca)	%
S_M	Termo de geração de momento	kg/(m ² ·s ²)
S_U	Termo de geração de energia	W/m ³
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
\mathbf{T}	Tensor de forças viscosas	Pa
T	Índice de posição de um ponto nodal em uma malha	N/A
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida	s
T_∞	Temperatura do fluido	K
T_{ent}	Temperatura de entrada	K
$T_{f,ent}$	Temperatura de entrada do fluido frio	K
$T_{f,sai}$	Temperatura de saída do fluido frio	K
T_{fi}	Temperatura na superfície interna	K
T_{fo}	Temperatura na superfície externa	K
$T_{q,ent}$	Temperatura de entrada do fluido quente	K
$T_{q,sai}$	Temperatura de saída do fluido quente	K
T_{ref}	Temperatura de referência	K
T_s	Temperatura na superfície	K
T_{sai}	Temperatura de saída	K
U	Energia térmica específica	J/kg
U	Coeficiente global de transferência de calor	W/(m ² ·K)
U_i	Coeficiente global de transferência de calor	W/(m ² ·K)

U_{i1}	Coeficiente global de transferência de calor para a conexão de entrada e tubo helicoidal da seção de retenção	W/(m ² ·K)
U_{i2}	Coeficiente global de transferência de calor para a conexão de saída da seção de retenção	W/(m ² ·K)
v	Velocidade	m/s
V	Volume	m ³
V_a	Volume do conector de entrado ou saída	m ³
V_b	Volume da passagem entre dois canais	m ³
V_c	Volume do canal de escoamento	m ³
V_d	Volume da passagem entre dois canais desconsiderando-se o volume ocupado no orifício de uma das placas	m ³
$V_{interno}$	Volume interno preenchido pelo fluido	m ³
w	Largura da seção de troca térmica	m
W	Índice de posição de um ponto nodal em uma malha	N/A
w	Índice de posição de uma face em uma malha	N/A
$X(d_p)$	Fração cumulativa de volume na distribuição do tamanho de partículas	%
x, y, z	Coordenadas cartesianas	m
X_1	Variável concentração de sólidos (S) normalizada	N/A
X_2	Variável temperatura (T) normalizada	N/A
X^m	Fração mássica do componente no alimento	%
X^v	Fração volumétrica do componente no alimento	%
Y_f	Tipo de escoamento no canal	N/A
Y_h	Localização do fluido quente	N/A
Z	Parâmetro cinético de degradação térmica relacionado a variação do tempo de redução decimal em função das variações de temperatura	K
α	Difusividade térmica	m ² /s
α	Fração inicial da isoenzima 1	%
β	Ângulo de corrugação	rad
β	Coeficiente de expansão térmico-volumétrico	K ⁻¹
β	Taxa de variação da absorbância de luz	ABS/s
γ	Taxa de cisalhamento	s ⁻¹

ΔT_f	Diferença de temperatura radial entre as interfaces interna e externa da camada de fluido com as paredes de alumínio	K
ΔT_{lm}	Média logarítmica da diferença de temperatura	K
ε	Absorvidade	N/A
η	Viscosidade aparente	kg/(m·s)
θ	Coordenada angular	rad
μ	Viscosidade	kg/(m·s)
μ_g	Viscosidade generalizada	kg/(m·s)
ν	Viscosidade cinemática	m ² /s
ξ	Parâmetro de forma da seção transversal de um canal limitado por placas paralelas infinitas	N/A
ρ	Densidade	kg/m ³
σ	Tensão cisalhante	Pa
σ_0	Tensão inicial de escoamento	Pa
σ_e	Tensão cisalhanete no equilíbrio	Pa
τ	Tempo de residência médio teórico	s
ν	Parâmetro de forma da seção transversal de um canal limitado por placas paralelas infinitas	N/A
Φ	Localização relativa das alimentações	N/A
Φ	Dissipação de energia viscosa	J/(kg·m ²)
φ	Propriedade física	Variável
ω	Fator de alargamento	N/A
Γ	Coeficiente difusivo	kg/(m·s)
$\Gamma(p)$	Função gamma	N/A

RESUMO

O açaí é um fruto proveniente da palmeira *Euterpe oleracea* Martius, nativa da região amazônica, que apresenta diversas propriedades funcionais, nutricionais e elevado valor energético. Apesar de inúmeras pesquisas científicas relacionarem o consumo regular de açaí com diversos benefícios à saúde, as atuais práticas de produção da polpa em condições higiênico-sanitárias insatisfatórias têm preocupado os órgãos de saúde pública, uma vez que surtos recentes do Mal de Chagas podem estar relacionados ao consumo de açaí contaminado com o microrganismo transmissor da doença. A pasteurização do produto visa à destruição de microrganismos transmissores de diversas doenças, entre as quais, o Mal de Chagas, e além disso inativa enzimas que causam alterações sensoriais indesejáveis. Dentre estas enzimas, a peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO) oxidam diversos compostos orgânicos, produzindo substâncias escuras, que prejudicam a cor e o sabor da polpa. Uma vez que são mais termorresistentes que a maioria dos microrganismos presentes, a inativação de peroxidase e polifenoloxidase garante um produto com boa qualidade microbiológica. Diante disto, este trabalho é direcionado ao estudo do processo de pasteurização contínua da polpa de açaí. Primeiramente são apresentados os métodos e os resultados de determinação do comportamento reológico e das propriedades físicas densidade, coeficiente de expansão térmico-volumétrico, calor específico, condutividade térmica e difusividade térmica do açaí. Posteriormente, apresentam-se os estudos cinéticos de degradação térmica de antocianinas e das enzimas peroxidase e polifenoloxidase. As antocianinas seguiram uma cinética de degradação de primeira ordem e mostraram boa estabilidade térmica, com tempos de meia-vida entre 10,7 a 28,6 horas para a faixa de temperatura de 40 a 80°C, sendo portanto, resistentes aos processos de pasteurização convencionais que utilizam temperaturas de aproximadamente 80 a 90°C por 1 a 10 minutos. As cinéticas de inativação da POD e PPO foram representadas de acordo com o modelo de primeira ordem contendo duas isoenzimas com diferentes estabilidades térmicas. A peroxidase apresentou maior resistência a temperaturas de pasteurização, tendo sido estimados os parâmetros de redução decimal, $D_1 = 7,10$ s e $D_2 = 254$ s para as isoformas menos termorresistente e mais termorresistente, respectivamente, a uma temperatura de referência de 89°C. Os parâmetros Z_1 e Z_2 foram estimados em 4,3°C e 2,4°C, respectivamente. A fluidodinâmica computacional foi aplicada na simulação

numérica do processo de pasteurização contínua em um pasteurizador de escala de laboratório, dotado de um trocador de calor a placas (TCP) contendo as seções de aquecimento e resfriamento do produto, intercalados por um tubo de retenção. Distribuições de temperatura e atividade residual da peroxidase foram obtidos para escoamento contracorrente em série e em série-paralelo nos TCP para até quatro diferentes vazões de polpa de açaí (15, 20, 25 e 30 L/h). Ensaios também foram conduzidos em um pasteurizador experimental e os resultados foram comparados. Os dados da distribuição de temperatura obtidos experimentalmente foram melhor representados para as simulações com escoamento em série. No entanto, os resultados da atividade residual da POD obtidos nos ensaios experimentais divergiram razoavelmente dos obtidos por CFD. O tratamento térmico contínuo comprovou os resultados dos ensaios cinéticos das enzimas, tendo sido observado maior estabilidade da peroxidase em relação à polifenoloxidase. O processo foi mais eficiente quando realizado com escoamento em série. Nesta condição, quando a polpa de açaí foi experimentalmente processada a 15 L/h, 89,9% da POD foi inativada. A simulação numérica nesta condição mostrou uma redução de mais de 99,9% da atividade desta enzima.

Palavras-chave: *Euterpe oleracea*; POD; PPO; fluidodinâmica computacional; HTST.

ABSTRACT

Açaí-berry is a fruit from *Euterpe oleracea* Martius palm tree, native from the Amazon, and it is known to feature several functional properties and have high energetic and nutritional value. Despite many scientific studies have shown that regular consumption of açaí may provide health benefits, current bad manufacturing practices during its pulp extraction processing have warned the public health agencies, mainly because current outbreaks of Chagas Disease may be related to the consumption of açaí contaminated with the microorganism that transmits this illness. A suitable pasteurization of this açaí pulp destroys the microorganisms that transmit several diseases, including Chagas and also, inactivates enzymes that cause undesirable changes in sensory aspects. Among these enzymes, peroxidase (POD) and polyphenoloxidase (PPO) reacts with many organic compounds, producing dark-brown substances, which spoils the colour and flavor of the pulp. Once the heat resistance of these enzymes is higher than the resistance of most vegetative cells of microorganisms, inactivating peroxidase and polyphenoloxidase assure a product with good microbiological quality. Based on it, this work is focused on the study of the pasteurization process of açaí-berry pulp. Firstly, the methods and results of determination of rheological behavior and physical properties, density, volumetric thermal expansion coefficient, specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity of açaí are shown. Afterward, the kinetics study of thermal degradation of anthocyanin and the enzymes peroxidase and polyphenoloxidase is presented. Anthocyanin followed a first-order kinetic degradation and showed good thermal stability, presenting half-life times between 10.7 to 28.6 hours for the temperature range from 40 to 80°C. Therefore, they are stable against conventional pasteurization processes, which applies temperatures from about 80 to 90°C during 1 to 10 minutes. Thermal inactivation of enzymes POD and PPO were represented according to the first-order kinetic model, considering that there are two different enzyme fractions with different thermal stabilities. Among the two enzymes, peroxidase has shown higher resistance against pasteurization temperatures, and decimal reduction parameters were estimated in $D_1 = 7.10$ s and $D_2 = 254$ s for the thermolabile and thermostable fractions, respectively, at a reference temperature of 89°C. Parameters Z_1 and Z_2 were estimate as 4.3°C and 2.4°C, respectively. Computational fluid dynamics was applied in the numerical simulation of the continuous pasteurization process in a lab-scale

pasteurizer, containing a plate heat exchanger (PHE) with a heating and cooling sections, separated by a holding tube. Distributions of temperature and residual activity of peroxidase were obtained for a series and series-parallel flows in the PHE for up to four açaí pulp flow-rates (15, 20, 25 and 30 L/h). Tests were also carried out in an experimental pasteurizer and the results were compared. Experimental data of temperature distribution were better represented by the CFD simulations for the series-flow. Nevertheless, the experimental results of the residual activity of POD diverged from those achieved by CFD. The continuous thermal processing of açaí pulp confirmed the results obtained in the kinetics experiments of enzyme degradations, showing that the thermal stability of peroxidase is higher than polyphenoloxidase. Pasteurization was more effective when the pulp was processed in a series-flow arrangement. In this situation, when açaí pulp was experimentally processed at 15 L/h, 89.9% of POD was inactivated. CFD simulations of these conditions showed a reduction in more than 99.9% of this enzyme activity.

Key-words: *Euterpe oleracea*; POD; PPO; computational fluid dynamics; HTST.

1 INTRODUÇÃO

A polpa de açaí tem despertado muito interesse nas últimas décadas devido aos recentes estudos científicos que têm associado seu consumo regular a muitos benefícios à saúde, o que está relacionado às suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antiproliferativas e cardioprotetoras (POZO-INSFRAN; PERCIVAL; TALCOTT, 2006; HEINRICH; DHANJI; CASSELMAN, 2011; MONGE-FUENTES et al., 2017).

O açaí apresenta um significativo valor comercial, uma vez que é utilizado na produção de bebidas e energéticos por diversas empresas. Diferentes produtos feitos à base de açaí são comercializados, incluindo-se cremes, sucos, sorvetes, isotônicos, polpa em pó e óleos destinados à indústria farmacêutica (YAMAGUCHI et al., 2015).

Muitos estudos sobre açaí estão disponíveis na literatura, no entanto, a maioria destes está relacionada às suas características nutricionais e propriedades funcionais (STONER et al., 2010; HEINRICH; DHANJI; CASSELMAN, 2011; XIE et al., 2012). Embora a indústria do açaí tenha se desenvolvido ao longo dos últimos anos, poucas informações inerentes às propriedades físicas e condições de processamento da polpa são encontradas. Um maior conhecimento sobre estas questões é importante para o desenvolvimento de processos e controle de qualidade.

O processamento térmico da polpa de açaí, por exemplo, é uma importante etapa da sua industrialização. A ingestão deste alimento sem uma adequada pasteurização pode levar à contaminação por diversas doenças, incluindo o Mal de Chagas (NÓBREGA et al., 2009). Além de poderem transmitir doenças, os microrganismos também produzem diversos compostos no meio, o que, na maioria dos casos, proporcionam alterações indesejáveis às características do alimento.

Em produtos de origem vegetal, muitas alterações indesejáveis ao alimento também são causadas pela ação de algumas enzimas. Dentre estas, destacam-se a peroxidase e a polifenoloxidase, que catalisam reações de oxidação de diversas substâncias com produção de compostos escuros, denominados melaninas (KOBILITZ, 2013). Para a polpa de açaí, poucos minutos de exposição às condições ambientes são suficientes para que estas enzimas modifiquem a coloração e o sabor característico deste produto. Logo, os tratamentos térmicos aplicados à polpa de açaí e em muitos outros alimentos, visam

não apenas à destruição de microrganismos, mas também à inativação destas e outras enzimas (LING et al., 2015; JESUS; LEITE; CRISTIANINI, 2018).

O processamento térmico de um produto alimentício deve ter um controle estrito com o objetivo de garantir a segurança alimentar e a qualidade nutricional e sensorial do produto. Se por um lado, o binômio tempo-temperatura do processo deve ser drástico o suficiente para destruir os microrganismos e as enzimas de interesse, por outro, deve ser ameno o suficiente para minimizar as alterações bioquímicas que prejudiquem o sabor e o valor nutritivo do alimento. A escolha do tempo e da temperatura depende de muitos fatores, tais como propriedades físicas do produto, tipos de microrganismos a serem destruídos e suas concentrações no meio, características dos equipamentos de troca de calor etc (FELLOWS, 2009).

A elaboração do projeto de um sistema de pasteurização, por exemplo, requer uma compreensão ampla das variáveis que influenciam o processo, do comportamento da transferência de calor e do seu impacto sobre os microrganismos e sobre os atributos nutricionais e sensoriais do material. O conhecimento das propriedades físicas do alimento é de extrema importância para a determinação das condições do processo. Além disto, estes parâmetros são essenciais em estudos de modelagem, simulação e otimização de processos industriais, os quais são muito aplicados quando custos operacionais e a qualidade e segurança dos alimentos são os principais elementos a serem avaliados (LEMUS-MONDACA; VEGA-GÁLVEZ; MORAGA, 2011).

A transferência de calor em alimentos é, em muitos casos, um problema complexo de se resolver, e a solução analítica deste fenômeno só é possível para situações simples ou em casos em que são feitas aproximações e simplificações da realidade. No entanto, o desenvolvimento computacional ocorrido ao longo das últimas décadas permitiu a aplicação de metodologias numéricas para resolução destes problemas, possibilitando a obtenção de resultados representativos. Além disso, a modelagem numérica dos processos de transferência de calor possibilita uma exploração das variáveis de controle sem a necessidade de gastos de material e energia. Em alguns casos, a simulação também possibilita reduzir o tempo de trabalho sobre a otimização de um dado processo (NORTON; SUN, 2006; ABAKAROV; NUÑEZ, 2013).

Considerando-se o elevado crescimento do mercado de açaí, a importância de um adequado tratamento térmico aplicado à polpa e as vantagens associadas à utilização de

programas de computadores na resolução numérica dos processos de transferência de calor em alimentos, este trabalho apresenta um estudo experimental da pasteurização da polpa de açaí em um trocador de calor a placas, subsidiado pela aplicação das técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*).

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar experimental e numericamente o processo de pasteurização em modo contínuo da polpa de açaí.

2.2 *Objetivos específicos*

São objetivos específicos do presente estudo:

- quantificar a composição centesimal da polpa de açaí;
- caracterizar o comportamento reológico da polpa;
- determinar as seguintes propriedades físicas: densidade, calor específico, condutividade térmica, difusividade térmica e coeficiente de expansão térmico-volumétrico;
- estudar a cinética de degradação térmica de antocianinas e das enzimas peroxidase e polifenoloxidase;
- avaliar o efeito da pasteurização aplicada à polpa de açaí na inativação das enzimas peroxidase e polifenoloxidase;
- aplicar a fluidodinâmica computacional (CFD) no estudo do processo de pasteurização da polpa de açaí.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos relacionados às características do açaí e do tratamento térmico da sua polpa. São introduzidos também os conceitos da simulação numérica de processos térmicos aplicados à alimentos utilizando a fluidodinâmica computacional.

3.1 Açaí

3.1.1 Características, produção e legislação

Segundo uma lenda indígena, o açaí teria sido descoberto por uma tribo que vivia na região onde se encontra atualmente a cidade de Belém(PA). Costumeiramente conta-se que, devido à escassez de alimentos, e visando a garantir a sobrevivência da tribo, o cacique Itaki ordena que todas as crianças que viessem a nascer naquela aldeia deveriam ser sacrificadas. Passado algum tempo, a filha do cacique, chamada Iaçá, fica grávida, e o bebê que veio a nascer também teve que ser sacrificado. A mãe, chorando por dias e em profunda tristeza, pede ao deus Tupã uma solução para acabar com a fome da tribo. Eis então que Iaçá ouve o barulho de um bebê chorando. Seguindo em direção ao choro, a índia encontra seu filho sob uma palmeira e ao abraçá-lo, a criança desaparece. No dia seguinte, o cacique Itaki não encontra sua filha e pede aos índios que a procurem. Pouco depois, Iaçá é encontrada morta abraçada à palmeira com um semblante sereno e com os olhos direcionados ao topo da árvore, que estava carregada de frutos. O cacique percebe que daqueles frutos poderia-se extrair um suco que alimentaria toda a aldeia, e iria pôr fim ao período de escassez. Comovido, o chefe da tribo batiza os frutos com o nome de sua filha Iaçá ao contrário, chamando-os de açaí.

O açaí é um fruto nativo da região amazônica, proveniente de palmeiras da espécie *Euterpe oleracea* Martius. Embora emblemático do estado do Pará, o açaizeiro também pode ser encontrado nos estados do Maranhão, Tocantins, Amapá e em outros países do norte da América do Sul como Guiana e Venezuela (YAMAGUCHI et al., 2015).

Outras duas espécies do gênero *Euterpe*, denominadas *E. precatoria* e *E. edulis* produzem frutos muito semelhantes ao açaí-do-pará (*E. oleracea*). *Euterpe precatoria*, popularmente conhecida como "açaí-do-amazonas", é encontrada principalmente nos estados do Amazonas e Acre, além de países como Bolívia, Equador, Venezuela e Colômbia. *Euterpe edulis* recebe o nome popular "juçara" e está presente em regiões da Mata Atlântica, nos estados do sul, sudeste, centro-oeste e Bahia (YAMAGUCHI et al., 2015; SCHULZ et al., 2016).

De formato esférico e diâmetro aproximado de 1 a 1,5 cm, os aspectos físicos e sensoriais dos frutos das três espécies mencionadas são muito parecidos. A semente ocupa um volume de cerca de 85% do fruto e é envolvida por uma fina camada de mesocarpo e epicarpo, de onde se obtém a polpa. Uma vez extraída, é praticamente impossível distinguir a procedência da polpa em relação à espécie somente pelos atributos sensoriais. Tanto o açaí-do-pará, açaí-do-amazonas, quanto a juçara são não-climatéricos e apresentam, em seu estágio final de maturação, coloração negra. As diferenças aparentes entre as três espécies estão concentradas na morfologia das palmeiras. Enquanto a árvore de *E. oleracea* é do tipo multi-caule, *E. precatoria* e *E. edulis* são do tipo caule único. Os tamanhos das palmeiras podem variar entre 3 a 20 m com diâmetros de 10 cm, aproximadamente (SCHULZ et al., 2016).

Além dos frutos, estas espécies também são exploradas economicamente para produção de palmito em conserva. No entanto, somente *E. oleracea* apresenta a capacidade de perfilar-se, ou seja, germinar-se dos brotos após a sua poda. Isto, aliado ao fato de ser uma palmeira do tipo multi-caule, permite que a exploração do palmito dessa espécie possa ser feita de modo sustentável, sem a necessidade de desmatamento. O mesmo não ocorre com as outras duas espécies. A palmeira juçara, por exemplo, foi muito ameaçada até meados dos anos 1970 devido à extração de palmito nas florestas da Mata Atlântica, as quais estão próximas aos grandes centros urbanos. O mercado de açaí surge como uma grande oportunidade para a exploração da juçara para produção de frutas, garantindo o uso racional da espécie, sem a necessidade de seu desmatamento (SCHULZ et al., 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil produziu mais de 1.355.000 t de açaí no ano de 2017, produção esta que movimentou 5,5 bilhões de reais. Em relação ao ano anterior, esses valores representam

um aumento impressionante de 22% do total produzido e de 40% em termos monetários (IBGE, 2018a).

O estado do Pará é, de longe, o principal produtor, sendo responsável por 95% da produção nacional (IBGE, 2018a). O açaí é proveniente principalmente das regiões de várzeas e igapós nos estuários do rio Amazonas e Tocantins, nas proximidades da ilha de Marajó (Figura 3.1). Estes ambientes são periodicamente inundados pelas cheias dos rios, que traz sedimentos orgânicos necessários para o desenvolvimento da vegetação. Dados da Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e da Pesca do Estado do Pará (SEDAP-PA) indicam que a produção no estado em 2017 foi de 1.273.000 t, o que representou um aumento de quase 18% em relação ao ano anterior. Em comparação ao início da década, a produção de açaí no Pará aumentou mais de 80% (SEDAP-PA, 2018) (Figura 3.2).

Quantidade significativa da produção é obtida de açaizeiros nativos, sem nenhum tipo de manejo. Segundo dados do IBGE, o açaí é o principal produto extrativista não-madeireiro comercializado no país. Em 2017, mais de 219 mil toneladas do fruto foram obtidas por extrativismo, o que representa cerca de um sexto de toda produção no período (IBGE, 2018a, 2018b). No entanto, o crescimento do mercado de polpa de açaí a partir da década de 1990 favoreceu a implementação do manejo das áreas nativas, plantação de açaizeiros em regiões alagadas (habitat natural), assim como exploração em terra firme, com a utilização de técnicas agrícolas. Neste último caso, a irrigação de palmeiras cultivadas longe das várzeas e igapós tem se desenvolvido ao longo dos últimos anos, e mostra-se como uma boa alternativa para aumentar a produtividade e diminuir a sazonalidade do açaí. Enquanto que o extrativismo e o manejo das florestas fornecem 4 a 8 toneladas de fruto por hectare, as plantações irrigadas podem apresentar um rendimento de aproximadamente 15 toneladas pela mesma unidade de área. Contudo, a maior parte da produção ainda ocorre nos ecossistemas fluviais (TAVARES; HOMMA; MENEZES, 2017).

Tavares, Homma e Menezes (2017) apresentaram uma revisão do mercado de produtos à base de açaí utilizando os dados publicados pelos seguintes órgãos: IBGE, SEDAP-PA, Secretaria de Estado da Fazenda do Pará, Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio Exterior e Prefeitura Municipal de Belém-PA. Pelas estatísticas, os autores especulam que o estado do Pará é responsável pelo consumo de cerca de 60%

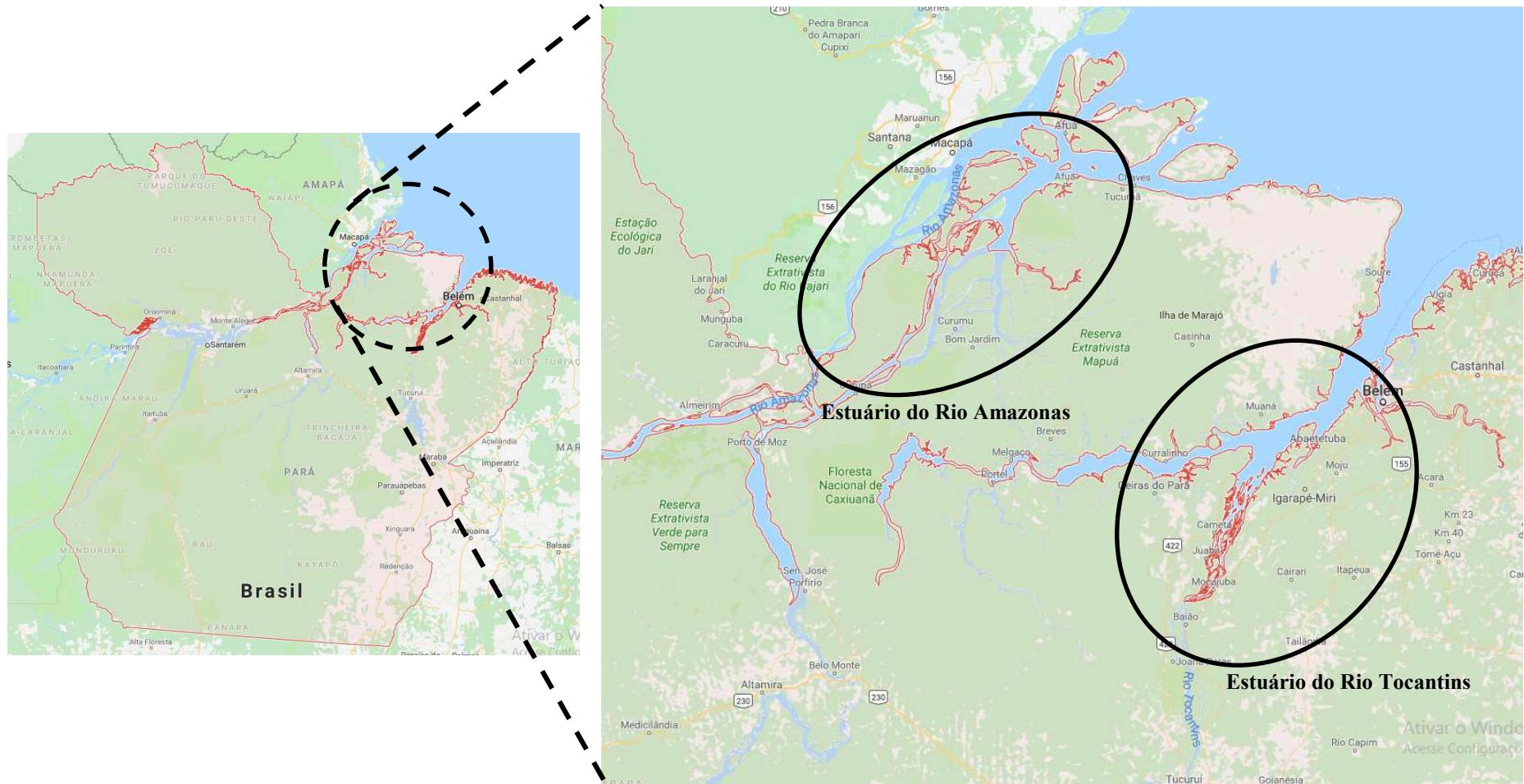


Figura 3.1 – Localização geográfica das principais regiões produtoras de açaí, no estado do Pará (Mapa adaptado de *Google® Maps* – <https://www.google.com.br/maps>).

da produção de polpa de açaí. A exportação interestadual corresponde a aproximadamente 30%, sendo São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais os principais destinos. Outros 10% da produção são exportados para outros países, sendo os Estados Unidos e Japão os maiores mercados.

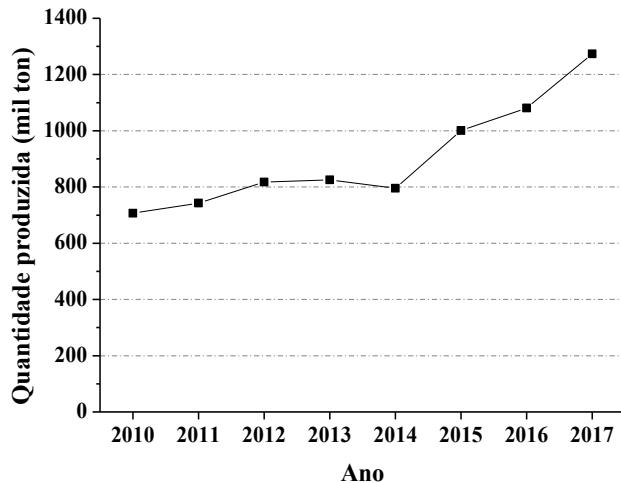


Figura 3.2 – Produção de açaí no estado do Pará ao longo da década de 2010. Fonte: Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e da Pesca do Estado do Pará (SEDAP-PA, 2018).

Na Amazônia, principalmente no Pará, o açaí faz parte da culinária cotidiana, sendo utilizado nas principais refeições do dia. A polpa é apreciada juntamente com peixes e camarão ou servida em tigelas, misturada à farinha de tapioca ou mandioca. O açaí está inserido na cultura local, sendo o emblema de diversas festas regionais, o que movimenta o turismo e a economia da região. O processo extensivo de produção tem evitado o surgimento de diversos problemas sociais na Amazônia, como o êxodo rural, desemprego e o desmatamento das florestas. A exploração, principalmente nas áreas de várzea e igapós é feita de modo sustentável, com a inserção da agricultura familiar em toda a cadeia produtiva, o que garante uma importante fonte de renda para diversas famílias ribeirinhas.

Os períodos de safra são diferentes dependendo da região de produção. Nas proximidades ao sul da ilha de Marajó, onde a produção é maior, o açaí é colhido principalmente no segundo semestre do ano, entre os meses de agosto à dezembro. Embora a colheita ao norte da ilha seja maior no primeiro semestre, a produção do estado neste

período é significativamente menor, o que faz com que o preço do açaí aumente nos primeiros meses do ano.

Apesar dos açaizeiros também serem utilizados na produção de palmito, a polpa de açaí é o principal produto. O beneficiamento da matéria-prima para produção da polpa geralmente é feito próximo aos locais de colheita. O fruto, gerado em grandes cachos no topo das palmeiras, é colhido geralmente de forma rudimentar. Utilizando um apoio nos pés, denominado peconha, o colhedor escala a palmeira abraçando-a em seu tronco e utiliza um facão para cortar os cachos da palmeira, que contêm cerca de 2 a 5 kg do fruto. Posteriormente, os cachos são debulhados e o açaí é colocado em cestos feitos de fibra vegetal, conhecidos como paneiros. Cada paneiro acondiciona cerca de 14 kg da matéria-prima, que é levada nas canoas, pequenos barcos e carros até os centros de comercialização (Figura 3.3).



Figura 3.3 – **A:** Açaizeiro com os cachos carregados de frutos, **B:** Colheita manual dos cachos, **C:** Transporte fluvial do açaí, feito em pequenas canoas, **D:** Centro de comercialização e distribuição do açaí em um terminal portuário (Fonte: EMBRAPA, 2018).

Posteriormente os frutos seguem para os estabelecimentos de beneficiamento, onde a polpa é extraída. Inicialmente o açaí é lavado e macerado com água por cerca de 30 min, sendo que em alguns estabelecimentos utiliza-se água morna (40°C , aproximadamente). Esta etapa é importante para amolecer a polpa, facilitando a sua retirada. A extração é feita em seguida, utilizando-se uma despolpadeira cilíndrica vertical, que contém um agitador central e uma peneira ao fundo. Os frutos são inseridos na parte superior do equipamento, enquanto se adiciona água, que facilita a remoção da parte comestível. Uma emulsão é formada, a qual escoa através da peneira, resultando em um líquido viscoso de coloração púrpura muito atraente (PESSOA et al., 2010). A polpa extraída é altamente perecível, mesmo sob condições de refrigeração. Portanto, se não for utilizada para consumo imediato, deve ser congelada rapidamente. Na Figura 3.4 apresentam-se as etapas de produção da polpa de açaí.

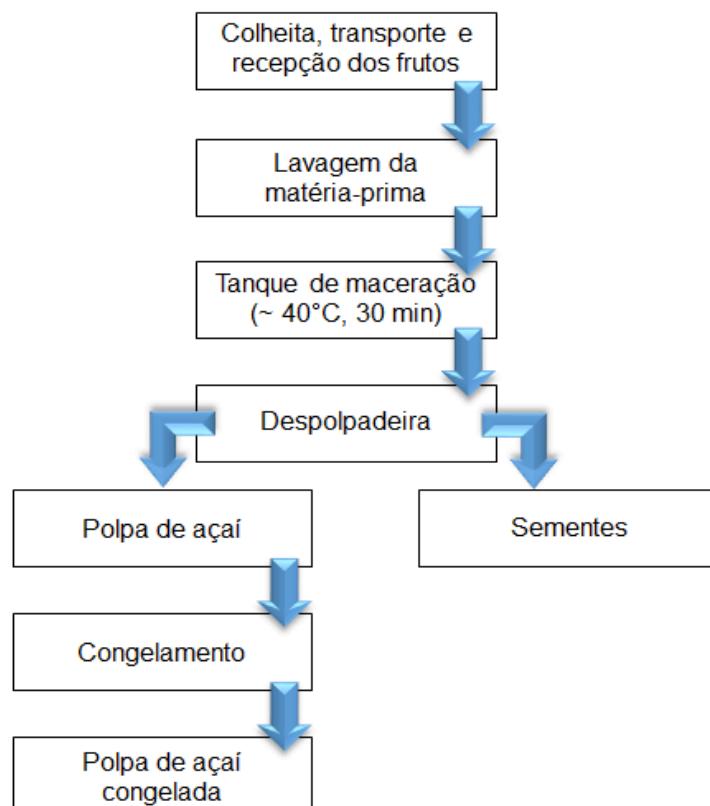


Figura 3.4 – Fluxograma do processamento do açaí para produção da polpa.

A semente de açaí, resultante do processo de extração da polpa, é utilizada principalmente como combustível na alimentação de caldeiras e fornos em fábricas de

diversos segmentos, localizadas próximas às regiões de produção. No entanto, o volume de sementes gerado no beneficiamento do fruto é muito maior que a demanda. Logo, este resíduo tem ocasionado sérios impactos ambientais, principalmente nas áreas urbanas próximas aos estabelecimentos produtores.

Alguns estudos têm sido feitos com o objetivo de aproveitar a semente para outros fins. Itai et al. (2014) sugerem que a gaseificação da biomassa presente no resíduo da extração da polpa de açaí apresenta um potencial para produção de energia elétrica para pequenas comunidades da Amazônia. Gomes et al. (2012) apontam que a semente também pode ser utilizada na complementação da alimentação animal. Outros estudos mostram que a semente de açaí contém diversas substâncias com propriedades funcionais e que portanto, poderia ser explorada para confecção de fármacos (OLIVEIRA et al., 2015; BEM et al., 2018; SILVA et al., 2018).

As características inerentes à polpa são regulamentadas pela Instrução Normativa (IN) nº 1, de 7 de janeiro de 2000, do então Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Segundo a legislação, “polpa de açaí e o açaí são produtos extraídos da parte comestível do fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) após amolecimento através de processos tecnológicos adequados” (BRASIL, 2000). É importante notar que os açaizeiros do estado do Amazonas são da espécie *Euterpe precatoria*, que não é incluída na IN. No entanto, o produto obtido neste estado também é comercializado como polpa de açaí.

Devido à adição de água na etapa de extração da parte comestível do fruto, o MAPA estabelece a seguinte classificação (BRASIL, 2000):

- 1) “Polpa de açaí é a polpa extraída do açaí, sem adição de água, por meios mecânicos e sem filtração, podendo ser submetido a processo físico de conservação”.
- 2) “Açaí grosso ou especial (tipo A) é a polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando acima de 14% de sólidos totais e uma aparência muito densa”.
- 3) “Açaí médio ou regular (tipo B) é a polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando acima de 11 a 14% de sólidos totais e uma aparência densa”.
- 4) “Açaí fino ou popular (tipo C) é a polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando de 8 a 11% de sólidos totais e uma aparência pouco densa”.

3.1.2 Nutrição e propriedades funcionais

Antes dos anos 1990, o mercado de açaí era restrito e concentrava-se quase que exclusivamente para o consumo local. A expansão do comércio para outras regiões do país e para o exterior a partir da última década do século XX ocorreu principalmente devido à mudança dos hábitos de vida da população urbana, que passou a almejar por alimentos que pudessem oferecer benefícios à saúde. Por ser um produto de elevado valor energético, a polpa de açaí também ganhou visibilidade dos praticantes de atividades físicas. O crescimento do número de academias no país ao longo dos últimos anos também contribuiu muito para a expansão deste mercado (BRONDÍZIO; SAFAR; SIQUEIRA, 2002; NOGUEIRA; SANTANA; GARCIA, 2013).

Devido ao seu alto teor de lipídios (mono e poli-insaturados), que corresponde a aproximadamente 50% da matéria seca, a polpa de açaí é considerada como um alimento energético. Cerca de 70 a 90% da quantidade de calorias presente na polpa é proveniente dos lipídios. Embora divergências significativas na composição centesimal da parte comestível do fruto sejam encontradas na literatura, a polpa contém quantidades consideráveis de fibras e proteínas (respectivamente 25 e 10% em base seca, aproximadamente). O teor em açúcares simples (frutose, glicose e sacarose) é relativamente pequeno (menor que 5%). O açaí também é uma boa fonte de minerais, como fósforo, sódio, zinco, ferro, manganês, magnésio e potássio (YAMAGUCHI et al., 2015).

Inúmeras pesquisas realizadas nas últimas décadas apontam que o consumo regular de produtos à base de açaí pode prevenir o surgimento de diversas doenças. Esta funcionalidade está associada principalmente à presença de diferentes compostos fenólicos em alta concentração na polpa do fruto, tais como antocianinas, flavonas e ácidos fenólicos, os quais apresentam atividade antioxidante (Figura 3.5) (HEINRICH; DHANJI; CASSELMAN, 2011; GORDON et al., 2012; YAMAGUCHI et al., 2015).

Muitas doenças ocorrem devido à formação de espécies químicas denominadas radicais livres, caracterizadas por elevada instabilidade e por isso, alta reatividade. Estas espécies são consequências naturais do metabolismo e por isso, em condições normais, são destruídas pela ação de enzimas presentes no organismo. No entanto, em determinadas situações de desequilíbrio, os radicais livres podem se acumular, criando uma condição fisiológica denominada stress oxidativo, altamente prejudicial à saúde da célula. Nesta

condição, os radicais reagem com outras moléculas, danificando as estruturas celulares, tais como lipídios membranares e DNA. As reações ocorrem em cadeia e podem desenvolver várias doenças, como diversos tipos de câncer. No entanto, além das enzimas que destroem os radicais livres, o acúmulo destes no organismo também pode ser evitado pela presença de moléculas com elevada densidade eletrônica, denominadas antioxidantes, as quais reagem com os radicais, estabilizando-os. Isto evita que as reações em cadeia tenham continuidade (CROFT, 1998; ZHU et al., 2012).

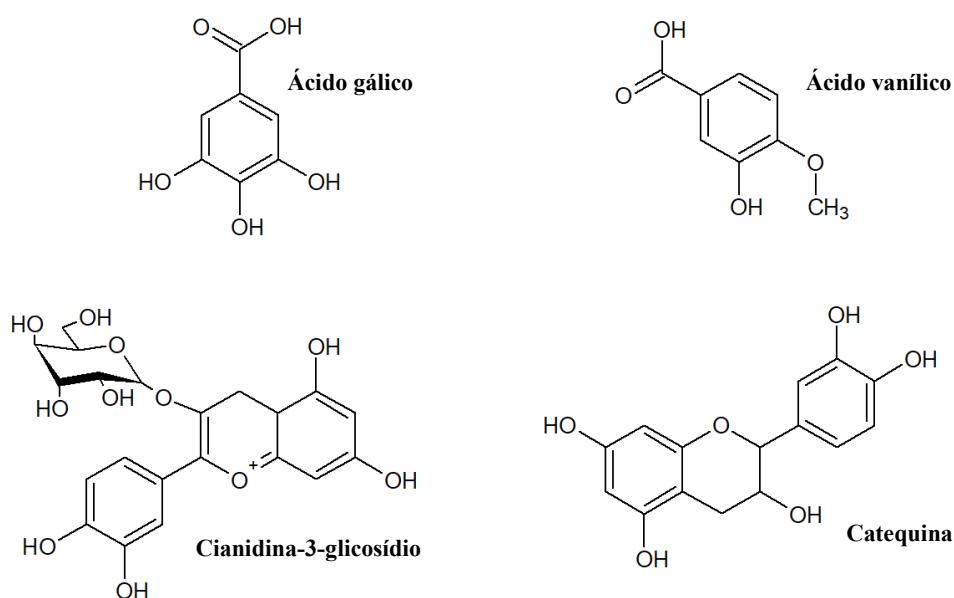


Figura 3.5 – Exemplos de compostos fenólicos presentes no açaí.

Existem muitos estudos que apontam que os antioxidantes naturais presentes nos alimentos podem prevenir e combater vários tipos de enfermidades (BISHAYEE; POLITIS; DARVESH, 2010; LI et al., 2014; DEKA, 2018). Em uma revisão de literatura, Heinrich, Dhanji e Casselman (2011) destacam diversas pesquisas científicas relacionadas ao potencial fitoterápico de produtos à base de açaí no tratamento e prevenção de muitos tipos de doenças. Os pesquisadores apontam que a elevada concentração de polifenóis presentes no açaí apresenta propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antiproliferativas e cardioprotetoras.

Pozo-Insfran, Percival e Talcott (2006) observaram que a proliferação *in vitro* de células tumorais de leucemia foi inibida pela presença de polifenóis do açaí, os quais também apresentaram capacidade *pró-apoptosis* das células doentes. Um estudo *in vivo*, conduzido por Fragoso *et al.* (2012), mostrou que a dieta de polpa de açaí foi capaz de

inibir o desenvolvimento de câncer de bexiga em camundongos. Resultados positivos também foram obtidos para tratamento de melanoma por fototerapia em animais, utilizando o óleo de açaí como substância fotossensibilizadora (MONGE-FUENTES et al., 2017).

Ribeiro *et al.* (2010) verificaram que a administração de polpa de açaí em ratos submetidos ao tratamento antitumoral com dexorrubicina (DXR) inibiu os efeitos colaterais da droga. A DXR é utilizada no tratamento de diversos tipos de neoplasias, linfomas e neuroblastoma. Porém, muitas vezes o uso do medicamento é limitado devido à formação de substâncias tóxicas no organismo. A pesquisa de Ribeiro *et al.* (2010) demonstrou que a toxicidade dos metabólitos da DXR nas células saudáveis de tecidos de diversos órgãos dos animais alimentados com polpa de açaí foi consideravelmente menor. Embora estudos complementares precisem ser feitos, estes resultados apontam um potencial uso do açaí em pacientes tratados com a DXR com o objetivo de minimizar os efeitos colaterais da droga.

Jensen *et al.* (2008) avaliaram a capacidade antioxidante e anti-inflamatória de uma bebida mista de frutas, cujo açaí é o principal ingrediente. Em testes *in vivo* com humanos, os pesquisadores administraram doses de 120 mL da bebida em pessoas saudáveis. Uma hora após a ingestão, constataram diferenças significativas na atividade antioxidante do sangue entre o grupo controle e o grupo que ingeriu a bebida, sendo o resultado maior para este último. Após duas horas do consumo, Jensen *et al.* (2008) verificaram que a concentração de peróxido nos lipídios do soro sanguíneo das pessoas que ingeriram a bebida foi significativamente menor que nas pessoas administradas com o placebo.

O açaí também apresenta propriedades de vasodilatação, conforme relatado nos estudos científicos de Rocha *et al.* (2007). Os resultados apresentados sugerem que o açaí também tenha um potencial medicinal no tratamento de doenças cardiovasculares.

3.1.3 Tratamento térmico da polpa

Apesar do crescimento do mercado de produtos à base de açaí ao longo dos últimos anos estar relacionado com os diversos benefícios que o fruto pode oferecer, o consumo da polpa é uma preocupação dos órgãos de saúde pública, isto porque este alimento pode transmitir o Mal de Chagas, uma doença parasitária causada pelo protozoário *Trypanosoma cruzi* (NÓBREGA et al., 2009; PASSOS et al., 2012).

A principal forma de transmissão do protozoário ocorre pelas fezes do inseto popularmente conhecido como barbeiro. A maioria dos casos de contaminação acontece devido à picada do inseto, que se alimenta de sangue de animais. Após a picada, o barbeiro defeca próximo ao local da ferida. Ao coçar a região acometida, a vítima contamina a ferida com as fezes do transmissor, que contém o protozoário, o qual invade a corrente sanguínea, causando a doença (ECHEVERRIA; MORILLO, 2019).

Embora menos comum, a transmissão da Chagas pode ocorrer também por via oral, através da ingestão de alimentos contaminados com o barbeiro ou suas fezes. Existem indícios de que alguns surtos da doença na região amazônica podem estar relacionados com o consumo da polpa de açaí contaminada. Suspeita-se que os insetos transmissores, presentes nos açaizais, sejam carreados junto aos frutos até os locais de processamento e sejam moídos juntamente com o açaí durante o processo de extração da polpa. A contaminação também pode ocorrer diretamente pela deposição das fezes na superfície dos frutos (NÓBREGA et al., 2009; PASSOS et al., 2012).

O fato do processamento da polpa ocorrer, na maioria das vezes, nos lares dos consumidores locais e em pequenos estabelecimentos, sem as devidas boas práticas higiênico-sanitárias, é um agravante no risco de contaminação do alimento. No entanto, o *T. cruzi* não é resistente a processos térmicos. Em pesquisas com camundongos alimentados com açaí propositalmente contaminados com o protozoário, Barbosa (2014) demonstrou que o aquecimento da polpa em temperaturas de 43,3°C a 45,0°C por 10 min foi suficiente para eliminar o risco de transmissão de Chagas. Porém, tratamentos em temperaturas ligeiramente inferiores a estas por um mesmo tempo não evitaram que os animais adquirissem a doença. Como margem de segurança, Barbosa (2014) sugere que os alimentos devem ser submetidos a temperaturas acima de 45°C por pelo menos 10 min para eliminar o *T. cruzi*. Porém, outros microrganismos patogênicos que também podem estar presentes na polpa, tais como *Escherichia coli* e *Salmonella* sp., são mais resistentes e, portanto, exigem temperaturas mais altas para serem eliminados.

Tratamentos térmicos aplicados a alimentos devem ter um controle estrito com o objetivo de garantir a segurança do processo e a qualidade nutricional do produto. Existem dois fatores críticos de controle durante a pasteurização de alimentos: tempo e temperatura. O processo deve ser drástico o suficiente para destruir os microrganismos de interesse, mas ao mesmo tempo, deve ser ameno o suficiente para minimizar as alterações químicas que

afetam as características sensoriais e o valor nutricional do produto. As condições do tratamento térmico dependem de muitos fatores, tais como propriedades físicas do alimento, espécies de microrganismos presentes e suas concentrações, características dos equipamentos de transferência de calor etc (FELLOWS, 2009).

Muitas vezes a pasteurização visa não apenas à destruição de microrganismos patogênicos, mas também à inativação de algumas enzimas, que podem causar alterações indesejáveis. Nos vegetais de um modo geral, as enzimas peroxidases (POD) e polifenoloxidases (PPO) são muito importantes do ponto de vista de processamento, pois provocam reações de escurecimento, que ocorrem principalmente após a ruptura do tecido vegetal. Na maioria das vezes, essas reações de escurecimento ocorrem rapidamente, e são indesejáveis, já que alteram as características sensoriais do alimento (ARAÚJO, 2015).

A ação da PPO e POD é um dos principais problemas da indústria de processamento de vegetais. Segundo Araújo (2015), estima-se que cerca de 50% da perda de frutas tropicais no mundo é devido ao escurecimento causado por essas enzimas. Dentre os métodos utilizados no controle da atividade destas enzimas estão a inativação térmica, redução do pH do meio, supressão do oxigênio (necessário à ação destas enzimas) e adição de substâncias redutoras, sendo o primeiro um dos meios mais eficazes na prevenção das reações envolvidas. Portanto, muitos processos térmicos aplicados em polpas e sucos de frutas visam à inativação destas enzimas. Muitas vezes, os tratamentos térmicos aplicados a produtos de origem vegetal são denominados branqueamento, cujo nome se deve à inativação das enzimas causadoras do escurecimento. Em alguns casos, contudo, a atividade destas enzimas é imprescindível, como por exemplo, no beneficiamento de café, cacau, ameixa seca e alguns tipos de chás (KOBELITZ, 2013).

3.2 Enzimas polifenoloxidase e peroxidase

As polifenoloxidases pertencem ao grupo das oxidorredutases e são na verdade um grupo de enzimas que tem atividade específica sobre substratos fenólicos e apresentam a mesma arquitetura de sítio ativo, que contém um par de átomos de cobre. Estas enzimas geralmente são classificadas em dois tipos, a depender do substrato utilizado: as monofenol-oxigenases (ou cresolases), que convertem monofenóis em difenóis, e as difenol-oxirredutases, que transformam difenóis em quinonas. Para este último caso, as

PPO são ainda denominadas catecolases se o substrato é um *o*-difenol ou lacases se este é um *p*-difenol (YORUK; MARSHALL, 2003) (Figura 3.6). Embora a maioria das difenol-oxirredutases apresentem atividade de cresolases, é comum que muitas monofenol-oxigenases não tenham atividade sobre difenóis (KOBBLITZ, 2013).

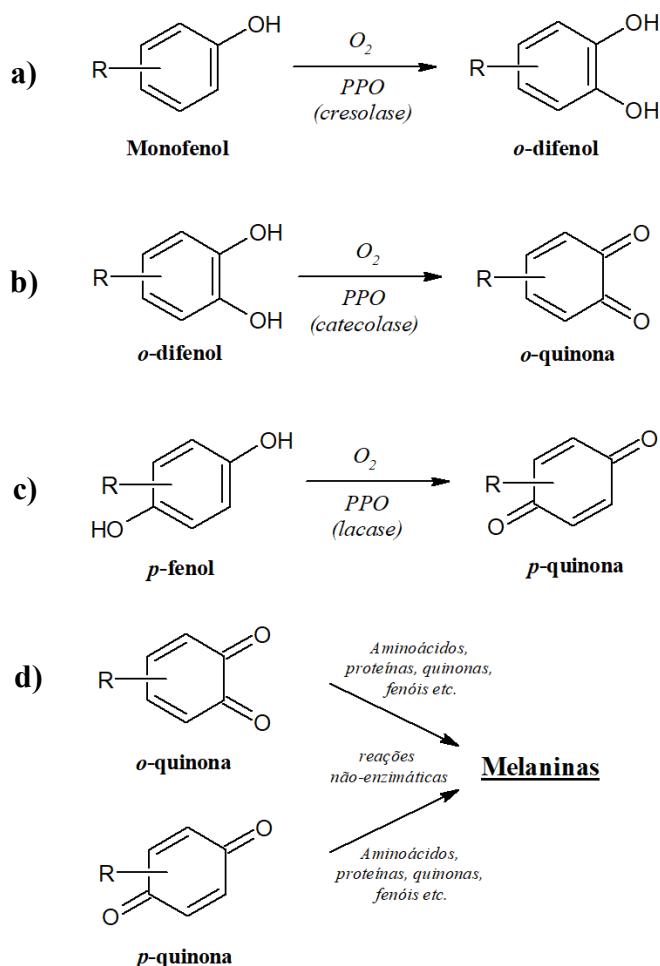


Figura 3.6 – Reações envolvidas no escurecimento enzimático devido à ação de polifenoloxidases: **a)** atividade de cresoloses sobre monofenóis; **b)** atividade de catecolases sobre *o*-difenóis; **c)** atividade de lacases sobre *p*-difenóis; **d)** formação de melaninas a partir da complexação de quinonas com diversos compostos orgânicos.

A produção de quinonas ocorre da ação enzimática na presença de oxigênio. Essas substâncias são altamente reativas, e uma vez presentes no meio, reagem entre si e com outros compostos orgânicos, gerando produtos de condensação de elevada massa molecular e coloração escura, denominados melaninas (YORUK; MARSHALL, 2003; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). No caso do açaí, a exposição da polpa às condições atmosféricas ambientais por alguns minutos já é suficiente para que ocorra uma

mudança significativa na coloração, de púrpura para marrom-escuro. Esta alteração deve-se, principalmente às reações de escurecimento enzimático (JESUS; LEITE; CRISTIANINI, 2018). Além de alterar a cor do produto, essas reações são muitas vezes acompanhadas da formação de odores e sabores indesejáveis (*off-flavor*) e diminuição do valor nutricional do alimento, sobretudo por destruição de aminoácidos (tirosina e fenilalanina, por exemplo) (KOBBLITZ, 2013).

As polifenoloxidases estão presentes em praticamente todos tecidos vegetais e são encontradas em altas concentrações, por exemplo, em maçã, batata, banana, pêssego, manga, folhas de chá, abacate e café. Animais, fungos e bactérias também produzem estas enzimas. Além das provenientes de vegetais, as PPO de maior interesse para a ciência e tecnologia de alimentos são aquelas oriundas de cogumelos comestíveis e de crustáceos (camarão, caranguejo e lagosta) (YORUK; MARSHALL, 2003; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; KOBBLITZ, 2013; ARAÚJO, 2015).

De um modo geral, as PPO de frutas e hortaliças têm atividade ótima para uma faixa de pH entre 4,0 a 7,0 e temperaturas entre 30 a 50°C, aproximadamente. Apresenta-se, na Figura 3.7, alguns exemplos de substratos naturais das PPO, presentes em vegetais (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

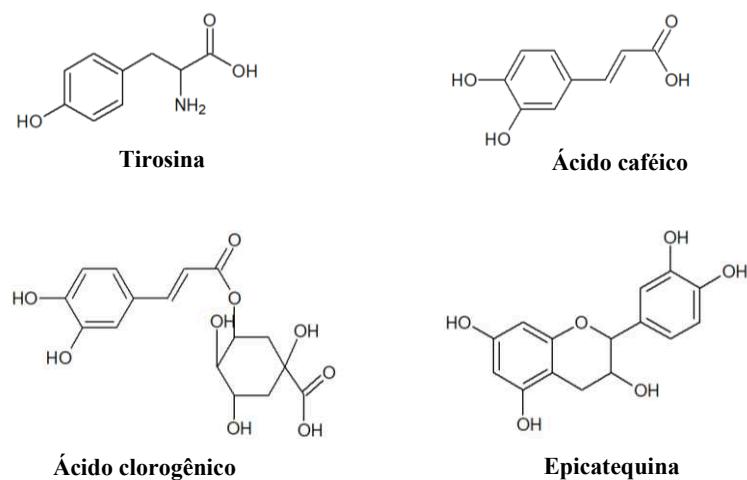
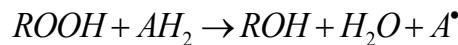


Figura 3.7 – Exemplos de substratos endógenos das polifenoloxidases presentes em vegetais.

As peroxidases também são oxirreduktases, mas quando comparadas às PPO, são menos específicas em relação ao substrato, podendo oxidar, além de fenóis, diversos outros

compostos, tais como lipídios, vitaminas, ácidos orgânicos e clorofilas. Assim como as PPO, as POD também estão presentes em animais, vegetais e microrganismos e sua atividade catalítica também pode resultar na formação de compostos polimerizados de coloração escura. Apresenta-se a seguir a reação geral catalisada pela peroxidase (KOBILITZ, 2013).



O radical (A^\bullet) formado é altamente reativo e complexa-se com diversas moléculas, produzindo compostos condensados de elevado peso molecular e coloração escura. Embora o peróxido (ROOH) seja um substrato importante para as reações de oxidação catalisadas pela POD, essas enzimas ainda podem atuar na ausência deste substrato, utilizando o oxigênio molecular (KOBILITZ, 2013).

Em vegetais, as peroxidases apresentam atividade mesmo sob temperaturas de congelamento e estão associadas à formação de *off-flavor*, até mesmo nos produtos congelados. A ação destas enzimas também leva a degradação de carotenoides, clorofila, antocianinas, vitaminas e oxidação dos lipídios, o que neste último caso resulta na formação de compostos voláteis que conferem um típico aroma de ranço. Para Araújo (2015), a diminuição da atividade de peroxidase é considerada um dos melhores indicadores de qualidade em produtos vegetais congelados.

Segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010), as POD de fontes vegetais exibem atividade ótima para a faixa de pH entre 4,0 a 6,0 e temperaturas no intervalo de 40 a 55°C, aproximadamente.

Na maioria das frutas e hortaliças, as POD estão entre as enzimas mais termorresistentes, de modo que, em muitos casos, a sua inativação térmica garante que outras enzimas sejam degradadas juntamente com a maioria das células vegetativas dos microrganismos presentes. Portanto, além de prejudicarem a qualidade sensorial de vegetais, as peroxidases são também bons indicadores da qualidade microbiológica de produtos termicamente processados (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; KOBILITZ, 2013).

A estabilidade ao calor e a distribuição das várias isoformas de POD nos tecidos vegetais não são necessariamente uniformes. Em muitos casos, cerca de 1 a 10 % da atividade da peroxidase associada ao vegetal é pouco sensível a elevadas temperaturas

(ARAÚJO, 2015). Damodoran, Parkin e Fennema (2010) afirmam que, dependendo da fonte vegetal, a inativação completa da enzima requer temperaturas entre 80 a 100°C durante vários minutos.

Em diversos alimentos, as POD apresentam uma característica incomum entre as enzimas, de regenerar-se após a sua degradação térmica. Normalmente, poucas horas à temperatura ambiente são suficientes para que as peroxidases recuperem consideravelmente a sua atividade. Sob refrigeração ou congelamento, a regeneração ocorre após longos períodos. Quanto maior o grau de desnaturação enzimática após o tratamento térmico, mais lenta e menos eficiente é a regeneração (KOBELITZ, 2013).

Não há na literatura e nem tão pouco na legislação brasileira uma especificação quanto ao binômio tempo-temperatura a ser aplicado na pasteurização da polpa de açaí. Jesus *et al.* (2018) observaram que o tratamento da polpa de açaí a 85°C por 1 min foi ineficiente para degradação satisfatória da atividade das PPO e POD, observando redução de aproximadamente 40% da ação catalítica de ambas enzimas. Oliveira *et al.* (2011) estudaram o efeito de binômios tempo-temperatura de 80°C por 2 min e 90°C também por 2 min sobre a inativação de bolores e leveduras, e coliformes termotolerantes presentes no açaí. Sousa *et al.* (2006) também avaliaram o efeito de diferentes tratamentos térmicos aplicados à polpa de açaí na destruição de microrganismos. Estes autores utilizaram um binômio de 90°C por 5 min e ainda submeteram a polpa à fervura por 1 min. Os estudos de Oliveira *et al.* (2011) e Sousa *et al.* (2006) mostraram que os específicos tratamentos térmicos aplicados foram eficazes na redução da carga microbiana a níveis aceitáveis pela legislação. No entanto, é importante que estudos complementares sejam realizados para avaliar diferentes condições de pasteurização sobre a inativação térmica das enzimas peroxidases e polifenoloxidases.

3.3 Outras enzimas

Embora as condições de um tratamento térmico aplicado a produtos de origem vegetal sejam muitas vezes estabelecidas visando à degradação térmica das enzimas peroxidases e polifenoloxidases, há outras enzimas presentes em vegetais que também têm aspectos relevantes em relação à tecnologia do processamento de alimentos.

As lipoxigenases são responsáveis pela oxidação enzimática de ácidos graxos insaturados, que resulta na formação de produtos de baixa massa molecular, principalmente aldeídos e cetonas, que conferem aroma característico de rancidez. Os intermediários da reação também podem destruir vitaminas e pigmentos, como carotenóides e clorofilas (JACOBO-VELÁZQUEZ; HERNÁNDEZ-BRENES, 2010). O aroma de ranço também pode surgir pela ação de lipases, que promovem a hidrólise de ácidos graxos esterificados ao glicerol e apresentam, portanto, mecanismo de ação diferente das lipoxigenases (ARAÚJO, 2015).

As ascorbato-oxidases oxidam o ácido-ascórbico (vitamina C), diminuindo o valor nutricional dos alimentos. Além do aspecto nutricional, o ácido ascórbico é um importante anti-oxidante natural dos vegetais, e sua atividade evita que diversas reações de oxidação tenham início, como por exemplo as reações de escurecimento enzimático discutidas anteriormente (KOBILITZ, 2013).

A rigidez do tecido de polpas de frutas deve-se principalmente à presença de polissacarídis, como celulose, amido e pectina. Durante o amadurecimento de frutas, enzimas endógenas amilases, celulases e pectinases agem na despolimerização dos polissacarídis, o que causa um amolecimento da polpa. Para a indústria de processamento de alimentos de origem vegetal, a ação destas enzimas pode ser desejável ou não. Em situações em que deseja-se obter um produto de elevada viscosidade e turbidez, tais enzimas devem ser inativadas (UENOJO; PASTORE, 2007). Este é o caso por exemplo das indústrias de suco de laranja. Para estes produtos, as condições da pasteurização são direcionadas para a degradação de uma pectinase específica, denominada pectina-metil-esterase, que apresenta elevada termoestabilidade. A atividade desta enzima prejudica a qualidade do suco de laranja por diminuir a sua turbidez e viscosidade, que são atributos desejáveis para este produto (TRIBESS; TADINI, 2006).

No caso do açaí, a elevada viscosidade e turbidez também são desejáveis, e portanto, a atividade destas enzimas também pode ser prejudicial à qualidade deste alimento. No entanto, existem outros processos em que a ação de carbohidrolases e pectinases são importantes, como é o caso da produção de vinhos e sucos clarificados (UENOJO; PASTORE, 2007).

3.4 Cinética de degradação térmica

Muitos microrganismos, enzimas e nutrientes presentes nos alimentos apresentam uma redução exponencial para um dado binômio tempo-temperatura, seguindo uma cinética de destruição/inativação térmica de primeira ordem (Equação 3.1) (FELLOWS, 2009).

Assumindo que para um tempo inicial ($t_0 = 0$) a concentração inicial de um componente de interesse (microrganismo, enzima ou nutriente) seja C_0 e que após transcorrido um tempo t , a concentração irá diminuir para C , é possível apresentar uma distribuição linear da concentração do composto (em escala logarítmica) com o tempo (Equação 3.2).

A constante de inativação térmica (k) é uma função da temperatura, geralmente correlacionada pela equação de Arrhenius (Equação 3.3):

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3.1)$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (3.2)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Em que C : concentração do microrganismo ou espécie química (UFC/mL, kg/m³ ou mol/m³); C_0 : concentração inicial do microrganismo ou espécie química (UFC/mL, kg/m³ ou mol/m³); t : tempo (s); k : constante de inativação térmica (s⁻¹); k_0 : constante pré-exponencial do modelo de Arrhenius (s⁻¹); E_a : Energia de ativação (J/mol); R : Constante universal dos gases (J/(mol·K)); T : Temperatura absoluta (K).

Em estudos de degradação enzimática, o modelo cinético geralmente é apresentado em função da atividade da enzima. Sendo assim, os termos referentes à concentração e concentração inicial (C e C_0) que aparecem nas Equações 3.1 e 3.2 são substituídos por A e A_0 , que representam a atividade e atividade inicial da enzima, respectivamente.

Alguns parâmetros do estudo cinético são muito importantes nos cálculos relacionados ao tratamento térmico e por isso, serão apresentados a seguir (AWUAH;

RAMASWAMY; ECONOMIDES, 2007; TUCKER et al., 2007; FELLOWS, 2009; ABAKAROV; NUÑEZ, 2013; AGUILAR et al., 2013):

- a) *Tempo de redução decimal (D):* O valor D relaciona o tempo de exposição de um dado componente, a uma dada temperatura específica fixa, necessário para que ocorra redução de um ciclo logarítmico de sua concentração. Em outras palavras, é o tempo necessário para causar a destruição de 90% do composto a uma temperatura constante. Sendo assim, é possível relacionarmos o valor de D com a constante de inativação térmica (k) pela Equação 3.4:

$$D = -\frac{\ln(0,1)}{k} \cong \frac{2,3026}{k} \quad (3.4)$$

Seguindo o raciocínio, também é possível representar a equação linearizada da cinética de destruição em escala logarítmica na base decimal, conforme apresentado na Equação 3.5:

$$\log C = \log C_0 - \frac{1}{D} t \quad (3.5)$$

- b) *Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$):* É o tempo necessário para que ocorra redução de 50% da concentração do componente (Equação 3.6):

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3.6)$$

- c) *Número de reduções decimal (n):* É a quantidade de ciclos logarítmicos reduzido da concentração inicial do composto ao final do processo. Uma vez transcorrido um tempo t de um processo isotérmico, o número de reduções decimais é calculado por (Equação 3.7):

$$n = \frac{t}{D} \quad (3.7)$$

- d) *Valor Z:* Refere-se ao incremento da temperatura necessário para que o tempo de redução decimal (D) seja diminuído em 90%. Sendo assim, se um processo isotérmico é realizado a uma temperatura T_2 , onde $T_2 = T_1 + Z$, a velocidade de destruição do componente de interesse será 10 vezes maior se comparado ao mesmo tratamento realizado a temperatura T_1 . Uma vez conhecido o valor de Z

e o tempo de redução decimal D_1 a uma dada temperatura T_1 para um componente específico, é possível obter-se o valor do tempo de redução decimal D_2 a uma temperatura T_2 pela seguinte relação (Equação 3.8):

$$\log\left(\frac{D_1}{D_2}\right) = \frac{T_2 - T_1}{Z} \quad (3.8)$$

- e) T_{ref} : É a temperatura de referência para um dado processo térmico, sendo utilizada como parâmetro para comparação com um tratamento realizado em outra temperatura. Geralmente, a temperatura de referência é associada a um tempo de referência, para fornecer o binômio tempo-temperatura do tratamento. Por exemplo, o binômio tempo-temperatura de referência para pasteurização contínua do leite cru é 71,8°C por 15 s. Para a esterilização de alimentos de baixa acidez ($\text{pH} > 4,5$), o binômio referência é estabelecido com base numa redução de 12 ciclos logarítmicos (12 D) do esporo de *Clostridium botulinum*, o que é alcançado a 121,1°C por 3 min.
- f) *Valor F*: Corresponde à letalidade do processo e significa o tempo necessário para causar uma redução de n ciclos logarítmicos da concentração do componente (Equação 3.9):

$$F = nD \quad (3.9)$$

É possível comparar o efeito do tratamento térmico, em relação ao número de ciclos de redução decimal em diferentes temperaturas, com uma dada temperatura de referência T_{ref} . Assumindo na Equação 3.8 que T_2 e D_2 sejam a temperatura e o tempo de redução decimal para uma temperatura específica (T e D_T , respectivamente) e que T_1 e D_1 sejam os respectivos valores para uma temperatura de referência T_{ref} , então, combinando as Equações 3.8 e 3.9, tem-se (Equação 3.10):

$$F_{ref} = nD_T 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z}\right)} \quad (3.10)$$

É possível observar pela Equação 3.7, que o valor de nD_T presente na Equação 3.10 corresponde ao tempo de processo equivalente na temperatura T , e então esta equação pode ser dada por (Equação 3.11):

$$F_{ref} = 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z}\right)} t \quad (3.11)$$

O parâmetro F_{ref} é muito útil em processos não isotérmicos. Neste caso, é preciso estabelecer qual seria o tempo necessário de tratamento se este processo fosse realizado a uma temperatura constante de referência e então, é possível quantificar a redução da concentração do componente. Em processos não-isotérmicos, a Equação 3.11 pode ser tomada para um intervalo infinitesimal dt e posteriormente integrada (Equação 3.12):

$$F_{ref} = \int_0^t 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z}\right)} dt \quad (3.12)$$

Sendo F_{ref} determinado e se o valor do tempo de redução decimal é conhecido para uma temperatura de referência (D_{ref}), é possível então determinar a redução do componente em ciclos logarítmicos (Equação 3.13). Uma vez conhecida a concentração inicial (C_0) e o valor de n , calcula-se então a concentração final (C) (Equações 3.14 e 3.15).

$$n = \frac{F_{ref}}{D_{ref}} \quad (3.13)$$

$$\log \frac{C}{C_0} = -n \quad (3.14)$$

$$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{1}{D_{ref}} \int_0^t 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z}\right)} dt \quad (3.15)$$

Este mesmo cálculo pode ser feito se a energia de ativação do processo de desativação térmica é conhecida. Neste caso, a redução da concentração do componente também pode ser encontrada substituindo-se o valor da constante de inativação térmica dada pela Equação de Arrhenius (Equação 3.3) no modelo cinético de primeira ordem (Equação 3.2). Se a temperatura varia ao longo do processo, a inativação do componente pode ser representada conforme a Equação 3.16, que é equivalente à Equação 3.15, sendo os parâmetros k_0 e E_a análogos a D_{ref} e Z , respectivamente.

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \int_0^t k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (3.16)$$

As condições do tratamento térmico aplicado a um dado alimento dependem não apenas das características intrínsecas do produto, mas também da eficiência de transferência de calor. Em processos industriais de médio e grande porte, a pasteurização de alimentos fluidos usualmente é feita de modo contínuo em trocadores de calor a placas ou trocadores de calor tubular. Nestes casos, o tratamento geralmente é feito em alta temperatura e tempo reduzido (processo HTST – *High Temperature Short Time*). Em pequena escala, a pasteurização é, na maioria das vezes, feita em batelada, com a imersão do alimento embalado em um banho de água quente. Neste último, geralmente empregam-se temperaturas mais amenas por um longo período de tempo (processo LTLT – *Low Temperature Long Time*).

Na maioria dos casos, o tratamento HTST minimiza as perdas de nutrientes e as alterações sensoriais do alimento (FELLOWS, 2009). Isto se deve à maior sensibilidade de microrganismos e enzimas em relação a variações de temperatura (maior E_a , menor Z) em comparação aos nutrientes de um modo geral (Tabela 3.1). A análise gráfica da Equação de Arrhenius linearizada, mostra que compostos que apresentam maior E_a para degradação térmica são mais sensíveis às variações de temperatura. Sendo assim, de um modo geral, comparando-se dois binômios de temperatura equivalentes para destruição de uma quantidade de microrganismos ou enzimas, a menor perda de nutrientes ocorre para o binômio de maior temperatura e menor tempo (HTST) (Figura 3.8).

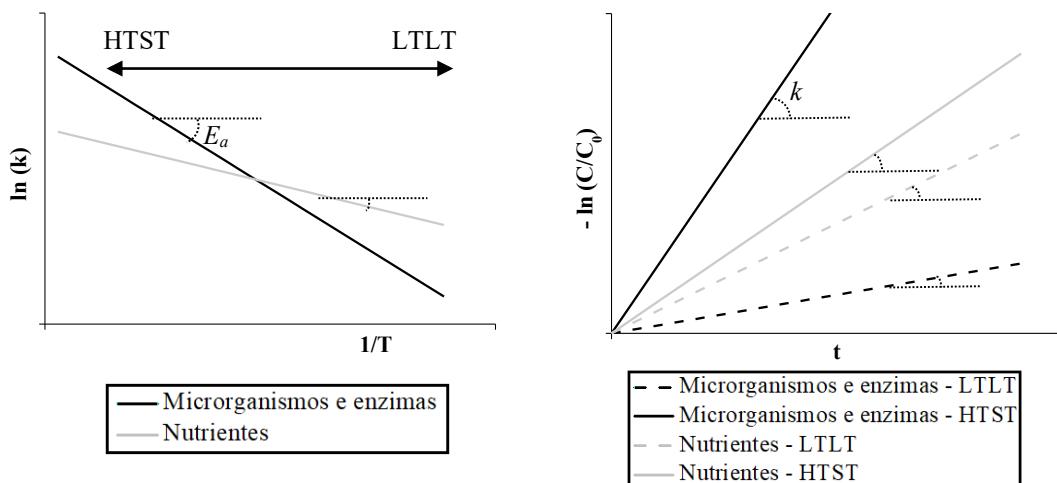


Figura 3.8 – Efeito da variação da temperatura sobre a constante de inativação térmica de microrganismos, enzimas e nutrientes.

Tabela 3.1 – Exemplos de valores dos parâmetros E_a e Z para degradação térmica de microrganismos, enzimas e nutrientes de alguns alimentos.

Componente	Fonte	E_a (kJ/mol)	Z (°C)	Referência
Microrganismos				
(células vegetativas)				
<i>Escherichia coli</i>	Tomate	308	6,7	Dufort <i>et al.</i> (2017)
<i>Escherichia coli</i>	Suco de laranja*	362-389	5,3-7,0	Topalcengiz e Danyluk (2017)
<i>Listeria monocytogenes</i>	Tomate	264	7,8	Dufort <i>et al.</i> (2017)
<i>Listeria monocytogenes</i>	Meio de cultura	261-355	5,8-	Wang <i>et al.</i> (2017)
<i>Listeria monocytogenes</i>	Suco de laranja*	229-258	8,0-9,0	Topalcengiz e Danyluk (2017)
<i>Salmonella enterica</i>	Tomate	312	6,6	Dufort <i>et al.</i> (2017)
<i>Salmonella enterica</i>	Meio de cultura	542-644	3,2-3,8	Wang <i>et al.</i> (2017)
<i>Salmonella</i> spp.	Suco de laranja*	268-327	6,3-7,7	Topalcengiz e Danyluk (2017)
<i>Staphylococcus aureus</i>	Meio de cultura	254-271	7,6-8,1	Kennedy <i>et al.</i> (2005)
Leveduras	Pêssego	325	6,5	Lopes, Toralles e Rombaldi (2014)
Enzimas				
Ascorbato oxidase	Cenoura	234	9,8	Leong e Oey (2012)
Lipoxigenase	Tomate	60,8-147	16-29	Anese e Sovrano (2006)
Peroxidase	Pêssego	111	20	Lopes, Toralles e Rombaldi (2014)
Peroxidase	Mirtilo	474-560	4,1-4,9	Terefe e Versteeg (2017)

(continua)

Tabela 3.1 – Exemplos de valores dos parâmetros E_a e Z para degradação térmica de microrganismos, enzimas e nutrientes de alguns alimentos.

Componente	Fonte	E_a (kJ/mol)	Z (°C)	Referência
Enzimas				
Polifenoloxidase	Pêssego	97,2	23	Lopes, Toralles e Rombaldi (2014)
Polifenoloxidase	Mosto de uva	285-307	7,5-8,1	Rapeanu et al. (2005)
Poligalacturonase (pectinase)	Tomate	271	7,7	Fachin <i>et al.</i> (2004)
Nutrientes				
Ácido ascórbico	Néctar de rosa canina	55,3	44	Kadakal, Duman e Ekinci (2018)
Ácido ascórbico	Goiaba	58,0-190	14-48	Hal et al. (2012)
Ácido ascórbico	Manga	39,0	71	Hal et al. (2012)
Tiamina	Néctar de rosa canina	36,4	66	Kadakal, Duman e Ekinci (2018)
Tiamina	Leite de soja	97,0	30	Kwok et al. (1998)
Riboflavina	Néctar de rosa canina	37,1	65	Kadakal, Duman e Ekinci (2018)
Riboflavina	Leite de soja	83,3	36	Kwok et al. (1998)
Antocianinas	Morango	94,4	30	Verbeyst <i>et al.</i> (2010)
β-caroteno	emulsão azeite de oliva/cenoura	45,0	62	Knockaert et al. (2012)

*Microrganismos isolados foram ativados e multiplicados em meio de cultura e posteriormente inoculados ao suco de laranja

(conclusão)

3.5 Trocador de calor a placas

Dentre os equipamentos empregados na pasteurização de alimentos, o trocador de calor a placas (TCP) é amplamente utilizado e apresenta como principais vantagens, elevada eficiência térmica, volume compacto e facilidade de sanitização. Geralmente, é utilizado no tratamento térmico de alimentos líquidos de baixa viscosidade, como leite e sucos de frutas (GUT; PINTO, 2003).

O TCP é formado por um pedestal, por onde é feito o encaixe das placas, as quais são separadas umas das outras por gaxetas. Estas por sua vez consistem de um material geralmente feito de borracha que permeia os contornos da placa, criando um canal de escoamento do fluido a ser aquecido ou resfriado (Figura 3.9).

A transferência de calor no TCP ocorre de forma indireta entre dois fluidos. Cada placa contém orifícios para entrada e saída do fluido no canal e elas devem ser dispostas de acordo com as gaxetas de modo que o escoamento dos fluidos ocorra sem que haja mistura entre estes. Portanto, a configuração do escoamento depende do arranjo das gaxetas. A energia do fluido mais quente é transferida para a placa adjacente, e esta por sua vez transporta o calor ao fluido mais frio que se encontra no canal vizinho.

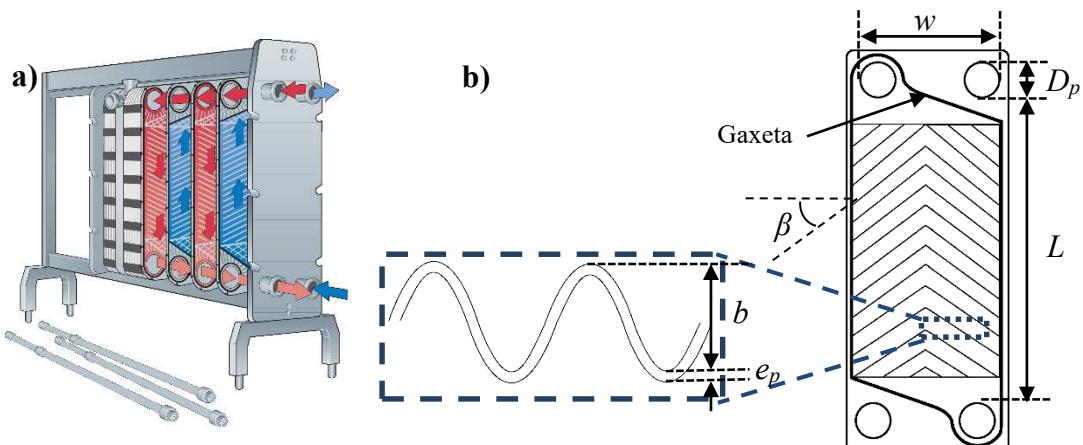


Figura 3.9 – a) Trocador de calor a placas (figura obtida de *Tetra Pak*® - www.tetrapak.com) e b) detalhe de uma placa com suas principais dimensões, junto à gaxeta de vedação.

As placas são feitas de metal, geralmente de aço inoxidável e apresentam boa difusividade térmica. Estas podem ser do tipo lisas ou corrugadas, sendo estas últimas mais

comumente aplicadas pela indústria, uma vez que incrementam turbulência ao escoamento, o que aumenta o coeficiente de troca de calor. Além disso, as corrugações também aumentam a área de transferência de energia, a qual é dada pela Equação 3.17, em que ω é o fator de alargamento, dado pela razão entre a sua área efetiva de troca de calor e a área de projeção, sendo portanto, $\omega \geq 1$. As Equações 3.18 e 3.19 representam a área transversal ao escoamento do fluido e o diâmetro hidráulico equivalente do canal, respectivamente, sendo que para este último, a aproximação é válida para $b \ll w$ (GUT; PINTO, 2003).

$$A_{placa} = \omega w L \quad (3.17)$$

$$A_{canal} = bw \quad (3.18)$$

$$D_e = \frac{2bw}{(b + \omega w)} \approx \frac{2b}{\omega} \quad (3.19)$$

As principais dimensões associadas às características das placas estão apresentadas na Figura 3.9 e Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Principais dimensões características de uma placa utilizada em um TCP (GUT; PINTO, 2003).

Símbolo	Significado
L	Altura da seção de troca térmica
w	Largura da seção de troca térmica
D_p	Diâmetro do orifício
β	Ângulo de corrugação
ω	Fator de alargamento da área da placa
b	Espessura média do canal de escoamento
e_p	Espessura da placa

A principal característica quanto ao escoamento dos fluidos em um TCP diz respeito se esse escoamento é do tipo em série ou em paralelo como mostrado na Figura 3.10.

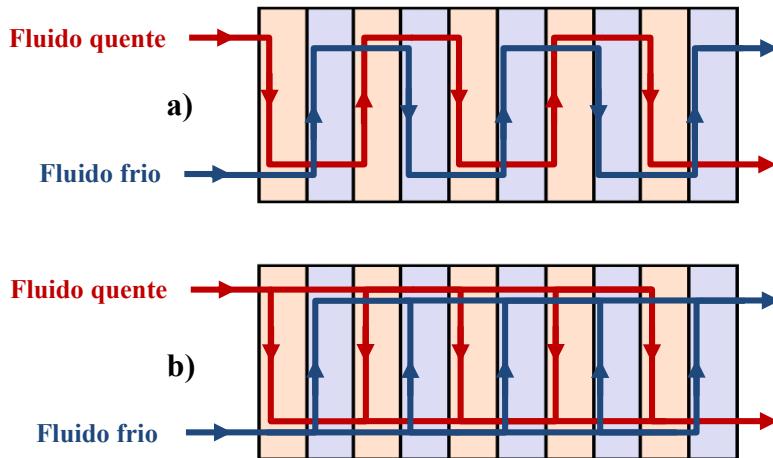


Figura 3.10 – Exemplo de configuração de um trocador de calor a placas **a)** com escoamento totalmente em série e **b)** totalmente em paralelo.

Conforme descrito por Gut e Pinto (2003), a configuração do equipamento é caracterizada por seis parâmetros, dados a seguir:

- a) N_C – número de canais: O canal é a região permeada pelo fluido e é delimitado entre duas placas. Os canais são identificados por números consecutivos inteiros, sendo que os números ímpares representam o lado 1 e os pares representam o lado 2 do trocador de calor. Caso N_C seja par, então o equipamento contém o mesmo número de canais para os dois lados, mas se N_C é ímpar, o lado 1 apresenta um canal a mais (Figura 3.11).

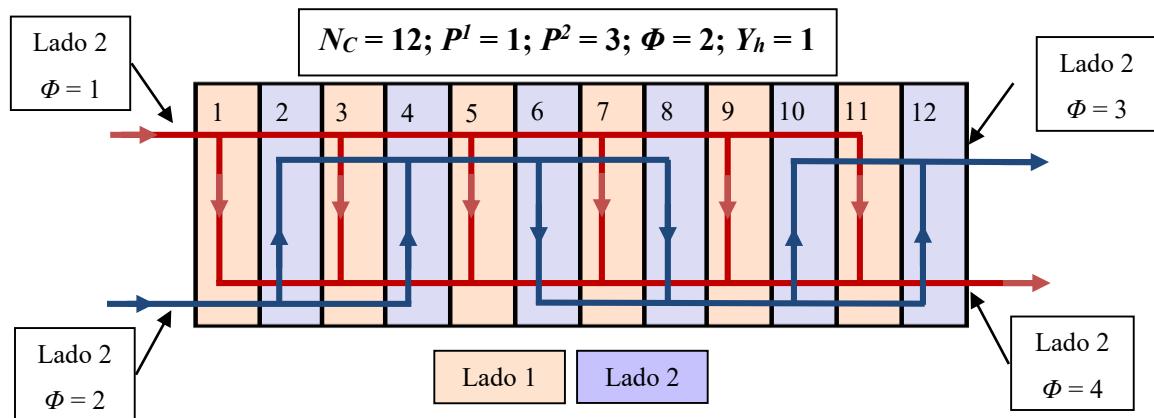


Figura 3.11 – Exemplo de configuração de um trocador de calor a placas e indicação dos parâmetros de escoamento.

- b) P – Número de passes: Os passes de um TCP representam a divisão e distribuição do escoamento. O número de passes no lado 1 pode ser identificado

como P^1 , enquanto que no lado 2 é representado por P^2 (Figura 3.11). Embora seja possível admitir diferentes números de canais por passe para um mesmo lado do trocador de calor, essa prática não é comum e portanto, cada lado é geralmente dividido em passes com o mesmo número de canais. Pelo exemplo apresentado na Figura 3.11, o lado 1 (quente) apresenta um único sentido de escoamento, sendo este descendente em todos os canais e portanto, este lado tem um único passe ($P^1 = 1$). Já o lado 2 (frio) apresenta um sentido de escoamento ascendente nos canais 2 e 4, descendente nos canais 6 e 8 e novamente descendente nos canais 10 e 12. Logo, este lado tem três passes ($P^2 = 3$).

- c) Φ – Localização relativa das alimentações: Por convenção, a alimentação do lado 1 é admitida no canal de número 1 e a alimentação do lado 2 é identificada pelo parâmetro Φ , cuja especificação depende da localização em relação à entrada do lado 1. Convencionalmente, Φ é estabelecido conforme ilustrado na Figura 3.11.
- d) Y_h – Localização do fluido quente: Um parâmetro binário é utilizado para especificar os lados do TCP que correspondem aos fluidos quente e frio. Para $Y_h = 1$, o fluido quente se localiza no lado 1 e obviamente o fluido frio no lado 2. Se $Y_h = 0$ o lado 1 corresponde à parte fria e o lado 2 à parte quente.
- e) Y_f – Tipo de escoamento no canal: Também é um parâmetro binário e está associado à característica do escoamento dentro do canal, sendo definido pela gaxeta. Neste caso, Y_f define se o escoamento é vertical ($Y_f = 0$) ou diagonal ($Y_f = 1$) (Figura 3.12), sendo este último muitas vezes preferível por minimizar a formação de zonas de estagnação de fluido.

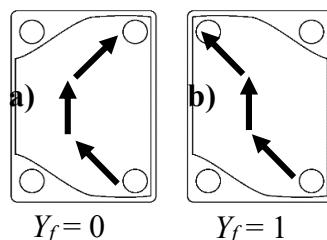


Figura 3.12 – Disposição das gaxetas para um escoamento **a)** vertical e **b)** diagonal em um canal de um trocador de calor a placas.

Os processos térmicos aplicados a alimentos geralmente apresentam três fases distintas: aquecimento, retenção e resfriamento do produto. Na primeira etapa, o alimento recebe calor até atingir a temperatura desejada ao tratamento. Na fase de retenção, o alimento é mantido a esta temperatura por um tempo suficiente de modo que o binômio tempo-temperatura do processo seja satisfeito. Posteriormente, o alimento deve ser resfriado com o objetivo de minimizar as perdas de nutrientes e manter a sua qualidade sensorial.

Os pasteurizadores HTST a placas comumente empregam um TCP contendo uma seção de aquecimento, acoplado a um tubo de retenção termicamente isolado, o qual é conectado novamente ao TCP contendo uma seção de resfriamento. Com o objetivo de economizar energia no processo, é comum que os pasteurizadores apresentem uma região de regeneração, onde o produto a ser aquecido troca calor com o produto já pasteurizado, proveniente da saída do tubo de retenção, o qual por sua vez é resfriado (Figura 3.13). A aplicação de uma seção de regeneração diminui consideravelmente os custos energéticos para aquecimento e resfriamento dos fluidos de troca de calor.

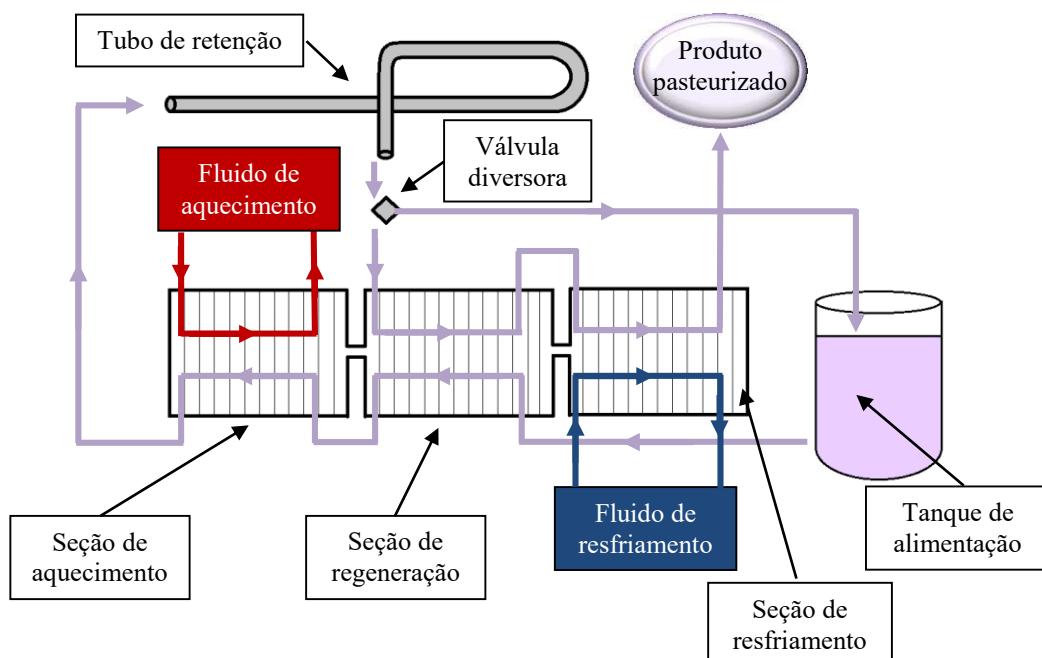


Figura 3.13 – Esquema de um pasteurizador a placas com as regiões de aquecimento, regeneração e resfriamento no trocador de calor.

A determinação das condições do processamento térmico é geralmente tomada considerando-se somente a temperatura e a velocidade máxima de escoamento no tubo de

retenção. Embora isto garanta a segurança do processo para que o binômio tempo-temperatura seja alcançado, ao desconsiderar-se a destruição de microrganismos e/ou enzimas nas fases de aquecimento e resfriamento, o processo é superdimensionado. Isto leva também ao aumento das perdas dos atributos de qualidade nutricional e sensorial dos alimentos.

Com o objetivo de minimizar as alterações indesejáveis, as condições do processo de pasteurização podem ser estabelecidas considerando-se os efeitos térmicos associados às fases de aquecimento e resfriamento do alimento. Para que estes efeitos sejam considerados, é importante conhecer o perfil térmico do produto nestas regiões do pasteurizador. No entanto, a transferência de calor e o escoamento nestas regiões é complexa para ser modelada analiticamente. Contudo, o desenvolvimento computacional ocorrido ao longo das últimas décadas permitiu a aplicação de metodologias para simulação numérica de problemas de transporte com este tipo de complexidade, possibilitando a obtenção de resultados representativos. As técnicas computacionais quando utilizadas para simular o processamento de alimentos permitem a compreensão dos fundamentos físicos em um nível de detalhes que não seria possível apenas com testes experimentais ou com modelos aproximados. Dentre estas técnicas, a fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics - CFD*) tem se destacado no estudo do processamento térmico de diversos tipos de alimentos (NORTON; SUN, 2006; ABAKAROV; NUÑEZ, 2013; NORTON; TIWARI; SUN, 2013).

3.6 *Fluidodinâmica computacional*

O uso de programas computacionais tem sido relevante no progresso da ciência e da engenharia ao longo das últimas décadas. A memória e a capacidade de processamento de dados dos computadores têm possibilitado o desenvolvimento da indústria em diversas áreas, tais como automotiva, aeroespacial, construção civil, química, alimentícia etc. (XIA; SUN, 2002).

A modelagem numérica na engenharia é uma técnica muito útil para descrever diversos processos físicos, principalmente quando estes envolvem uma complexidade que impede que a solução matemática do modelo representativo do fenômeno seja obtida de

forma analítica. Além disso, o uso dos modelos numéricos também permite responder as perguntas “e se...?” para um dado fenômeno sem a necessidade de realizar ensaios experimentais, os quais demandam recursos de material e energia. Em outras palavras, a modelagem computacional possibilita reduzir os custos necessários para avaliar o efeito das variáveis de controle sobre os resultados do processo. Em outros casos, seria também impraticável aplicar experimentos físicos se estes comprometessem a segurança operacional. Se por exemplo, deseja-se avaliar um procedimento qualquer em alta temperatura e/ou alta pressão, pode ser que seja inseguro realizar este estudo experimentalmente. Porém, com o auxílio de um computador, é possível obter uma estimativa de um dado fenômeno nestas condições extremas (XIA; SUN, 2002).

Existem diversos estudos de aplicação de modelagem numérica na área de processamento de alimentos. Mas por que aplicar tais modelagens? A simulação numérica dos processos auxilia a compreensão dos fenômenos físicos em um nível de detalhes impossível de ser alcançado apenas com testes experimentais. São muitos os processos utilizados nas operações de produção de alimentos que apresentam um grande potencial de aplicação de simulações numéricas, dentre as quais destacam-se os processos térmicos, como pasteurização, esterilização e cozimento, escoamento de fluidos em tubulações, secagem, mistura, refrigeração, aeração de tanques fermentadores etc. (XIA; SUN, 2002; KAUSHAL; HK, 2011; NORTON; TIWARI; SUN, 2013).

O uso de algumas técnicas de modelagem numérica no estudo de tais processos permite a visualização detalhada dos vetores de velocidade e corrente de fluidos, campos de temperatura, e concentração de componentes. Estes detalhes são impraticáveis de serem obtidos de forma experimental devido à limitação dos instrumentos e elevados custos operacionais. Os aparelhos utilizados para obtenção de dados experimentais também podem ser intrusivos de modo a afetar a qualidade do resultado (NORTON; TIWARI; SUN, 2013).

As transformações que ocorrem durante o processamento térmico de um alimento seguem as leis físicas de conservação de massa, momento e energia. Estas leis são apresentadas na forma de equações diferenciais parciais, conhecidas como equações de Navier-Stokes e Lei de Conservação da Energia (Equações 3.20 a 3.22).

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot v = 0 \quad (3.20)$$

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \mathbf{T} + S_M \quad (3.21)$$

$$\rho \frac{DU}{Dt} = -P \nabla \cdot v + \nabla \cdot q'' + \mu \Phi + S_U \quad (3.22)$$

Em que: ρ : massa específica (kg/m^3); t : tempo (s); v : vetor velocidade (m/s); P : pressão (Pa); \mathbf{T} : tensor de forças viscosas (Pa); S_M : termo de geração de momento ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^2)$); U : energia térmica específica (J/kg); q'' : fluxo de calor (W/m^2); μ : viscosidade ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$); Φ : dissipação de energia viscosa ($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$); S_U : taxa de geração de energia (W/m^3).

A resolução analítica destas equações é, quando possível, extremamente complexa na maioria das vezes. No entanto, existem métodos numéricos capazes de transformar estas equações parciais em um sistema algébrico, cuja resolução é mais simples, na maioria dos casos. Embora mais simples, a aplicação destes métodos resulta em diversas equações algébricas, contendo muitas variáveis. Porém, utilizando-se da capacidade de processamento de um computador, este sistema algébrico pode ser resolvido por algoritmos. A CFD é uma ferramenta muito utilizada neste propósito e é basicamente nisto que esta técnica consiste.

Existem diferentes métodos numéricos utilizados pela CFD para resolução das equações de conservação de massa, momento e energia, como o método de diferenças finitas (MDF), método de elementos finitos (MEF) e o método de volumes finitos (MVF). No entanto, os principais softwares comerciais de fluidodinâmica computacional, tais como *Ansys® CFX*, *Ansys Fluent®*, *Phoenics®* e *OpenFoam®* utilizam o MVF.

Há inúmeros aspectos inerentes ao MVF aplicado na resolução dos problemas de CFD. Uma descrição introdutória do método é apresentada no Apêndice A.

As soluções encontradas pela CFD, embora não sejam analíticas, podem representar o problema com precisão muito satisfatória, a depender das condições em que é aplicada (NORTON; TIWARI; SUN, 2013).

O primeiro passo para formulação de um problema a ser resolvido pela fluidodinâmica computacional envolve a elaboração de uma malha, que consiste na discretização espacial do volume de controle. Esta etapa inicial é extremamente importante, uma vez que a qualidade da malha de discretização influencia diretamente no esforço

computacional para aplicação do algoritmo de resolução. Portanto, a convergência das variáveis durante o processo iterativo, assim como a confiabilidade do resultado numérico em representar o problema físico dependem não somente do tipo de método de resolução aplicado, mas também da configuração da malha utilizada.

Basicamente as malhas são classificadas como estruturadas e não-estruturadas. As principais vantagens e desvantagens de cada tipo estão concentradas no esforço para a geração dos volumes discretos e no esforço computacional para convergência das variáveis (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Os elementos que compõem a malha podem ser do tipo regulares ou irregulares. De um modo geral, malhas regulares são mais difíceis de serem implementadas, sendo muitas vezes a sua aplicação impraticável em geometrias muito complexas. Em domínios bidimensionais, são formadas por elementos quadriláteros, e em três dimensões, são compostas por células hexaédricas (Figura 3.14-a). Embora na maioria das vezes a elaboração de malhas regulares seja mais difícil, a sua aplicação é preferível, uma vez que reduz o esforço computacional durante os cálculos iterativos de resolução (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

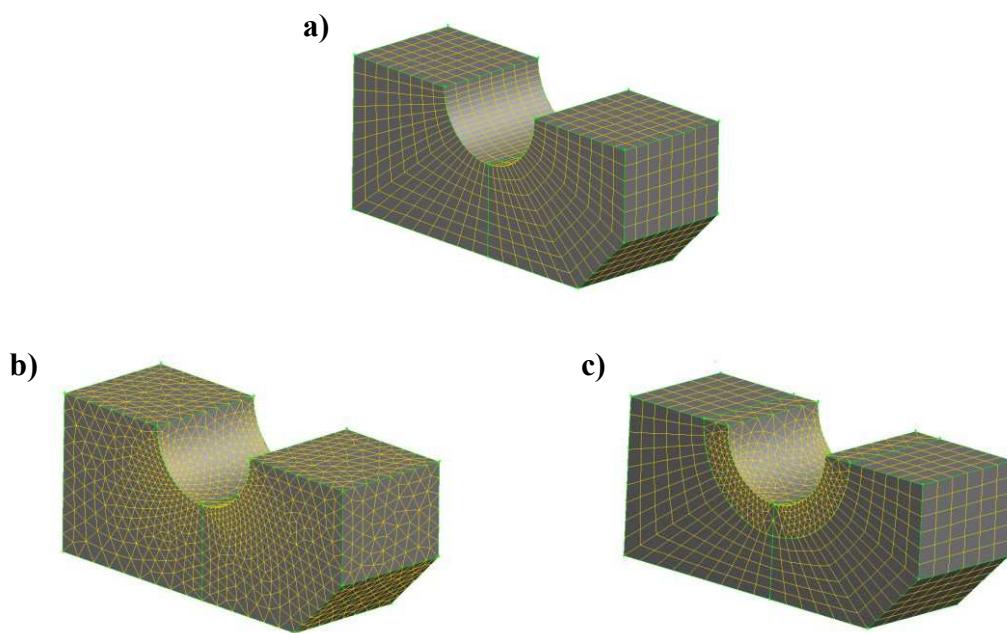


Figura 3.14 – Exemplos de tipos de malhas aplicadas em CFD: **a)** malha regular; **b)** malha irregular; **c)** malha híbrida.

As malhas irregulares são formadas por elementos triangulares em domínios bidimensionais e por tetraedros em espaços tridimensionais (Figura 3.14-b). Isto aumenta a flexibilidade de aplicação para praticamente todo tipo de domínio, sendo possível a sua utilização em geometrias complexas. No entanto, os elementos irregulares aumentam o esforço computacional para resolução numérica do problema (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Mesmo em geometrias complexas, muitas vezes é praticável e desejável subdividir o domínio em arranjos regulares e irregulares, formando uma malha híbrida, que contém elementos triangulares e quadriláteros (2D) ou tetraédricos e hexaédricos (3D) (Figura 3.14-c). Isto viabiliza a discretização de todo o espaço e diminui o esforço do cálculo computacional (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Baseando-se nos conceitos apresentados neste capítulo, desenvolveu-se uma metodologia necessária para se alcançar os objetivos propostos neste trabalho. A metodologia de pesquisa e os resultados obtidos são apresentados a seguir em duas partes: a primeira refere-se à determinação das propriedades físicas da polpa de açaí, enquanto que a segunda está relacionada ao estudo dos tratamentos térmicos aplicados à esta.

PARTE I – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA POLPA DE AÇAÍ

4 MATERIAL E MÉTODOS

Será apresentado neste capítulo o material utilizado no estudo e a metodologia aplicada para caracterização deste material e determinação das suas propriedades físicas.

4.1 Polpa de açaí

A polpa de açaí foi adquirida de um estabelecimento comercial localizado em Uberlândia (MG). O produto estava devidamente congelado e embalado em saco de polietileno, com o peso de 1 kg (Figura 4.1). Segundo informações do fabricante, contidas no rótulo da embalagem, a classificação da polpa de açaí, conforme a legislação brasileira, era do tipo C (popular), ou seja, deveria conter um teor de matéria seca entre 8 e 11%. Além disso, o rótulo informava que o produto continha apenas água e polpa de açaí na sua formulação. O produto era proveniente do município de São Miguel do Guamá (Pa). Uma vez adquiridas, as polpas foram mantidas devidamente embaladas e congeladas a -18°C até a sua utilização.



Figura 4.1 – Polpa de açaí utilizada nos ensaios experimentais.

4.2 Caracterização da polpa

4.2.1 Análises físico-químicas

Primeiramente, procederam-se análises físico-químicas para determinar a composição centesimal da polpa de açaí, dada para os macro-componentes, água, carboidratos digeríveis, proteínas, fibras e cinzas. As análises de cada componente foram feitas em triplicata. Essas medições foram realizadas no Laboratório de Análise Química de Alimentos da Faculdade de Engenharia Química (Curso de Engenharia de Alimentos) da UFU – *Campus* Patos de Minas.

O teor de sólidos foi determinado como fração de matéria seca (%) por secagem da amostra (aproximadamente 5,0 g) em estufa a 105°C (WROLSTAD et al., 2005). A massa seca obtida nesta análise foi utilizada posteriormente para determinação do teor de cinzas, quantificadas pela combustão do material em forno mufla a 600°C (AOAC, 2012) (Método nº 942.05), assim como para as análises de fibras, as quais foram quantificadas por digestão em soluções ácida (H_2SO_4 1,25%) e alcalina (NaOH 1,25%) na temperatura de ebulação (aproximadamente 97°C) (AOAC, 2012) (Método nº 962.09).

As análises de proteínas foram feitas por digestão ácida da amostra e posterior quantificação do nitrogênio volátil, segundo o método de Kjeldahl (AOAC, 2012) (Método nº 2001.11). Quantificou-se a fração de lipídios aplicando-se a metodologia descrita por Bligh e Dyer (1959), que consiste na separação da fração lipídica aplicando-se uma solução de clorofórmio/metanol seguida da extração de hidrofílicos com água destilada. O teor de carboidratos digeríveis foi determinado por cálculo da diferença para complementar o valor final da composição.

4.2.2 Análise granulométrica

Os ensaios experimentais descritos neste subitem foram realizados no Laboratório de Separação de Sólido-Fluido da Faculdade de Engenharia Química da UFU, *Campus* Santa Mônica (Uberlândia-MG).

A distribuição do tamanho das partículas sólidas da polpa de açaí foi determinada pela técnica de difração de raios-laser em um difratômetro (modelo *Mastersizer 2000 – Malvern® Instruments*) utilizando-se o índice de difração de Fraunhoffer.

Previamente à realização das análises, diluiu-se 20 mL de *Calgon®* (Na(PO₃)_n) a 25 g/L em 480 mL de água destilada. Esta solução foi utilizada para calibração do sensor óptico do equipamento, servindo como o “branco” de referência. Posteriormente, adicionou-se a esta solução, aproximadamente 20 mL de polpa de açaí e então, colocou-se a mistura em banho ultrassônico por 30 s com o objetivo de eliminar os aglomerados de partículas. Posteriormente, a difração de raios-laser da amostra foi medida e a distribuição cumulativa do tamanho das partículas foi fornecida pelo equipamento.

Os resultados foram expressos em termos da distribuição de frequência e distribuição cumulativa dos tamanhos das partículas. O modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi utilizado no ajuste aos dados experimentais (Equação 4.1). Calculou-se também o diâmetro médio de Sauter (D_s) das partículas presentes na polpa aplicando-se a Equação 4.2, a qual é utilizada nos casos em que a distribuição é representada pelo modelo RRB com $n > 1$. O diâmetro de Sauter é frequentemente utilizado para caracterização granulométrica de alimentos (AUGUSTO; IBARZ; CRISTIANINI, 2012; LAVELLI et al., 2015; ZHOU et al., 2017).

$$X(d_p) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{63,2}} \right)^n \right] \quad (4.1)$$

$$D_s = \frac{d_{63,2}}{\Gamma \left(1 - \frac{1}{n} \right)} \quad (4.2)$$

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} \exp(-x) x^{p-1} dx \quad (4.3)$$

4.2.3 Análises reológicas

Os experimentos de reologia foram realizados no Laboratório de Filtração em Altas Pressões da Unidade Avançada de Pesquisas em Engenharia Química (UAPEQ) da Faculdade de Engenharia Química da UFU – *Campus Santa Mônica*.

A determinação das propriedades reológicas da polpa de açaí foi realizada utilizando-se o viscosímetro *Brookfield®* modelo LVDV2T (*Low Viscosity Digital Viscometer*) contendo um compartimento cilíndrico específico adaptado para acondicionamento de pequenas amostras (*Brookfield® Small Sample Adapter*), conforme especificações do fabricante. Este compartimento era envolto por uma jaqueta acoplada a um banho termostático para controle da temperatura (Figura 4.2). Os testes foram feitos com auxílio do software *Rheocalc T*, desenvolvido pela *Brookfield®*.



Figura 4.2 – Viscosímetro utilizado nas análises reológicas e seus acessórios (Adaptado de *Brookfield®* – www.brookfieldengineering.com).

Avaliaram-se os efeitos das variáveis taxa de cisalhamento, temperatura e tempo de cisalhamento nas propriedades reológicas da polpa. As análises foram feitas em triplicata para a faixa de temperatura de 10 a 70°C, com intervalos de 10°C. O *spindle* do tipo cone-placa modelo *Brookfield®* SC4-21 foi utilizado nos ensaios com variação das taxas de cisalhamento, enquanto que o *spindle* do tipo cone-placa, modelo *Brookfield®* SC4-34, foi aplicado nos testes realizados à taxa de cisalhamento constante. A utilização de diferentes *spindles* se fez necessária devido às limitações da faixa de leitura do equipamento.

Anteriormente às análises, a polpa contida na embalagem do fabricante (1 kg) foi descongelada a 5°C, fracionada em porções de 12 mL e acondicionada em pequenos sacos

de polietileno. Durante o fracionamento, a polpa de açaí foi frequente e suavemente homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro. Uma vez fracionadas, as amostras foram novamente congeladas e mantidas a -18°C até que fossem utilizadas. Este procedimento fez-se necessário pelo fato da polpa de açaí ser altamente perecível, mesmo sob condições de refrigeração. Portanto, o congelamento das porções fracionadas permitiu que as análises reológicas fossem feitas com a polpa tendo sido descongelada momentos antes do ensaio. Como a massa de polpa contida na embalagem do fabricante era muito maior que o necessário para o teste, seria inviável fazer as análises com apenas um único descongelamento.

As amostras fracionadas foram descongeladas a temperatura ambiente momentos antes da análise (aproximadamente 30 minutos a 25°C). Posteriormente, a polpa descongelada foi colocada em um béquer de 50 mL e cuidadosamente homogeneizada com o auxílio de uma espátula. Em seguida, adicionou-se a polpa ao compartimento do viscosímetro (adaptador para pequenas amostras) respeitando-se o volume indicado para cada tipo de *spindle*. Cada amostra foi utilizada em um único ensaio.

As medidas reológicas podem ser afetadas por cisalhamentos aplicados na amostra antes que esta seja colocada dentro do compartimento do viscosímetro (MEWIS; WAGNER, 2009). Portanto, com o objetivo de padronizar todas as amostras de açaí, aplicou-se um pré-cisalhamento a 40 s^{-1} por 30 segundos seguido de um tempo de descanso de 3 minutos antes que os dados do escoamento do fluido fossem coletados. Este procedimento foi suficiente para eliminar os efeitos de cisalhamentos prévios, aplicados antes do carregamento da amostra no viscosímetro. Em seguida, os ensaios prosseguiram conforme descrito nos 4.2.3.1e 4.2.3.2.

4.2.3.1 Efeito da taxa de cisalhamento

Uma vez eliminados os efeitos de cisalhamentos anteriores ao acondicionamento da amostra no compartimento do viscosímetro, o fluido foi mantido a uma taxa de cisalhamento de $1,5\text{ s}^{-1}$ por 20 s, e então, o primeiro dado de tensão de cisalhamento e viscosidade aparente foi coletado. Logo após, aumentou-se a taxa de cisalhamento em $0,5\text{ s}^{-1}$ a cada 5 s até atingir-se 5 s^{-1} e posteriormente, o incremento aumentou para $1,0\text{ s}^{-1}$ a

cada 5 s até que se alcançasse 40 s^{-1} . Esta etapa de variação crescente da taxa de cisalhamento foi identificada como “UP”. Uma vez concluída esta etapa, a taxa de cisalhamento decresceu de 40 s^{-1} até $1,5 \text{ s}^{-1}$ seguindo o mesmo percurso UP, porém, obviamente, em caminho inverso. Este passo de diminuição da taxa de cisalhamento foi identificado como “DOWN”. Cada etapa UP seguida pela posterior etapa DOWN representa um ciclo de cisalhamento. Ao todo, quatro ciclos de cisalhamento foram feitos em cada amostra e as curvas foram identificadas, respectivamente, como 1-UP, 1-DOWN, 2-UP, 2-DOWN, 3-UP, 3-DOWN, 4-UP, 4-DOWN. O protocolo destas análises está apresentado na Figura 4.3. Um quinto ciclo UP e DOWN foi feito a 10, 40 e 70°C , porém, não houve diferenças consideráveis entre este ciclo e o quarto ciclo (dados não apresentados). Portanto, quatro ciclos foram suficientes para considerar um comportamento reológico estacionário em todos os ensaios experimentais.

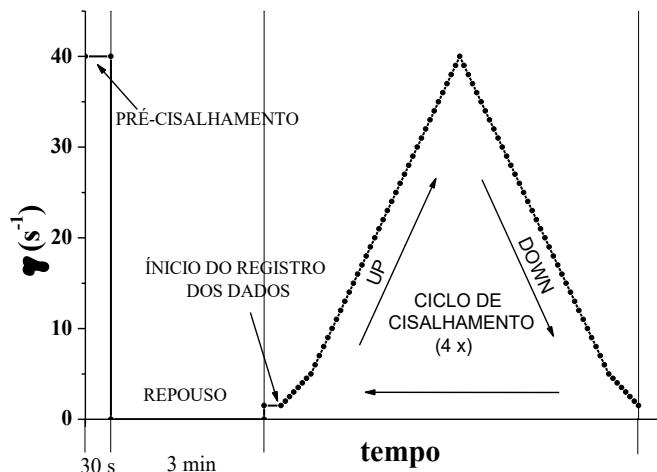


Figura 4.3 – Protocolo dos ensaios de estudo do efeito da taxa de cisalhamento no comportamento reológico da polpa de açaí.

Os *loops* de aumento e diminuição das taxas de cisalhamento são amplamente utilizados com o objetivo de verificar a ocorrência de tixotropia em fluidos (TONON et al., 2009; SHARMA et al., 2014; SIKORA et al., 2017). Em ensaios deste tipo, ao plotar-se os dados de tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento, fluidos tixotrópicos apresentam histereses entre as curvas UP e DOWN. O nível de tixotropia pode ser quantificado pela área da histerese (MEWIS; WAGNER, 2009).

Os modelos reológicos de Herschel-Bulkley (Equação 4.4) e Ostwald-de-Waele, conhecido também como Lei de Potência ou *Power-Law* (Equação 4.5), foram ajustados aos resultados experimentais da tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento (σ em função de γ) em cada uma das curvas de escoamento, para toda a faixa estudada (1,5 a 40 s^{-1}). Os ajustes foram feitos por regressão não-linear pelo método de Levenberg-Marquadt, utilizando-se o software *Statistica® 7.0*. Os parâmetros σ_0 , K , e n foram estimados considerando um critério de convergência de 10^{-6} . Consideraram-se estatisticamente significativos apenas os parâmetros que apresentaram nível de significância (*p*-valor) menores ou iguais a 5%.

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma^n \quad (4.4)$$

$$\sigma = K\gamma^n \quad (4.5)$$

As histereses entre as curvas UP e DOWN foram calculadas para cada ciclo de ida e volta. A área da histerese entre a primeira curva de ida e a última curva de volta (1-UP e 4-DOWN) também foi determinada. As áreas foram quantificadas por integração numérica aplicando-se a regra dos trapézios.

4.2.3.2 Efeito do tempo de cisalhamento

A reologia de fluidos não-newtonianos pode ser afetada não apenas pelas taxas de cisalhamento aplicadas, mas também pelo tempo de cisalhamento ao qual o fluido é submetido. Quando o tempo de cisalhamento afeta as propriedades de escoamento de um fluido, diz-se que este apresenta um comportamento tixotrópico ou anti-tixotrópico. No primeiro caso, a viscosidade aparente do fluido diminui com o tempo de aplicação das forças cisalhantes, ainda que mantida uma taxa de cisalhamento constante, enquanto que no segundo caso o contrário acontece, e então, a viscosidade aparente do fluido aumenta com o tempo de aplicações das forças de cisalhamento.

Embora a tixotropia e anti-tixotropia possa ser identificada e quantificada nos ensaios com aplicação de ciclos de cisalhamento com aumento e diminuição da taxa de deformação como os descritos na seção 4.2.3.1, é interessante analisar o comportamento reológico ao longo do tempo quando o fluido é submetido a uma taxa de cisalhamento

constante. Esta análise é geralmente aplicada a fluidos tixotrópicos ou anti-tixotrópicos com o objetivo de obter-se uma correlação simples entre a tensão de cisalhamento ou viscosidade aparente em função do tempo de cisalhamento.

Com o objetivo de avaliar o efeito do tempo de cisalhamento sobre a reologia do açaí, realizaram-se medidas da viscosidade do fluido mantendo-se a taxa de deformação a 20 s^{-1} por 30 min, seguida de um repouso por 30 min e posterior cisalhamento novamente a 20 s^{-1} por mais 10 min (Figura 4.4).

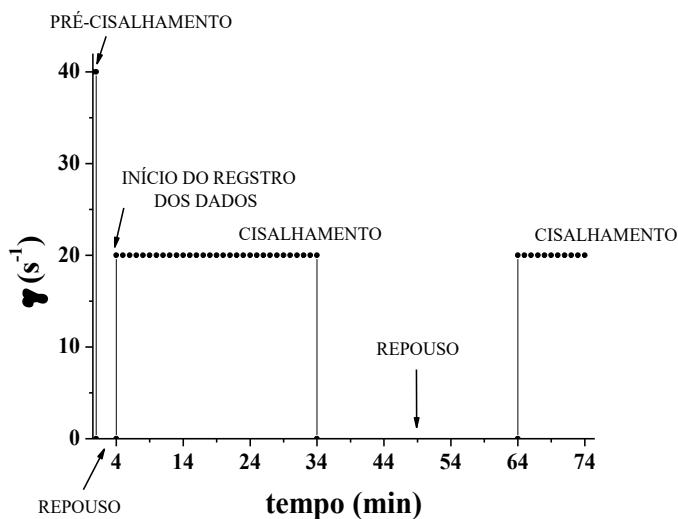


Figura 4.4 – Protocolo dos ensaios de estudo do efeito do tempo de cisalhamento no comportamento reológico da polpa de açaí.

Os modelos de Weltman (Equação 4.6) e Hahn (Equação 4.7), os quais têm sido utilizados na representação do comportamento tixotrópico de fluidos alimentícios (BHATTACHARYA, 1999; AUGUSTO; IBARZ; CRISTIANINI, 2012), foram utilizados nos ajustes aos dados experimentais obtidos para os primeiros 10 min de cisalhamento. O valor da tensão de cisalhamento de equilíbrio (σ_e) presente na Equação 4.7 foi determinado pela média dos últimos 5 valores de σ obtidos na primeira etapa do cisalhamento.

$$\sigma = A_1 - B_1 \ln(t) \quad (4.6)$$

$$\ln(\sigma - \sigma_e) = A_2 - B_2 t \quad (4.7)$$

4.2.4 Propriedades termofísicas

Os testes para determinação das propriedades físicas da polpa de açaí foram realizados nos laboratórios didáticos da Faculdade de Engenharia Química da UFU – *Campus Santa Mônica*, com exceção dos ensaios de medida do calor específico, os quais foram feitos no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UFU – *Campus Santa Mônica*.

As propriedades densidade (ρ), coeficiente de expansão térmico-volumétrico (β), calor específico (c_p), condutividade térmica (k_T) e difusividade térmica (α) foram quantificadas para quatro diferentes concentrações de sólidos (S): 9, 12, 15 e 18%. As metodologias e os resultados descritos nesta tese para determinação destas propriedades também podem ser encontradas em Costa, Silva e Vieira (2018a).

Previamente a estas análises, 1 kg de polpa de açaí foi descongelado a 4°C por aproximadamente 12 h. Em seguida, a polpa foi concentrada em um evaporador rotativo (Modelo *IKA RV-10*) a 65°C, 0,5 atm e 45 rpm até que se atingisse uma concentração de sólidos de aproximadamente 18,5% (matéria seca). Posteriormente, quantificou-se a fração de sólidos (conforme descrito no item 4.2.1) e então, diluíram-se as amostras com a adição de água destilada até obter-se as concentrações desejadas. Por fim, as polpas foram novamente congeladas e mantidas a -18°C até posterior análise.

Os dados experimentais de ρ , c_p e k_T foram comparados com os modelos preditivos de Choi e Okos (1986) (Tabela 4.1), estabelecidos a partir da determinação da composição centesimal da polpa de açaí.

As propriedades físicas foram correlacionadas em função do teor de matéria seca e da temperatura aplicando-se regressões múltiplas aos dados experimentais, conforme a Equação 4.8, em que as variáveis X_1 e X_2 , representam os valores codificados de S e T , normalizados entre -1 e +1 (Equações 4.9 e 4.10). Tais regressões foram feitas no *software Statistica® v.7.0* e consideraram-se significativos apenas os parâmetros com nível de significância (p -valor) menor ou igual a 5%.

Tabela 4.1 – Modelo preditivo de Choi e Okos para estimativa das propriedades físicas k_T , ρ e c_p como função da composição centesimal do alimento.

Propriedade física	Modelo preditivo	
Proteínas	$k_T = 0,17881 + 1,1958 \cdot 10^{-3}(T) - 2,7178 \cdot 10^{-6}(T)^2$	
Lipídios*	$k_T = 0,18071 + 2,7604 \cdot 10^{-4}(T) - 1,7749 \cdot 10^{-7}(T)^2$	
$k_T = \sum_{i=1}^n k_{Ti} X_i^v$	$k_T = 0,20141 + 1,3874 \cdot 10^{-3}(T) - 4,3312 \cdot 10^{-6}(T)^2$	
[W/(m·K)]	Fibras	$k_T = 0,18331 + 1,2497 \cdot 10^{-3}(T) - 3,1683 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Cinzas	$k_T = 0,32962 + 1,4011 \cdot 10^{-3}(T) - 2,9069 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Água	$k_T = 0,57109 + 1,7625 \cdot 10^{-3}(T) - 6,7036 \cdot 10^{-6}(T)^2$
$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i^m}{\rho_i}}$ [kg/m ³]	Proteínas	$\rho = 1329,9 - 0,51840(T)$
	Lipídios	$\rho = 925,59 - 0,41757(T)$
	Carboidratos digeríveis	$\rho = 1599,1 - 0,31046(T)$
	Fibras	$\rho = 1311,5 - 0,36589(T)$
	Cinzas	$\rho = 2423,8 - 0,28063(T)$
	Água	$\rho = 997,18 + 3,1439 \cdot 10^{-3}(T) - 3,7574 \cdot 10^{-3}(T)^2$
$c_p = \sum_{i=1}^n c_{pi} X_i^m$ [kJ/(kg·K)]	Proteínas	$c_p = 2,0082 + 1,2089 \cdot 10^{-3}(T) - 1,3129 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Lipídios	$c_p = 1,9842 + 1,4733 \cdot 10^{-3}(T) - 4,8008 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Carboidratos digeríveis	$c_p = 1,5488 + 1,9625 \cdot 10^{-3}(T) - 5,5399 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Fibras	$c_p = 1,8459 + 1,8306 \cdot 10^{-3}(T) - 4,6509 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Cinzas	$c_p = 1,0926 + 1,8896 \cdot 10^{-3}(T) - 3,6817 \cdot 10^{-6}(T)^2$
	Água	$c_p = 4,1762 - 9,0864 \cdot 10^{-5}(T) + 5,4731 \cdot 10^{-6}(T)^2$

Temperatura (T) é dada em °C. *Coeficiente do termo de primeira ordem corrigido conforme discutido por Phinney, Frelka e Heldman (2017).

$$\phi(X_1, X_2) = a + bX_1 + cX_2 + dX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2 \quad (4.8)$$

$$X_1 = \frac{S - \left(\frac{S_{(+1)} + S_{(-1)}}{2} \right)}{\frac{S_{(+1)} - S_{(-1)}}{2}} \quad (4.9)$$

$$X_2 = \frac{T - \left(\frac{T_{(+1)} + T_{(-1)}}{2} \right)}{\frac{T_{(+1)} - T_{(-1)}}{2}} \quad (4.10)$$

Em que: ϕ : Propriedade física (ρ , c_p ou k_T); X_1 : Variável concentração de sólidos codificada e normalizada; X_2 : Variável temperatura codificada e normalizada; S : Valor real da concentração de sólidos (%); $S_{(-1)}$: Menor valor real da concentração de sólidos (%); $S_{(+1)}$: Maior valor real da concentração de sólidos (%); T : Temperatura (°C); $T_{(-1)}$: Menor valor real da temperatura (°C); $T_{(+1)}$: Maior valor real da temperatura (°C).

Para ρ e c_p , as regressões foram aplicadas utilizando-se os mesmos valores codificados tanto para S (quatro níveis) quanto para T (11 níveis) (Tabela 4.2). Nestes casos, para cada S (ou X_1), utilizaram-se os mesmos valores de T (ou X_2). A metodologia utilizada na determinação de k_T impossibilitou um controle preciso da temperatura. Portanto, neste caso diferentes valores de temperatura foram obtidos para as diferentes concentrações de sólidos. Apresenta-se, portanto, na Tabela 4.3, os valores de S e T para cada ensaio de determinação de k_T .

Tabela 4.2 – Valores reais e codificados das variáveis concentração de sólidos e temperatura utilizados nos ensaios de determinação de ρ e c_p da polpa de açaí.

Concentração de sólidos		Temperatura	
S (%)	X_1	T (°C)	X_2
9	-1,00	30	-1,00
12	-0,333	35	-0,800
15	0,333	40	-0,600
18	1,00	45	-0,400
		50	-0,200
		55	0
		60	0,200
		65	0,400
		70	0,600
		75	0,800
		80	1,00

Tabela 4.3 – Valores reais e codificados das variáveis concentração de sólidos e temperatura em cada ensaio de determinação de k_T da polpa de açaí.

Concentração de sólidos		Temperatura	
S (%)	X_1	T (°C)	X_2
9	-1,00	38,3	-0,900
9	-1,00	47,9	-0,300
9	-1,00	57,1	0,200
9	-1,00	64,8	0,600
9	-1,00	72,4	1,00
12	-0,333	36,0	-1,00
12	-0,333	45,1	-0,500
12	-0,333	54,6	0
12	-0,333	61,8	0,400
12	-0,333	69,1	0,800

(continua)

Tabela 4.3 – Valores reais e codificados das variáveis concentração de sólidos e temperatura em cada ensaio de determinação de k_T da polpa de açaí.

Concentração de sólidos		Temperatura	
S (%)	X_1	T (°C)	X_2
15	0,333	38,6	-0,900
15	0,333	48,1	-0,300
15	0,333	57,0	0,200
15	0,333	64,3	0,600
15	0,333	71,3	0,900
18	1,00	36,1	-1,00
18	1,00	45,4	-0,500
18	1,00	54,1	0
18	1,00	62,5	0,500
18	1,00	69,0	0,800

(conclusão)

4.2.4.1 Densidade e coeficiente de expansão térmico-volumétrico

Determinou-se a massa específica da polpa de açaí (ρ) na faixa de temperatura de 30 a 80°C, com intervalos de 5°C, utilizando-se picnômetros de 50 mL, previamente calibrados com água destilada em cada temperatura. Um banho termostático foi utilizado para manter as amostras em temperatura controlada.

A partir da equação de regressão $\rho(X_1, X_2)$ obtida e utilizando-se das Equações 4.9 e 4.10 de codificação, obteve-se a correlação $\rho(S, T)$. Aplicando-se a Equação 4.11, que define o coeficiente de expansão térmico-volumétrico (β), obteve-se a correlação desta variável em função de S e T .

$$\beta(S, T) = \rho(S, T) \frac{\partial(\rho(S, T))}{\partial T} \quad (4.11)$$

4.2.4.2 Calor específico

Quantificou-se o calor específico das amostras de açaí por Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC – Differential Scanning Calorimetry*) utilizando o equipamento DSC Q20 (*TA Instruments®*) nas seguintes condições operacionais: taxa de aquecimento – $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; vazão de gás – nitrogênio a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; massa da amostra – aproximadamente 20 mg.

Uma amostra de safira foi utilizada como padrão e o calor específico da polpa foi calculado conforme a Equação 4.12 para a faixa de temperatura de 30 a 80°C , com intervalos de 5°C .

$$c_{p,am} = \frac{(q_{am} - q_0)}{m_{am}} \cdot \frac{m_{saf}}{(q_{saf} - q_0)} \cdot c_{p,saf} \quad (4.12)$$

Em que: $c_{p,am}$: calor específico da amostra de açaí ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$); $c_{p,saf}$: calor específico da safira ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$); q_{am} : taxa de calor absorvido no compartimento contendo a amostra de açaí (W); q_{saf} : taxa de calor absorvido no compartimento contendo a safira (W); q_0 : taxa de calor absorvido no compartimento vazio (W); m_{am} : massa da amostra de açaí (kg); m_{saf} : massa da amostra de safira (kg).

4.2.4.3 Conduvidade térmica

Quantificou-se a conduvidade térmica da polpa de açaí aplicando-se a técnica de transferência de calor em uma célula de cilindros concêntricos em estado estacionário, conforme descrito por Bellet, Sengelin e Thirriot (1975). Neste método, o ânulo entre dois cilindros coaxiais é preenchido por um fluido, cuja conduvidade térmica é calculada pela diferença de temperatura entre duas camadas radiais do fluido (Equação 4.13). O gradiente térmico ocorre devido a uma fonte de energia localizada no interior do cilindro interno.

$$k_T = \frac{q}{L} \frac{\ln(D_o/D_i)}{2\pi\Delta T_f} \quad (4.13)$$

Em que: k_T : conduvidade térmica ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$); q : taxa de dissipação de calor (W); L : comprimento da célula (m); D_o : diâmetro externo da camada de fluido (m); D_i : diâmetro interno da camada de fluido (m).

Em um fluido, os gradientes de temperatura criam forças de empuxo que promovem a sua movimentação e neste caso, a transferência de energia ocorre não apenas por condução, mas também por convecção. Portanto, para que a condutividade térmica de um líquido ou gás seja medida de forma precisa, é necessário impedir a formação das correntes convectivas. Isto faz com que a determinação da condutividade de fluidos seja particularmente difícil de ser realizada com uma precisão adequada.

A aplicação de células de cilindros concêntricos permite uma medida precisa de k_T somente se o espaço anular preenchido pelo fluido for suficientemente pequeno, de tal forma que minimize satisfatoriamente a formação das correntes de convecção. Neste caso, o tamanho do anulo necessário para que isto ocorra depende de muitas variáveis, como a própria condutividade térmica do fluido, viscosidade, densidade, calor específico, coeficiente de expansão térmica e gradiente de temperatura. Baseando-se nisto, anteriormente à determinação da condutividade da polpa de açaí, realizou-se uma avaliação das condições necessárias para que a metodologia utilizada garantisse a precisão de medida requerida. Esta análise está detalhada no trabalho publicado por Costa, Silva e Vieira (2018b).

A célula utilizada foi confeccionada tomando-se dois cilindros de alumínio de 180 mm de comprimento e 5 mm de espessura de parede, com diâmetros internos de 9,0 e 28,1 mm, respectivamente, para os cilindros interno e externo. Um resistor de níquel-cromo de 69,6 Ω foi inserido no interior do cilindro interno e foi eletricamente isolado com gesso. As laterais da célula cilíndrica foram fechadas com tampas de nylon 6.6, de baixa condutividade térmica ($k_T = 0,23 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) (Figura 4.5).

O resistor elétrico foi conectado a uma fonte de corrente alternada com regulagem de voltagem (transformador do tipo Variac). A tensão da corrente elétrica foi quantificada por um multímetro com 0,1 V de resolução. Uma vez conhecido o valor da resistência ôhmica, pôde-se variar e quantificar a energia dissipada para a célula pela variação e quantificação da voltagem fornecida pelo transformador. Dois termopares tipo T foram inseridos, cada um, axialmente, no meio da parede dos cilindros interno e externo, em direções opostas, a uma profundidade de 60 mm a partir da borda de encaixe da tampa. Um pequeno tubo foi inserido através da tampa até a camada de fluido com o objetivo de permitir o alívio da pressão interna devido à expansão térmica da polpa.

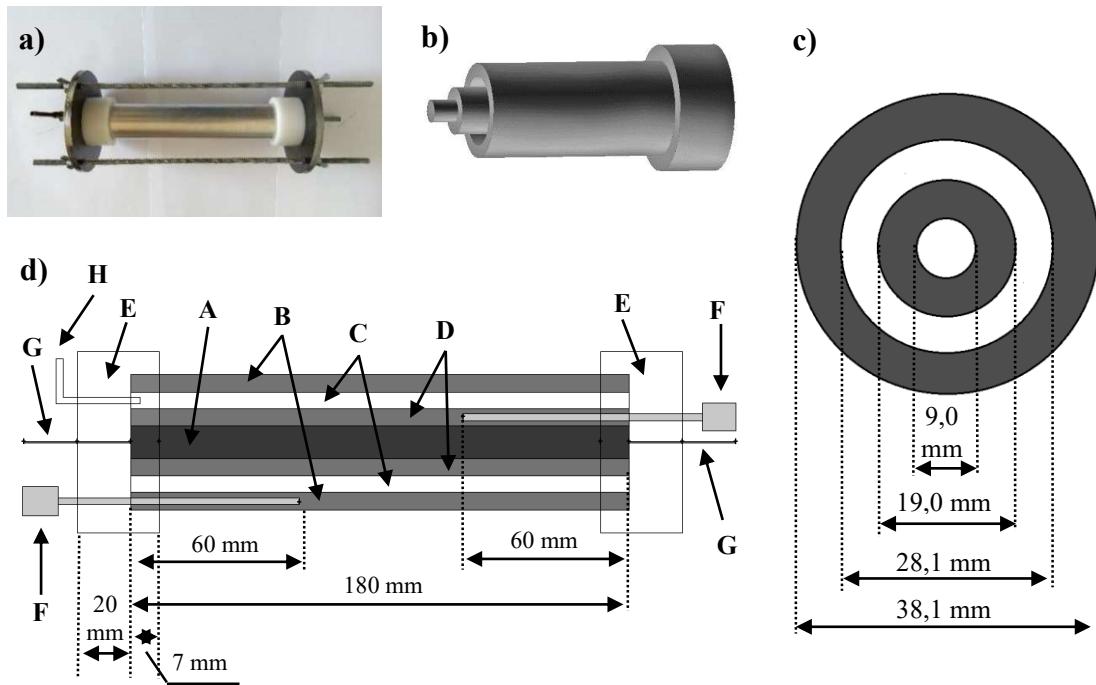


Figura 4.5 – a) célula experimental de medida da condutividade térmica; b) esquema com representação das camadas da célula cilíndrica; c) corte transversal; d) corte longitudinal – A: resistor ôhmico eletricamente isolado; B: cilindro externo; C: espaço anular preenchido pela polpa de açaí; D: cilindro interno; E: tampa de nylon 6.6; F: termopar; G: fio de níquel-cromo; H: tubo para alívio da pressão interna.

Uma corrente de ar foi disponibilizada por um soprador conectado a uma tubulação de aproximadamente 3 metros de comprimento. A célula foi colocada a uma distância de aproximadamente 50 cm do bocal de saída da tubulação e posicionada transversalmente ao sentido da corrente de ar, cuja velocidade e temperatura, medidas por um anemômetro de fio quente, foram mantidas em 15 ± 2 m/s e $30 \pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 4.6). Nestas condições, o escoamento de ar fornece um coeficiente convectivo de transferência de calor à superfície externa da célula de aproximadamente $80 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018b).

Partindo-se do princípio que as fronteiras normais aos vetores axiais da célula cilíndrica foram bem isoladas e que suas áreas são muito menores que a área da superfície externa normal ao vetor radial, e ainda, assumindo-se que a energia é uniformemente dissipada pelo resistor, presumiu-se que a transferência de calor ao longo da célula ocorreu exclusivamente no sentido radial. Levando-se em conta estas considerações e baseando-se que a condutividade térmica da polpa de açaí deve ser relativamente próxima à

condutividade térmica da água ($k_T \approx 0,6 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) e muito menor que a condutividade térmica do alumínio ($k_T \approx 200 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), é possível concluir pela Equação 4.14, que as resistências térmicas (R_T) das paredes dos cilindros de alumínio são muito menores que a resistência térmica da camada de açaí: $R_{Taçai} \approx 0,5 \text{ K/W}$; $R_{Ti} \approx 0,003 \text{ K/W}$ e $R_{To} \approx 0,001 \text{ K/W}$.

$$R_T = \frac{\ln(D_o / D_i)}{2\pi k_T L} \quad (4.14)$$

Esta presunção indica que cerca de 99% da resistência à transferência de calor no sentido radial ao longo da célula é devida à camada de açaí. Se isto de fato acontece, significativos gradientes de temperatura são observados na direção radial para a camada de fluido, enquanto que as paredes de alumínio mantêm-se praticamente isotérmicas. Sendo assim, as temperaturas registradas pelos termopares, inseridos no meio das paredes cilíndricas podem ser assumidas como sendo as temperaturas das camadas mais interna e externa de fluido, que fazem a interface fluido/sólido com as paredes interna e externa, respectivamente (T_{fi} e T_{fo} , respectivamente).

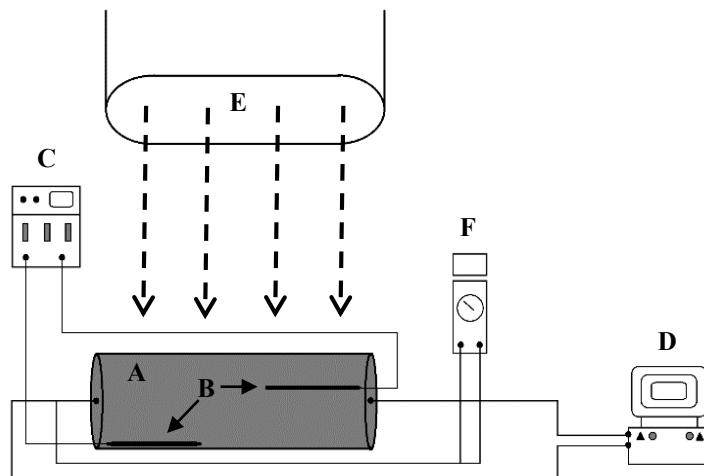


Figura 4.6 – Esquema para determinação da condutividade térmica da polpa de açaí – **A**: célula de cilindros concêntricos; **B**: termopares; **C**: registrador de temperatura; **D**: fonte de corrente alternada; **E**: soprador; **F**: multímetro.

4.2.4.4 Difusividade térmica

Utilizando-se as equações $\rho(S, T)$, $c_p(S, T)$ e $k_T(S, T)$ oriundas das regressões múltiplas, calculou-se a difusividade térmica (α) para cada concentração de sólidos (9, 12, 15 e 18%) aplicando-se a Equação 4.15.

$$\alpha = \frac{k_T}{\rho c_p} \quad (4.15)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do estudo de caracterização da polpa de açaí e determinação de suas propriedades físicas.

5.1 Composição centesimal da polpa de açaí

A composição centesimal da polpa é apresentada na Tabela 5.1, juntamente com valores apresentados para outras polpas de açaí, quantificados por Tonon *et al.* (2009) e Carvalho *et al.* (2017).

Tabela 5.1 – Composições de diferentes polpas de açaí comerciais.

Composto	%			
	Presente trabalho*	Tonon <i>et al.</i> (2009)	Carvalho <i>et al.</i> (2017)***	
		Polpa A	Polpa B	Polpa C
Água (b.u.)	88,34 ± 0,13	86,01	---	---
Proteínas (b.s.)	9,47 ± 0,23	10,69	8,16	8,16
Lipídios (b.s.)	47,59 ± 0,10	48,24	53,14	50,17
Fibras (b.s.)	19,80 ± 0,34	31,67	7,24	9,38
Carboidratos (b.s.)	18,73 ± 0,29**	3,55	26,70**	27,28**
Cinzas (b.s.)	4,41 ± 0,01	3,04	4,76	5,01
				4,36

(b.u.)-base úmida; (b.s.)-base seca. *Resultados representam o valor médio das triplicatas com seus respectivos desvios-padrão.

Calculado por subtração de todos os demais componentes com o objetivo de complementar a matéria seca total. *Amostras liofilizadas.

Observa-se que quase metade da matéria seca (47,59%) é composta por lipídios, o que justifica o fato do açaí ser considerado um alimento de elevado valor energético. O teor em proteínas, lipídios e cinzas encontrados neste presente trabalho estão razoavelmente próximos aos valores reportados por Tonon *et al.* (2009) e Carvalho *et al.* (2017), no entanto, a concentração de carboidratos é divergente. Isto pode estar relacionado a diversos fatores como nível de maturação do fruto, condições de plantio, clima, época da colheita e condições de processamento.

5.2 Análise granulométrica

Uma distribuição cumulativa do tamanho de partículas (DTP) típica do material em estudo é apresentada na Figura 5.1. Os diâmetros dos sólidos ficaram aproximadamente na faixa entre 5 e 250 μm . O modelo RRB ajustou-se bem aos dados experimentais de distribuição granulométrica ($R^2 = 0,998$), com os parâmetros $d_{63,2} = 67,16 \mu\text{m}$ e $n = 1,37$. O primeiro indica que 63,2% do total de partículas sólidas têm um diâmetro equivalente menor ou igual a 67,16 μm . O diâmetro médio de Sauter (D_s) foi estimado em 19,93 μm .

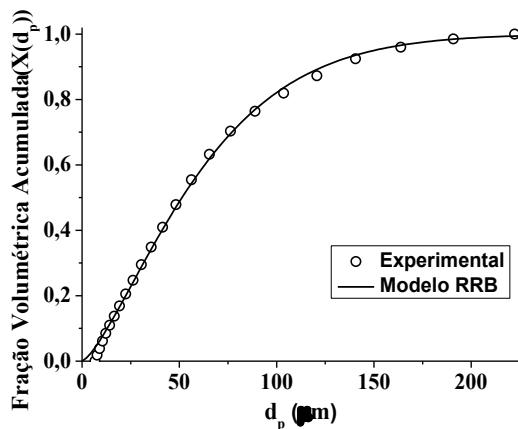


Figura 5.1 – Distribuição cumulativa do tamanho de partículas da polpa de açaí.

Nenhum outro trabalho relacionado à granulometria da polpa de açaí fora encontrado na literatura e, portanto, os resultados apresentados podem contribuir com estudos futuros inerentes à caracterização granulométrica e reológica do açaí.

É importante notar que diversos fatores afetam a granulometria dos sólidos, incluindo o modo como a polpa de açaí é extraída, o que tem um efeito direto sobre o tamanho das partículas. As características granulométricas também dependem da composição do material, que no caso do açaí, pode ser afetada pelas condições de plantio e nível de maturação dos frutos.

As partículas presentes na polpa apresentaram menores tamanhos e menor amplitude de distribuição granulométrica em comparação com a polpa de jaboticaba (SATO; CUNHA, 2009) e sucos cítrico (BETORET et al., 2009), de tomate (AUGUSTO; IBARZ; CRISTIANINI, 2012) e manga (ZHOU et al., 2017). O valor estimado para o diâmetro médio de Sauter ficou próximo ao encontrado para suco de manga

($D_s = 17,55 \mu\text{m}$) (ZHOU et al., 2017) e cerca de dez vezes menor do que o determinado para suco de tomate ($D_s \approx 180 \mu\text{m}$) (AUGUSTO; IBARZ; CRISTIANINI, 2012).

Em um fluido contendo material particulado, os sólidos suspensos interagem entre si e com a fase contínua. A intensidade destas interações depende de diversos fatores, incluindo concentração, tamanho e forma destas partículas. Estas características afetam intensivamente as propriedades de escoamento do fluido e portanto, a análise granulométrica é geralmente apresentada em estudos reológicos de materiais desta natureza (SATO; CUNHA, 2009; AUGUSTO; IBARZ; CRISTIANINI, 2012; LAVELLI et al., 2015; ZHOU et al., 2017).

Sato e Cunha (2009) estudaram o efeito da DTP nas propriedades reológicas da polpa de jaboticaba. Nesse estudo, as características de escoamento da polpa *in natura* foram comparadas com polpas reconstituídas contendo a mesma fração de sólidos da primeira, porém com diferentes distribuições granulométricas. Os autores verificaram que a distribuição do tamanho de partículas afetou significativamente as características reológicas da polpa, tais como viscosidade aparente, tixotropia e pseudoplasticidade. Os resultados do estudo apontaram um aumento linear da viscosidade aparente em função do tamanho das partículas para a faixa de 64 a 550 μm . Porém, para partículas maiores que 550 μm , forças cisalhantes promoveram uma instabilidade da estrutura interna do fluido, levando à sedimentação dos sólidos, o que causou uma diminuição expressiva da tensão inicial de escoamento (σ_0) e do índice de consistência (n). A comparação do comportamento reológico entre a polpa *in natura* e polpas reconstituídas contendo diâmetros médios semelhantes à primeira indicaram que uma maior amplitude da DTP da polpa *in natura* levou a menores viscosidades e maior estabilidade da estrutura do fluido, o que indica que não apenas o tamanho das partículas afeta a reologia, mas principalmente a distribuição do tamanho destas.

Augusto, Ibarz e Cristianini (2012) avaliaram o efeito de altas pressões aplicadas para homogeneização de suco de tomate sobre as propriedades reológicas deste, uma vez que este tipo de tratamento altera a DTP. A viscosidade aparente do suco aumentou com a diminuição do tamanho das partículas. Este mesmo efeito foi observado por Zhou *et al.* (2017) em polpa de manga. Segundo estes autores, partículas menores, por terem maior área superficial específica, promovem maiores interações com toda a rede estrutural que compõe o fluido. Portanto, alimentos fluidos tendem a serem mais viscosos se o tamanho

das partículas dispersas for menor. No entanto, existem muitos outros fatores que afetam as propriedades de escoamento de um alimento, tais como composição, concentração e formato dos sólidos presentes (LEVERRIER et al., 2016).

5.3 Reologia

Apresentam-se na Figura 5.2 e na Figura 5.3, respectivamente, os resultados da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de deformação.

Considerando os ajustes dos dados experimentais aos modelos reológicos, verificou-se que os níveis de significância (*p*-valor) calculados para os parâmetros de Herschel-Bulkley ficaram acima de 5% em muitas das curvas de σ em função de γ e, além disso, em muitos dos ajustes, o valor estimado para a tensão inicial de escoamento (σ_0) foi negativo, sendo portanto, sem significado físico (dados não apresentados).

No caso do ajuste usando o modelo de Ostwald-de-Waele, os valores de *p* ficaram abaixo de 1% em todas as curvas, porém o modelo se ajustou melhor às curvas DOWN ($R^2 \geq 0,97$) em comparação com as curvas UP ($R^2 \geq 0,93$, exceto a primeira curva) (Tabela 5.2). Este resultado indica que, embora a polpa de açaí tenha apresentado um comportamento pseudoplástico ($n < 1$), observam-se desvios deste comportamento nas curvas UP, principalmente em baixas temperaturas. Estes desvios podem ser observados pelas mudanças abruptas das inclinações das curvas de tensão cisalhante (Figura 5.2) e pelos picos de viscosidade aparente presentes na Figura 5.3.

Enquanto as curvas DOWN demonstram um perfil suave de σ em função de γ , os perfis UP apresentam um crescimento da inclinação das curvas de tensão para taxas de cisalhamento até aproximadamente 10 s^{-1} para temperaturas de 10 a 30°C e até aproximadamente 20 s^{-1} para temperaturas entre 40 e 70°C . Este desvio do comportamento pode estar associado com a quebra da estrutura inicial do fluido nestas faixas de cisalhamento, o que resulta em um aumento das tensões cisalhantes (*stress overshoot*). À medida que as forças de cisalhamento prosseguem, as fibras e outros sólidos dispersos são alinhados na mesma direção do cisalhamento, o que reduz a resistência ao escoamento, resultando no decaimento da inclinação da curva (MEWIS; WAGNER, 2009).

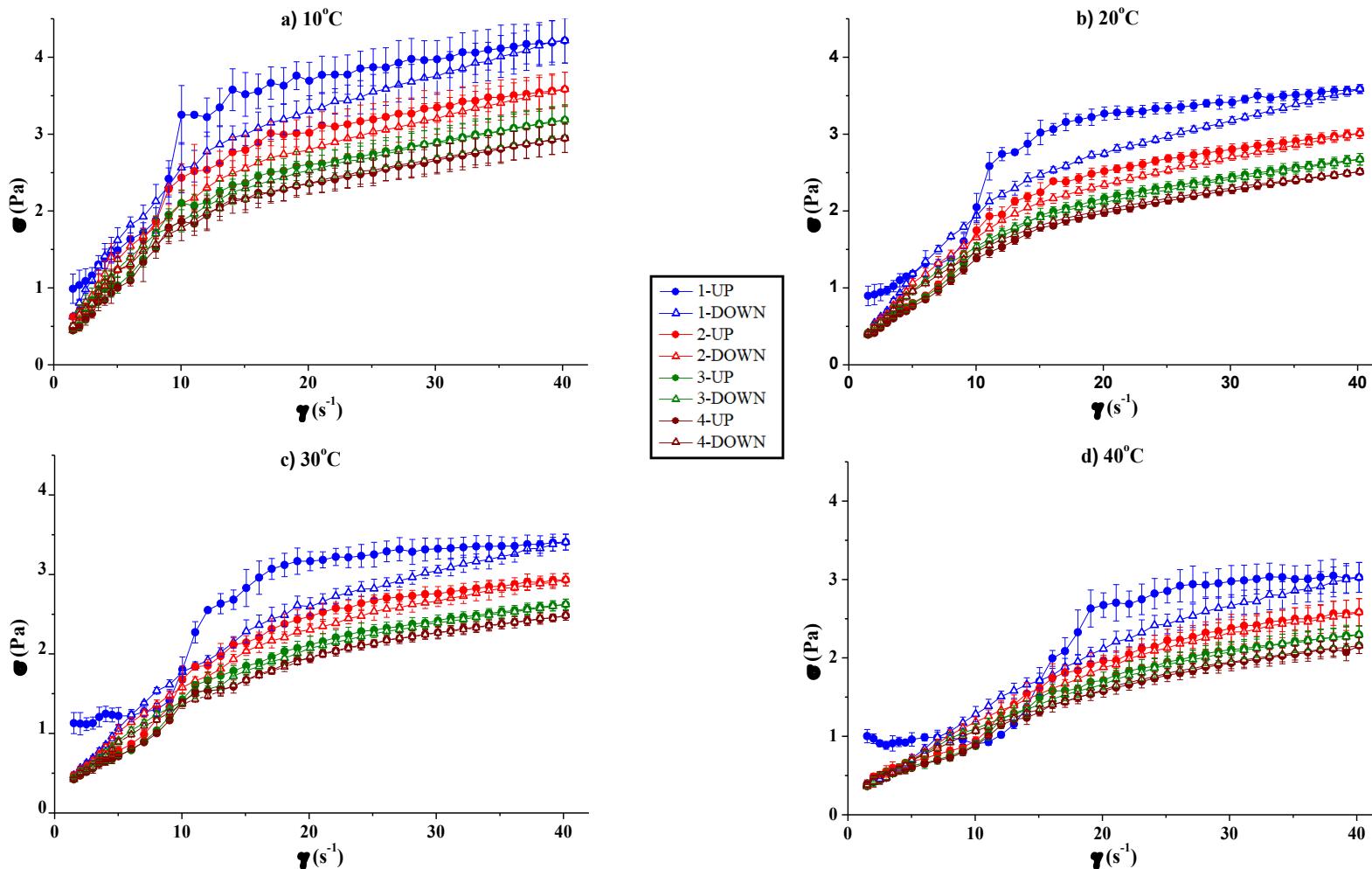


Figura 5.2 – Curvas de tensões cisalhantes em função da taxa de cisalhamento da polpa de açaí em diferentes temperaturas.

(continua)

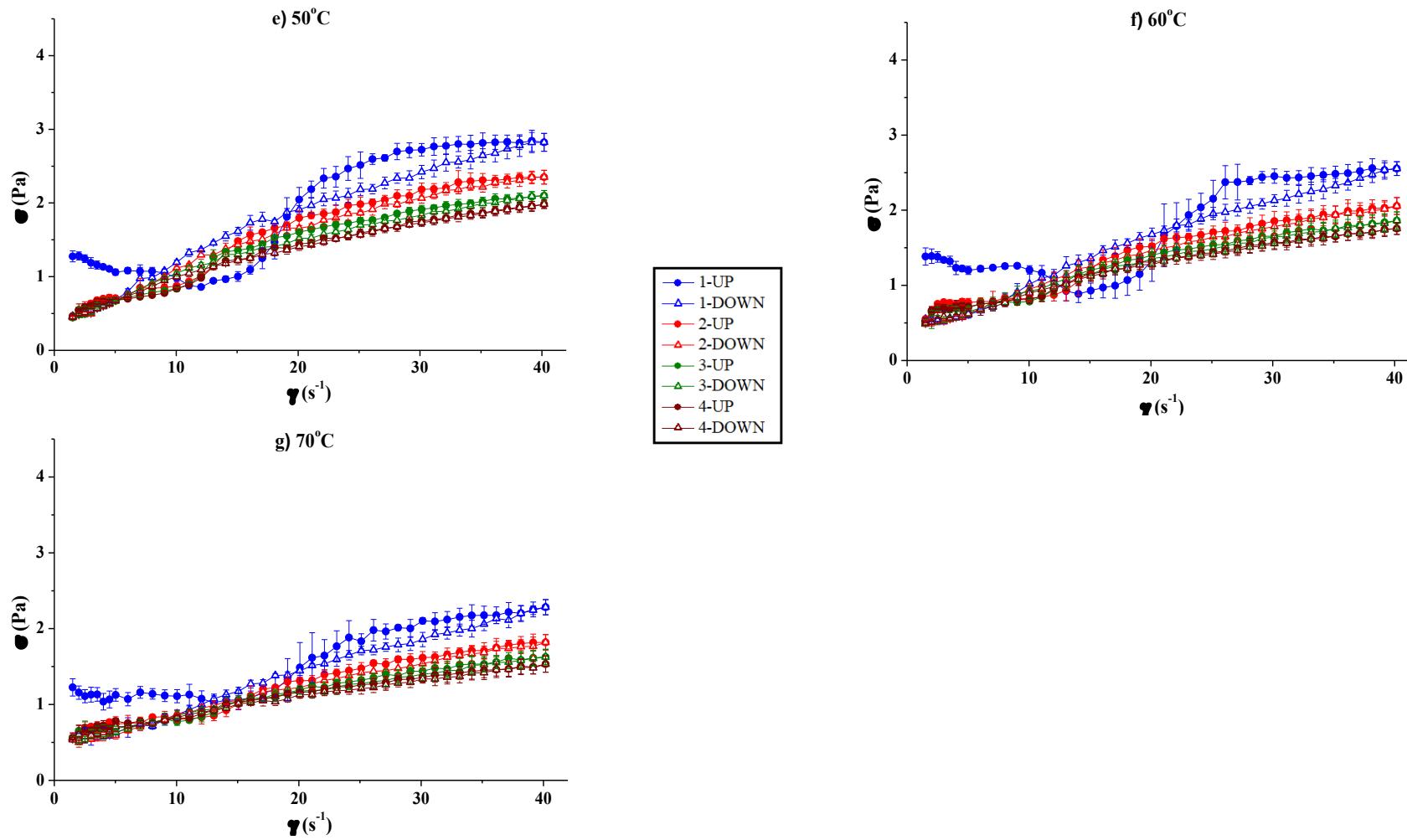


Figura 5.2 – Curvas de tensões cisalhantes em função da taxa de cisalhamento da polpa de açaí em diferentes temperaturas.
(conclusão)

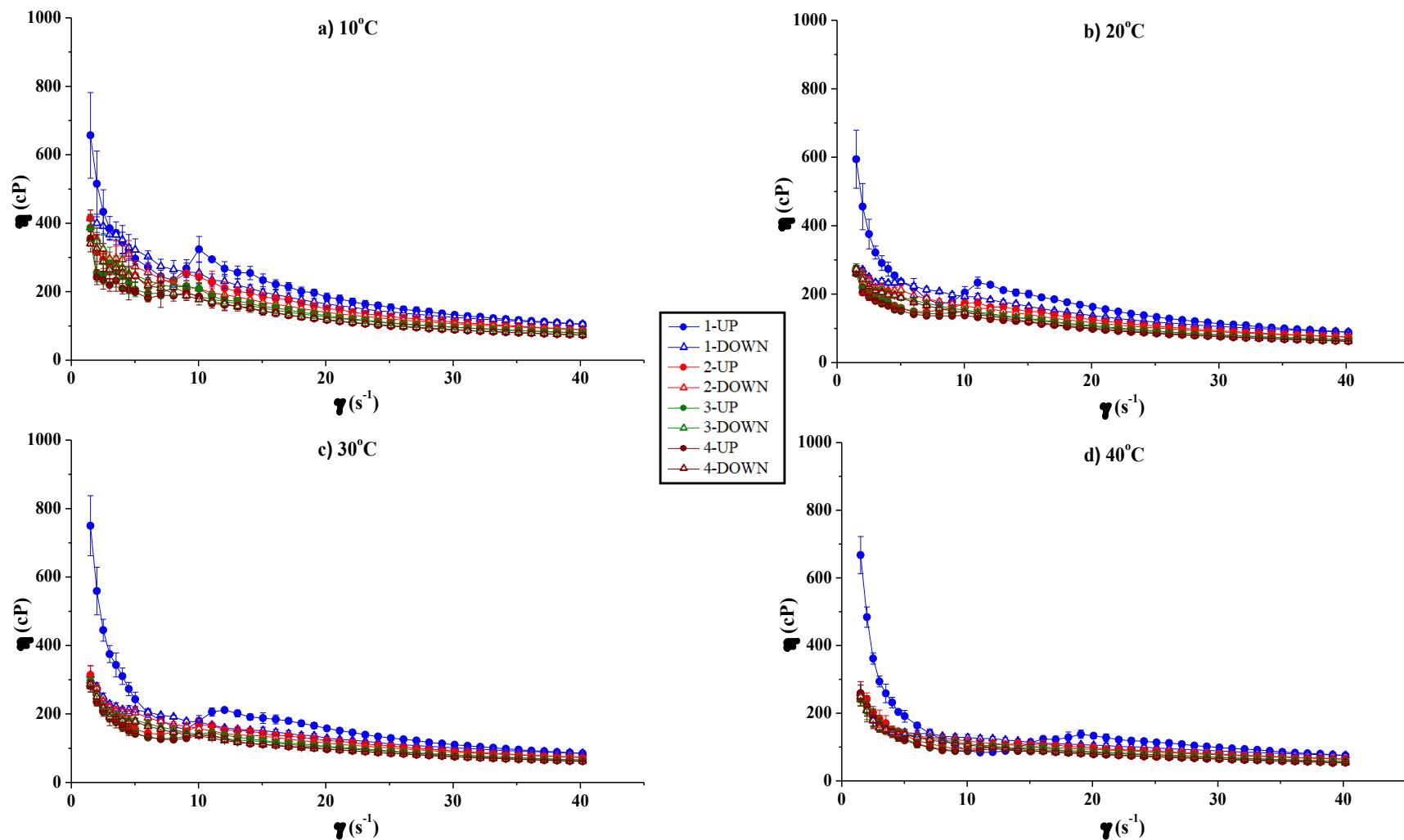


Figura 5.3 – Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da polpa de açaí em diferentes temperaturas.

(continua)

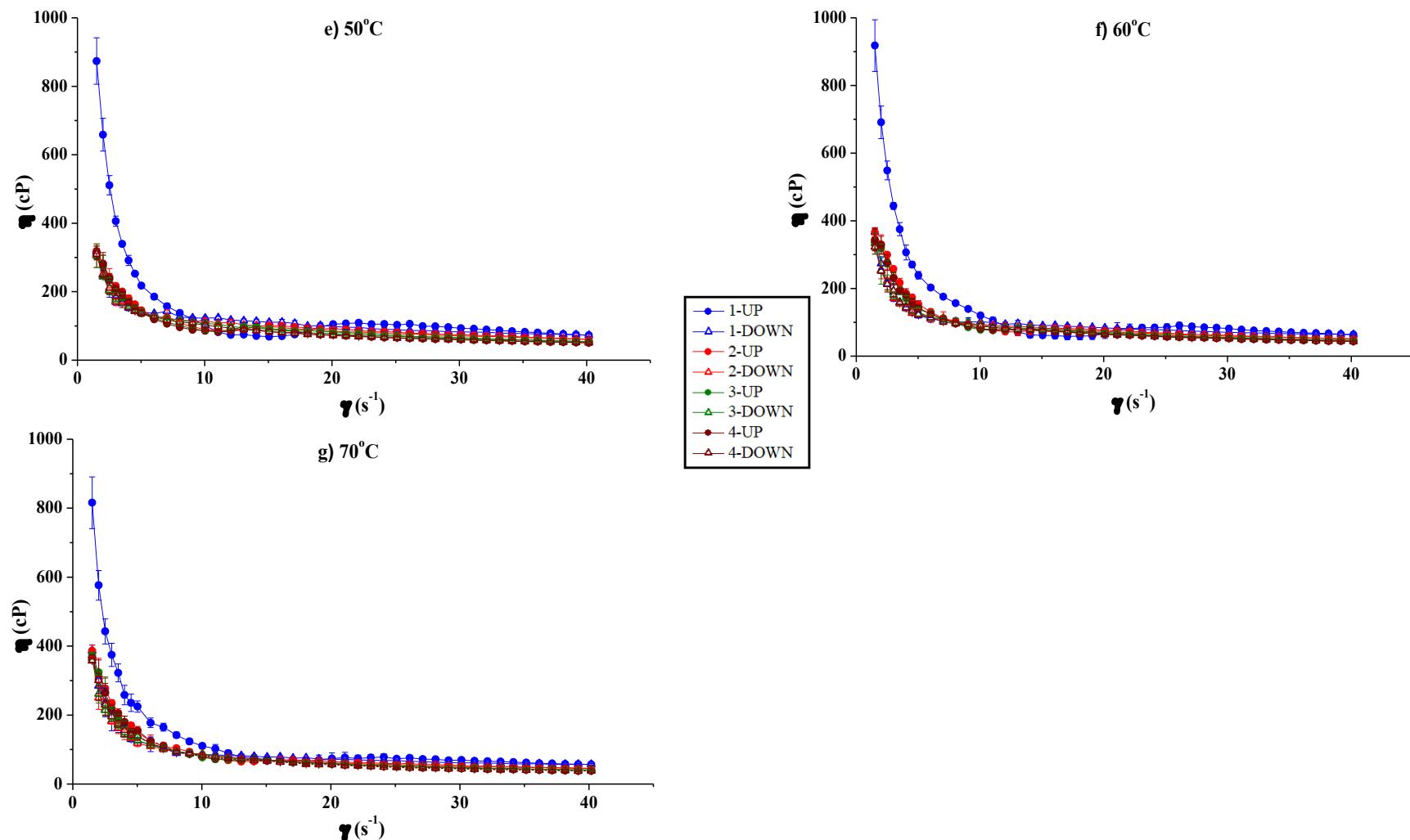


Figura 5.3 – Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da polpa de açaí em diferentes temperaturas.

(conclusão)

Tabela 5.2 – Valores estimados dos parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para a reologia da polpa de açaí nos ensaios realizados com ciclos de cisalhamento.

Curva/parâmetro	Temperatura											
	10°C			20°C			30°C			40°C		
	K (Pa·s ⁿ)	n	R^2									
1-UP	0,980	0,418	0,90	0,746	0,452	0,90	0,778	0,427	0,90	0,365	0,603	0,88
1-DOWN	0,823	0,451	0,98	0,564	0,512	0,97	0,499	0,533	0,98	0,291	0,647	0,99
2-UP	0,734	0,450	0,93	0,471	0,526	0,94	0,460	0,528	0,95	0,283	0,619	0,97
2-DOWN	0,691	0,455	0,98	0,511	0,492	0,98	0,482	0,504	0,98	0,297	0,599	0,99
3-UP	0,621	0,457	0,95	0,426	0,516	0,96	0,400	0,529	0,96	0,267	0,601	0,98
3-DOWN	0,643	0,443	0,98	0,492	0,470	0,98	0,438	0,498	0,98	0,300	0,564	0,99
4-UP	0,552	0,466	0,96	0,393	0,518	0,97	0,379	0,525	0,97	0,261	0,583	0,99
4-DOWN	0,628	0,430	0,98	0,483	0,460	0,98	0,422	0,493	0,99	0,302	0,545	0,99

(continua)

Tabela 5.2 – Valores estimados dos parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para a reologia da polpa de açaí nos ensaios realizados com ciclos de cisalhamento.

Curva/parâmetro	Temperatura								
	50°C			60°C			70°C		
	<i>K</i> (Pa·s ⁿ)	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>K</i> (Pa·s ⁿ)	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>K</i> (Pa·s ⁿ)	<i>n</i>	<i>R</i> ²
1-UP	0,357	0,573	0,77	0,536	0,410	0,59	0,550	0,369	0,74
1-DOWN	0,284	0,628	0,99	0,246	0,635	0,99	0,238	0,605	0,98
2-UP	0,288	0,586	0,97	0,333	0,497	0,95	0,330	0,461	0,95
2-DOWN	0,296	0,570	0,99	0,288	0,535	0,99	0,284	0,497	0,99
3-UP	0,300	0,539	0,98	0,341	0,461	0,97	0,349	0,413	0,96
3-DOWN	0,313	0,519	0,99	0,313	0,484	0,99	0,332	0,423	0,99
4-UP	0,300	0,515	0,98	0,368	0,422	0,97	0,404	0,353	0,97
4-DOWN	0,310	0,503	0,99	0,313	0,469	0,99	0,367	0,376	0,98

(conclusão)

Embora os desvios do comportamento pseudoplástico tenham sido mais evidentes na primeira curva de ida (1-UP), também ocorreram nas curvas UP subsequentes, o que demonstra que a polpa recupera parcialmente a sua estrutura quando submetida novamente a baixas tensões nas curvas de volta. Observa-se também que maiores temperaturas deslocam o *stress overshoot* para maiores taxas de cisalhamento.

Tonon *et al.* (2009) também verificaram um comportamento pseudoplástico para a polpa de açaí e assim como neste presente estudo, esses autores observaram um decaimento expressivo das tensões cisalhantes após a primeira curva UP. Contudo, o escoamento da polpa estudada por Tonon *et al.* (2009) foi melhor representado pelo modelo de Herschel-Bulkley, com σ_0 , K e n variando entre 2,29 a 5,48 Pa, 0,16 a 1,18 Pa·sⁿ, e 0,39 a 0,83, respectivamente, para faixa de temperatura de 10 a 70°C.

As análises reológicas de Tonon *et al.* (2009) foram feitas aplicando-se um ciclo de cisalhamento seguido de uma curva UP (1-UP, 1-DOWN, 2-UP) para taxas de cisalhamento variando de 0 a 300 s⁻¹. A polpa estudada por estes autores apresentou maiores viscosidades aparentes do que a polpa deste presente trabalho e as tensões de cisalhamento estiveram na faixa de até 10 Pa para taxas entre 0 e 40 s⁻¹. As distinções relatadas entre estes estudos podem estar relacionadas às diferenças na composição das polpas de açaí e nas características da fase dispersa, o que por sua vez, podem variar devido a questões como condições de plantio da palmeira, nível de maturidade dos frutos e como o açaí foi processado. Estas variáveis afetarão diretamente a composição da polpa, por exemplo, na quantidade de fibras, proteínas e lipídios, além do teor de água. Os primeiros criam uma rede estrutural da fase dispersa, a qual interage com a fase contínua. A força destas interações governa o comportamento reológico do fluido (FISCHER *et al.*, 2009).

O teor de água é um dos mais importantes fatores que afetam a reologia de alimentos fluidos (NINDO *et al.*, 2007; MOELANTS *et al.*, 2014; LEVERRIER *et al.*, 2016). Uma vez que a extração da polpa de açaí é feita com a adição de água, esta etapa do processo afetará expressivamente a reologia do produto. Além disso, as características dos sólidos imersos na fase contínua também dependem de como a extração é realizada, e variáveis como velocidade do misturador, quantidade de frutas adicionadas, geometria do equipamento e tamanho da malha da peneira por onde a polpa é separada, afetarão as características da fase dispersa, o que inclui o tamanho e a distribuição das partículas, afetando a reologia da polpa (NINDO *et al.*, 2007).

Segundo a literatura, o comportamento pseudoplástico é muito comum em polpas de frutas. O modelo de Ostwald-de-Waele foi utilizado para descrever os perfis de escoamento de outras polpas e purês de frutas, como cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) (FERREIRA; GUIMARÃES; MAIA, 2008), goiaba (*Psidium guajava* L.) (SÁNCHEZ et al., 2009) e amora preta (*Rubus* sp.) (HAMINIUK et al., 2006). Contudo, em contraste com os resultados do presente trabalho, a maioria dos estudos mostra que polpas de frutas apresentam uma tensão inicial de escoamento (σ_0), como é o caso da manga (*Mangifera indica* L.) (BHATTACHARYA, 1999), mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) (ANTONIO et al., 2009), siriguela (*Spondias purpurea* L) (AUGUSTO; CRISTIANINI; IBARZ, 2012) e umbu (*Spondias tuberosa*) (PEREIRA et al., 2008).

De um modo geral, o índice de consistência (K) de fluidos não-newtonianos decresce com a temperatura (KROKIDA; MAROULIS; SARAVACOS, 2001; DIAMANTE; UMEMOTO, 2015). Embora esta tendência tenha sido observada para a faixa de temperatura de 10 a 40°C, o valor de K tende a aumentar levemente para temperaturas acima de 40°C. O índice de escoamento (n) variou entre 0,357 a 0,647, cujos valores são menores do que os resultados obtidos por Tonon *et al.* (2009). Isto indica que a reologia da polpa de açaí do presente trabalho foi mais sensível à aplicação das forças de cisalhamento. Diamante e Umemoto (2015) reportaram índices de escoamento para diversos frutos de baga (*berry fruits*) na faixa de 0,25 a 0,60, o que está de acordo com as medidas do presente estudo.

Observou-se que as tensões de cisalhamento das curvas UP foram diferentes das curvas DOWN, resultando em histereses (Figura 5.2). Isto indica que o fluido apresentou uma reologia dependente do tempo de cisalhamento. As tensões tendem a diminuir com o aumento do número de ciclos, o que evidencia um comportamento tixotrópico do fluido (MEWIS; WAGNER, 2009). Porém, este comportamento dependente do tempo não é bem definido, uma vez que existem regiões, principalmente em baixas taxas de cisalhamento, em que as tensões das curvas UP são menores que as tensões das curvas DOWN, e isto, por sua vez, evidencia um comportamento anti-tixotrópico (MEWIS; WAGNER, 2009).

Como discutido anteriormente, a quebra da estrutura inicial do fluido pode estar relacionada a este comportamento, já que a anti-tixotropia ocorre para taxas de cisalhamento anteriores ao *stress overshoot*. A presença de histereses em ensaios reológicos realizados com ciclos cisalhantes também foi reportada para manga (BHATTACHARYA,

1999), jaboticaba (*Plinia cauliflora*) (SATO; CUNHA, 2009), mirtilo (ANTONIO et al., 2009), assim como para a polpa de açaí estudada por Tonon *et al.* (2009).

Segundo Mewis e Wagner (2009), baixas taxas de cisalhamento em ciclos de aumento e diminuição de γ , como os que foram aplicados no presente estudo, podem induzir a formação de estruturas no fluido, o que leva a um comportamento anti-tixotrópico para uma certa faixa de cisalhamento. As curvas σ em função de γ de dispersões de amido reportadas por Wang *et al.* (2010) apresentaram perfis similares, com regiões de anti-tixotropia em baixas taxas de cisalhamento e regiões de tixotropia em taxas elevadas. Wang *et al.* (2010) atribuíram tal comportamento ao aumento das forças intermoleculares entre a fase dispersa ao diminuir-se as taxas de cisalhamento, o que causou um aumento na resistência ao escoamento. Este perfil de escoamento tem sido reportado em muitos estudos reológicos de dispersões de amido (TATTIYAKUL; RAO, 2000; DEWAR; JOYCE, 2006; ZHANG et al., 2011; SIKORA et al., 2017), mas nenhum estudo de polpa de frutas pesquisado na literatura apresentou tal comportamento.

Na Figura 5.4 apresentam-se as áreas de histerese e a razão entre tixotropia e anti-tixotropia em cada ciclo, assim como para a primeira e última curva (1-UP e 4-DOWN), a qual é indicada como “Global”. Estas áreas estão relacionadas ao grau de tixotropia e anti-tixotropia da polpa. Observa-se uma tendência na diminuição das histereses à medida que o número de ciclos aumenta, o que indica que a reologia do fluido tende para o estado estacionário, o qual é praticamente alcançado no quarto ciclo. Verifica-se também que o efeito do tempo de cisalhamento tende a diminuir com o aumento da temperatura. Este resultado é mais evidente quando comparam-se as áreas das curvas de histerese Globais em cada temperatura. Considerando-se a razão entre tixotropia e anti-tixotropia, de um modo geral, maiores anti-tixotropias ocorreram para a faixa de temperatura entre 10 e 40°C, enquanto que a partir de 50°C este comportamento diminui consideravelmente.

Um único ajuste do modelo de Ostwald-de-Waele também foi aplicado aos dados da última curva de cisalhamento (4-DOWN) em todas as temperaturas, considerando-se a viscosidade aparente como função da taxa de cisalhamento e da temperatura (Equação 5.1), para $T_{ref} = 283,15$ K. Os valores dos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3 ($R^2 = 0,924$).

$$\eta = K_0 \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \gamma^{n-1} \quad (5.1)$$

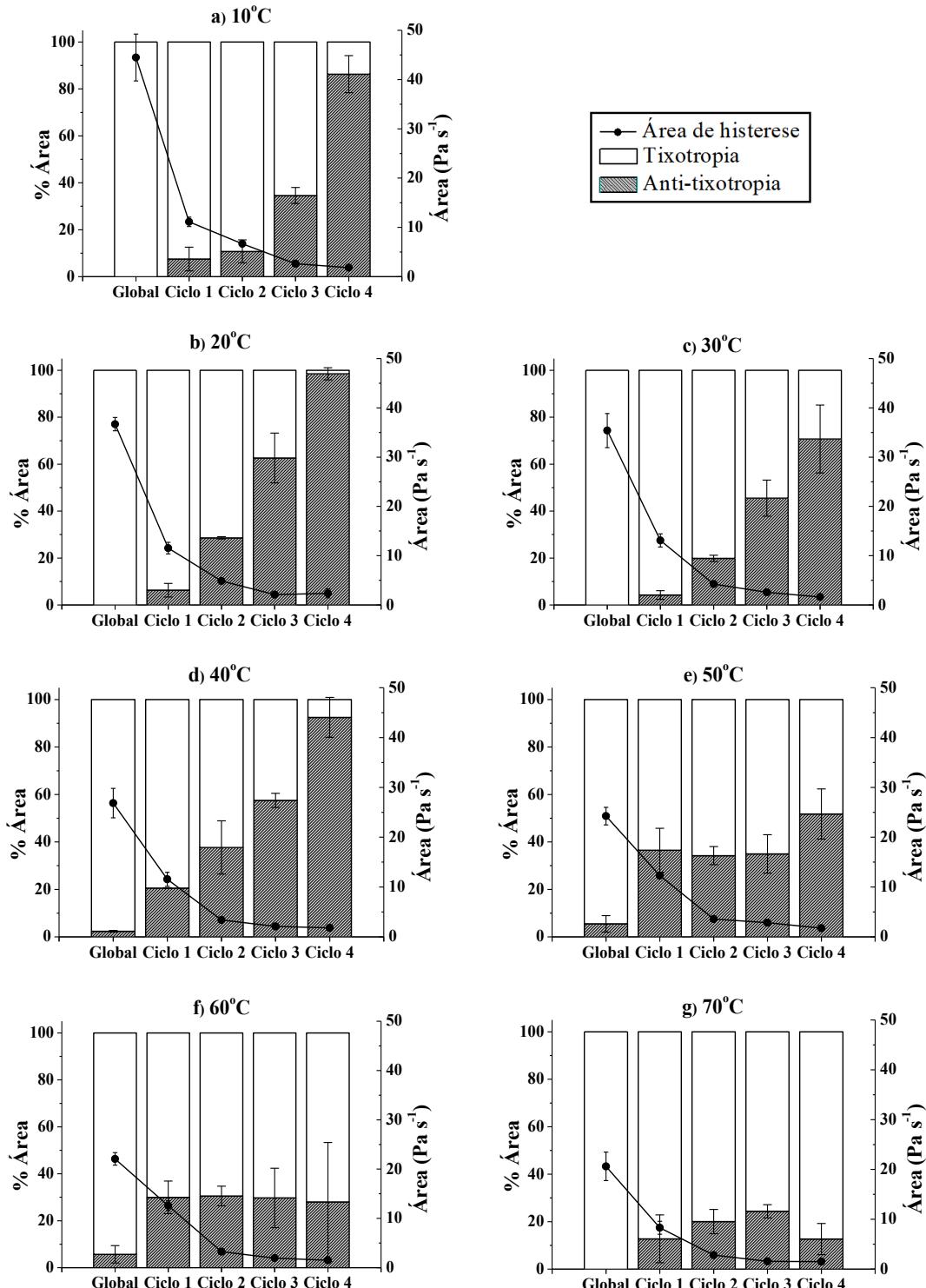


Figura 5.4 – Áreas de histerese e razões entre tixotropia e anti-tixotropia em cada curva de ida e volta dos ciclos de cisalhamento.

Considerando-se que a curva 4-DOWN representa o perfil reológico da polpa de açaí no estado estacionário, o modelo apresentado na Equação 5.1 mostra-se útil na situação em que a tixotropia e anti-tixotropia tenham sido eliminadas do fluido, o que ocorre quando este é submetido a cisalhamentos contínuos por um tempo suficientemente longo.

Tabela 5.3 – Valores estimados para o modelo de Ostwald-de-Waele dado $\eta = f(\gamma, T)$ (Equação 5.1).

Parâmetro	Valor estimado pelo modelo	p-valor
K_0 (kg·s ⁿ⁻² /m)	0,449	< 0,001
n	0,517	< 0,001
E_a/R (K)	757,7	< 0,001

Os resultados dos testes realizados à taxa de cisalhamento constante de 20 s^{-1} mostram um comportamento completamente tixotrópico em todas as temperaturas avaliadas (Figura 5.5). Como esperado, a viscosidade aparente decresce com o aumento da temperatura. Após 30 min de cisalhamento, o estado estacionário é alcançado. A polpa de açaí não foi capaz de recuperar a sua estrutura inicial, mesmo após 30 min em repouso, dado em sequência ao primeiro cisalhamento.

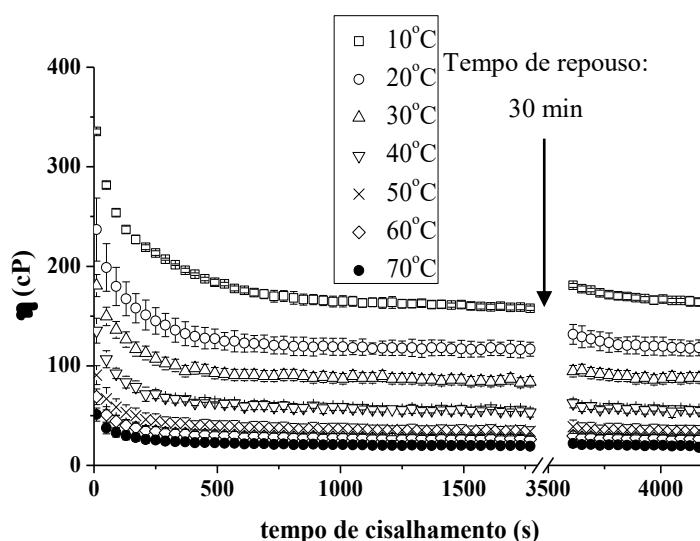


Figura 5.5 – Viscosidade aparente da polpa de açaí em função do tempo de cisalhamento a uma taxa constante de 20 s^{-1} .

Os parâmetros dos modelos de tixotropia (Equações 4.6 e 4.7) calculados por regressão linear estão mostrados na Tabela 5.4. O comportamento tixotrópico foi melhor representado pelo modelo de Weltman, cujos parâmetros A_1 e B_1 são funções exponenciais da temperatura (Tabela 5.5). Outros estudos sobre o comportamento reológico dependente do tempo em diferentes materiais alimentícios também mostram que A_1 e B_1 decrescem à medida que a temperatura aumenta (RAMASWAMY; BASAK, 1991; ALVAREZ; CANET, 2013; BASU; SHIVHARE; SINGH, 2013). Porém, ao contrário do presente trabalho, Ramaswamy e Basak (1991) e Alvarez e Canet (2013) verificaram um comportamento linear destes parâmetros em função da temperatura.

Considerando que B_1 está diretamente relacionado à taxa da quebra da estrutura do fluido pelas forças cisalhantes (BHATTACHARYA, 1999), os resultados apontam que o estado estacionário é alcançado mais rápido à medida que a temperatura aumenta. Em outras palavras, a tixotropia diminui com o incremento da temperatura. Esta tendência também foi observada nos ensaios realizados com ciclos de cisalhamento (Figura 5.2 e Figura 5.3)

O parâmetro A_1 , o qual é diretamente relacionado ao valor inicial da tensão de cisalhamento (BHATTACHARYA, 1999), também diminuiu com a temperatura, o que era esperado, uma vez que a energia térmica tem um efeito inverso sobre a viscosidade de líquidos.

Embora os parâmetros A_2 e B_2 (Equação 4.7) sejam respectivamente análogos aos parâmetros A_1 e B_1 (Equação 4.6), o modelo de Hahn não se ajustou bem aos dados experimentais para toda faixa de temperatura, principalmente entre 40 e 70°C. Como esperado, a tensão de equilíbrio (σ_e) diminuiu com a temperatura. Isto ocorre devido ao efeito da temperatura sobre a viscosidade da polpa. Contudo, A_2 e B_2 não apresentaram uma tendência bem definida.

Tabela 5.4 – Valores estimados dos modelos de tixotropia para reologia da polpa de açaí submetida a cisalhamento constante à taxa de 20 s^{-1} .

Modelo	Parâmetro	Temperatura					
		10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Weltman (Eq. (4.6))	A_1	8,61	6,18	4,75	3,54	2,33	1,77
	B_1	0,79	0,59	0,47	0,37	0,25	0,19
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98
Hahn (Eq. (4.7))	σ_e	3,18	2,34	1,69	1,10	0,71	0,54
	A_2	1,03	0,69	0,45	0,05	0,39	0,66
	B_2	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$
	R^2	0,98	0,99	0,97	0,92	0,92	0,92

Tabela 5.5 – Efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo de tixotropia de Weltman.

Equação	a	k	R^2
$A_1 = a_{A1} \exp(-k_{A1}T)$	$1,19 \cdot 10^1$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	0,99
$B_1 = a_{B1} \exp(-k_{B1}T)$	1,08	$2,89 \cdot 10^{-2}$	0,99

5.4 Propriedades termofísicas

5.4.1 Densidade e coeficiente de expansão térmico-volumétrico

Os resultados da densidade em função da temperatura para diferentes concentrações de sólidos estão apresentados na Figura 5.6. A média dos desvios-padrão calculados para as triplicatas realizadas em cada temperatura foram 0,57, 0,25, 0,22 e 0,53 kg/m³ para as concentrações de 9, 12, 15 e 18%, respectivamente. Como esperado, a massa específica tende a diminuir com a temperatura e a aumentar com o teor de sólidos. Os dados experimentais ficaram bem próximos ao modelo preditivo de Choi e Okos, com desvios menores que 2%.

O modelo obtido pela regressão múltipla (Equação 4.8) se ajustou bem aos dados ($R^2 = 0,992$) e mostrou que tanto a temperatura quanto o teor de sólidos são significativos para o valor da massa específica (Tabela 5.6). Os perfis de variação da densidade em função da temperatura e do teor de sólidos são semelhantes aos encontrados por Mercali *et al.* (2011) para polpa de acerola e polpa de mirtilo.

Tabela 5.6 – Equações de regressão de estimativa da densidade da polpa de açaí em função da fração de sólidos e da temperatura.

$\rho(X_1, X_2) = a + bX_1 + cX_2 + dX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2$					
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
1007	8,595	$-1,288 \cdot 10^1$	$-9,290 \cdot 10^{-1}$	2,012	-1,567
$\rho(S, T) = a + b(S) + c(T) + d(S)(T) + e(S)^2 + f(T)^2$					
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
1014	$-3,185 \cdot 10^{-1}$	$-1,279 \cdot 10^{-1}$	$-8,258 \cdot 10^{-3}$	$9,936 \cdot 10^{-2}$	$-2,507 \cdot 10^{-3}$

X1, X2 - valores adimensionais S e T normalizados entre -1 e +1 (Equação 4.9 e Equação 4.10); S - %; T - °C; ρ - kg/m³

O coeficiente de expansão térmica, calculado conforme a Equação 4.11, é apresentado pela Equação 5.2, em que β , S e T são dados em “°C⁻¹”, “%” e “°C”, respectivamente. Tanto a temperatura quanto o teor de matéria seca da polpa apresentam um efeito positivo sobre o valor de β para a faixa de valores estudada.

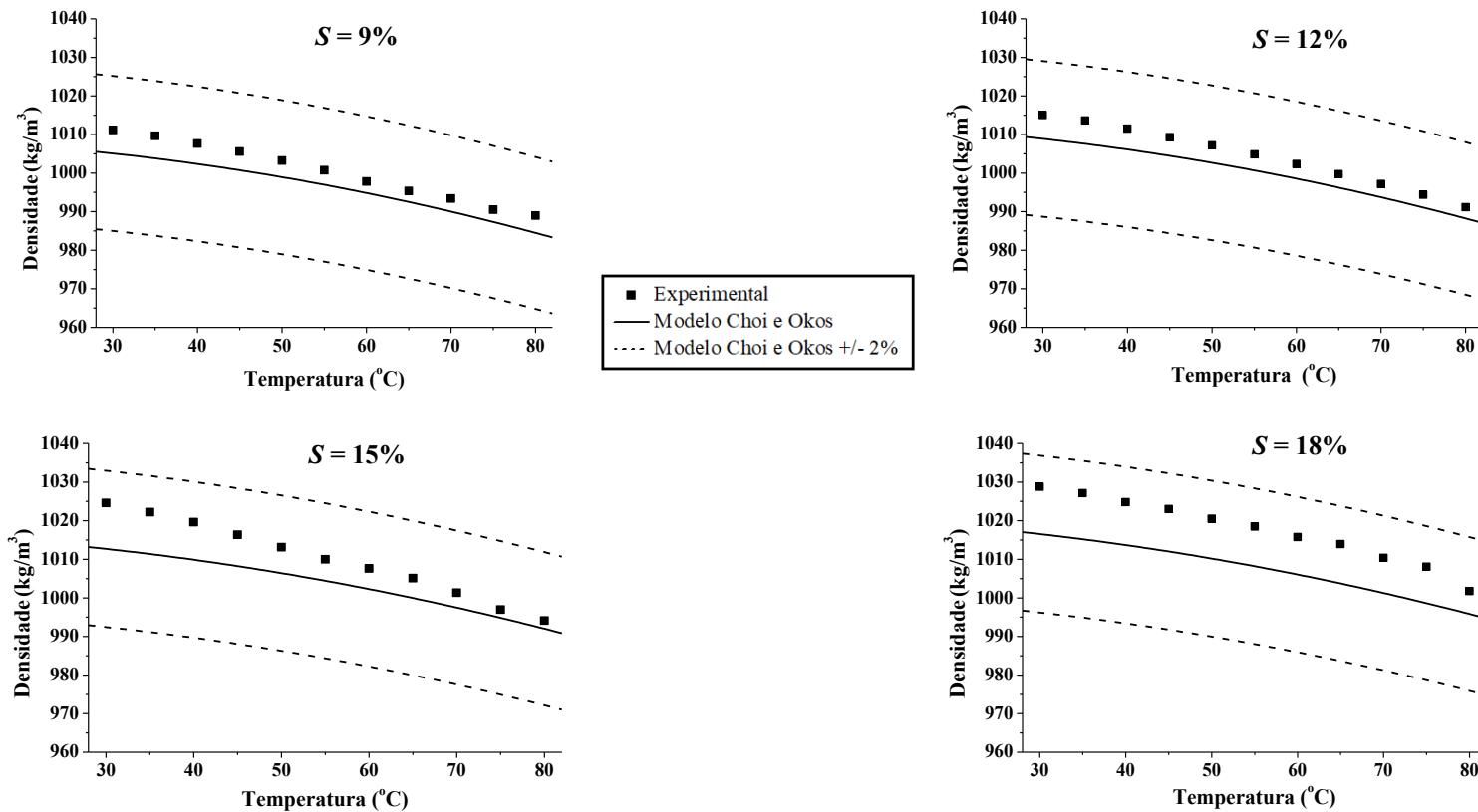


Figura 5.6 – Densidade da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.

$$\beta(S, T) = \frac{1,280 \cdot 10^{-1} + 8,258 \cdot 10^{-3} (S) + 5,014 \cdot 10^{-3} (T)}{1014,509 - 3,185 \cdot 10^{-1} (S) - 1,280 \cdot 10^{-1} (T) - 8,258 \cdot 10^{-3} (S)(T) + 9,936 \cdot 10^{-2} (S)^2 - 2,507 \cdot 10^{-3} (T)^2} \quad (5.2)$$

5.4.2 Calor específico

Os desvios entre os dados experimentais de c_p e os valores estimados pelo modelo preditivo de Choi e Okos apresentaram desvios menores que 5% (Figura 5.7). Verificou-se que a temperatura tem um efeito positivo na variação do c_p , enquanto que o aumento da concentração de sólidos diminuiu o calor específico. Isto está relacionado ao fato de que a redução do teor de sólidos significa um aumento da fração de água, que por sua vez apresenta um calor específico maior que os demais constituintes do alimento. A diminuição do calor específico com o aumento do teor de sólidos também foi observado em outros alimentos de origem vegetal, como polpa de manga (BON et al., 2010), suco de laranja (TELIS-ROMERO et al., 1998), suco de maracujá (GRATÃO et al., 2005), leite de coco (TANSAKUL; CHAISAWANG, 2006) e caldo de cana (RAO; DAS; DAS, 2009).

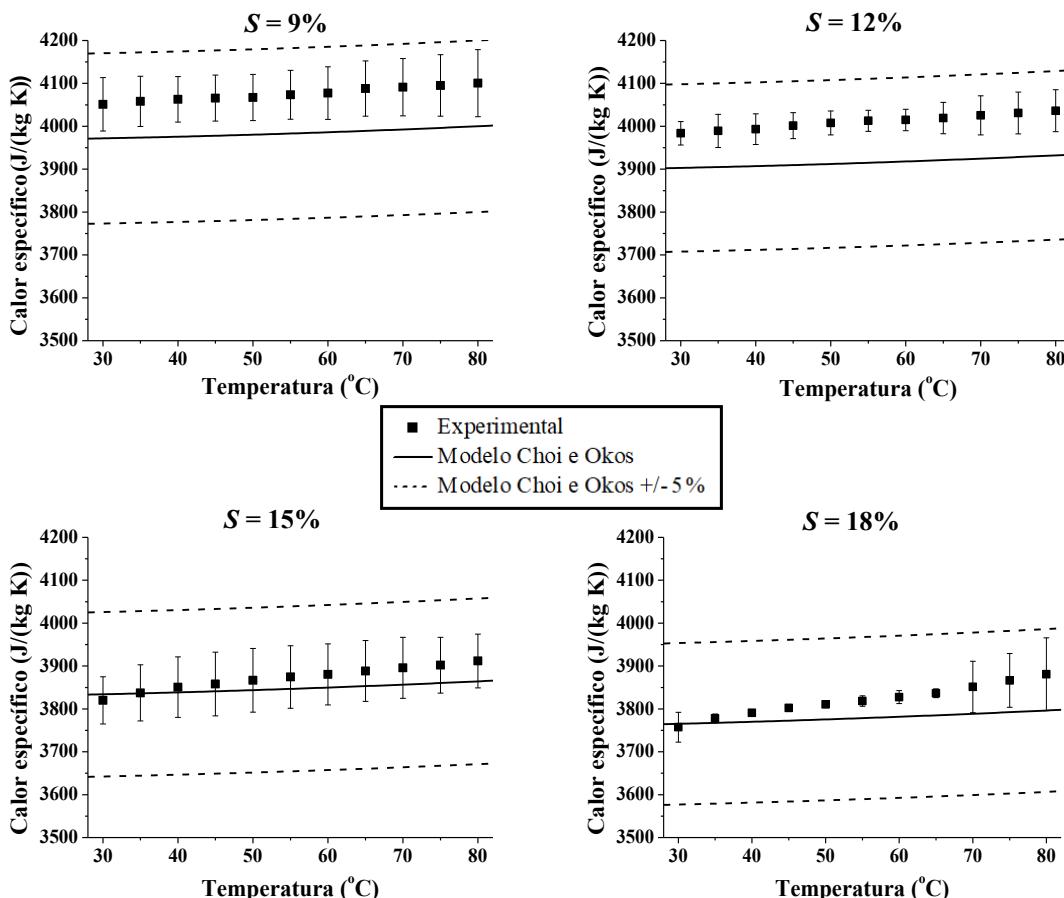


Figura 5.7 – Calor específico da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.

O valor médio do calor específico da polpa de açaí determinado para todas as condições experimentais de S e T foi 3944 J/(kg·K). O maior e menor valor de c_p determinados experimentalmente foram 3757 J/(kg·K) (18% S , 30°C) e 4101 J/(kg·K) (9% S , 80°C), respectivamente. Os resultados deste presente estudo são próximos aos obtidos por Mercali *et al.* (2011) para polpa de mirtilo (3721 J/(kg·K) – 16% S , $T_{média} = 38^{\circ}\text{C}$) e polpa de acerola (4172 (J/kg·K) – 8% S , $T_{média} = 37^{\circ}\text{C}$).

A análise de regressão múltipla indicou que o calor específico varia linearmente com a temperatura e concentração de sólidos, além de ter sido observado um efeito significativo da interação entre estas duas variáveis (Tabela 5.7). O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi 0,969.

Tabela 5.7 – Equações de regressão de estimativa do calor específico da polpa de açaí em função da fração de sólidos e da temperatura.

$c_p(X_1, X_2) = a + bX_1 + cX_2 + dX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2$					
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
3,944	$-1,359 \cdot 10^{-1}$	$3,717 \cdot 10^{-2}$	$1,683 \cdot 10^{-2}$	--	--
$c_p(S, T) = a + b(S) + c(T) + d(S)(T) + e(S)^2 + f(T)^2$					
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
4,381	$-3,843 \cdot 10^{-2}$	$-5,328 \cdot 10^{-4}$	$1,496 \cdot 10^{-4}$	--	--

X1, X2 - valores adimensionais S e T normalizados entre -1 e +1 (Equação 4.9 e Equação 4.10); S - %; T - °C; cp - kJ/(kg·K)

5.4.3 Condutividade térmica

Anteriormente às medições da condutividade térmica (k_T) da polpa de açaí, realizou-se uma avaliação preliminar da precisão de medida da célula de cilindros concêntricos, considerando-se os resultados e as discussões apresentadas na validação do método proposto (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018b), os quais indicam que o aparato

é capaz de fornecer resultados precisos de k_T para números de Rayleigh¹ menores que 10^3 (Equação 5.3). Nestas condições, as correntes convectivas provenientes das forças de empuxo que atuam no fluido são satisfatoriamente restrinvidas, e a transferência de calor ao longo da camada de fluido ocorre praticamente apenas por condução.

$$Ra_{Lc} = \frac{g\beta\Delta TL_c^2}{\alpha\nu} \quad (5.3)$$

Simulações em CFD foram realizadas para aproximações das condições experimentais de medição da condutividade térmica, utilizando-se o *software Ansys® Fluent® v. Stutent 19.0*. Os dados de entrada para as propriedades físicas ρ e c_p da polpa de açaí foram obtidos em função da temperatura para os limites da faixa de concentrações de sólidos estudada, ou seja, $S = 9$ e $S = 18\%$, na faixa de temperatura entre 30 e 90°C (Tabela 5.6 e Tabela 5.7), considerando-se os resultados anteriormente apresentados (itens 5.4.1 e 5.4.2).

Tabela 5.8 – Dados de entrada das propriedades físicas da polpa de açaí, utilizados na modelagem por CFD do procedimento de determinação da condutividade térmica.

Propriedade física	<i>S</i> (%)	Temperatura (K)						
		303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
k_T (W/(m·K))	9	0,584	0,597	0,607	0,617	0,625	0,632	0,638
	18	0,550	0,561	0,571	0,580	0,588	0,595	0,600
ρ (kg/m ³)	9	$887,9 + 1,167(T) - 2,507 \cdot 10^{-3}(T)^2$						
	18	$929,5 + 1,093(T) - 2,507 \cdot 10^{-3}(T)^2$						
c_p (J/(kg·K))	9	$4076 + 8,136 \cdot 10^{-1}(T)$						
	18	$3099 + 2,160(T)$						
η (kg/(m·s))	9	$0,449 \exp \left[757,7 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{283,15} \right) \right] \gamma^{-0,483}$						
	18							

Temperatura (T) é dada em Kelvin

¹O número de Rayleigh (Ra) estabelece a razão entre as forças de empuxo e as forças viscosas atuantes em um fluido sujeito à convecção natural. Para Ra abaixo de um determinado valor crítico, o escoamento do fluido devido ao empuxo gerado por gradientes de temperatura é consideravelmente limitado, e portanto, a transferência de calor no meio ocorre principalmente por condução. Acima do valor crítico, quanto maior o Ra , maior a contribuição das correntes convectivas na dissipação de energia térmica.

Os dados de entrada de condutividade térmica foram estimados utilizando-se o modelo preditivo de Choi e Okos para $S = 9$ e $S = 18\%$. As propriedades reológicas foram aproximadas pelo modelo obtido a partir dos dados experimentais da polpa de açaí comercial, que continha 11,7% de sólidos (Equação 5.1, Tabela 5.3). Uma vez que os resultados de reologia da polpa foram obtidos somente nesta concentração de sólidos, considerou-se que estas propriedades de escoamento são as mesmas tanto para $S = 9\%$ quanto para $S = 18\%$. Embora esta aproximação possa ser um tanto superestimada ou subestimada para as concentrações simuladas, serviu apenas para uma avaliação inicial da precisão de medida da célula cilíndrica. Maiores detalhes sobre a malha e outras condições utilizadas na modelagem numérica podem ser encontrados em Costa, Silva e Vieira (2018b).

Os perfis de temperatura e velocidade de escoamento obtidos para a simulação numérica com uma taxa de dissipação de calor de 50 W (maior q aplicado nos ensaios experimentais) são apresentados na Figura 5.8. Observa-se que variações de temperatura na direção angular são praticamente inexistentes, o que demonstra que, para as condições simuladas, o empuxo sobre o fluido não tem força suficiente para criar correntes convectivas de magnitude capazes de transferir quantidade de energia significativa por convecção. Se isto ocorresse, as regiões superiores da camada de polpa apresentariam temperaturas consideravelmente mais elevadas que as regiões inferiores, e distúrbios dos perfis das curvas isotérmicas seriam observados (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018b).

Verificam-se, conforme esperado, perfis ascendentes de escoamento para regiões próximas ao cilindro interno (mais quente) e perfis descendentes para regiões próximas ao cilindro externo (mais frio). No entanto, os resultados mostram que as velocidades de escoamento do fluido são suficientemente pequenas, de modo que o transporte de energia térmica por convecção seja insignificante. Logo, desconsiderando-se os efeitos de transferência de calor por radiação dentro da camada de fluido, o calor é dissipado ao longo da célula quase que exclusivamente por condução. Considerando que os ensaios experimentais foram feitos para q menores ou iguais ao valor utilizado nas simulações (50 W), é de se esperar que para menores taxas de calor, a convecção na camada de açaí seja ainda menor que os resultados numéricos reportados, uma vez que menores q levam a menores gradientes de temperatura, os quais são a força motriz para o empuxo. Portanto, as simulações sugerem que a convecção é satisfatoriamente restringida nos ensaios experimentais realizados com diferentes taxas de dissipação de calor.

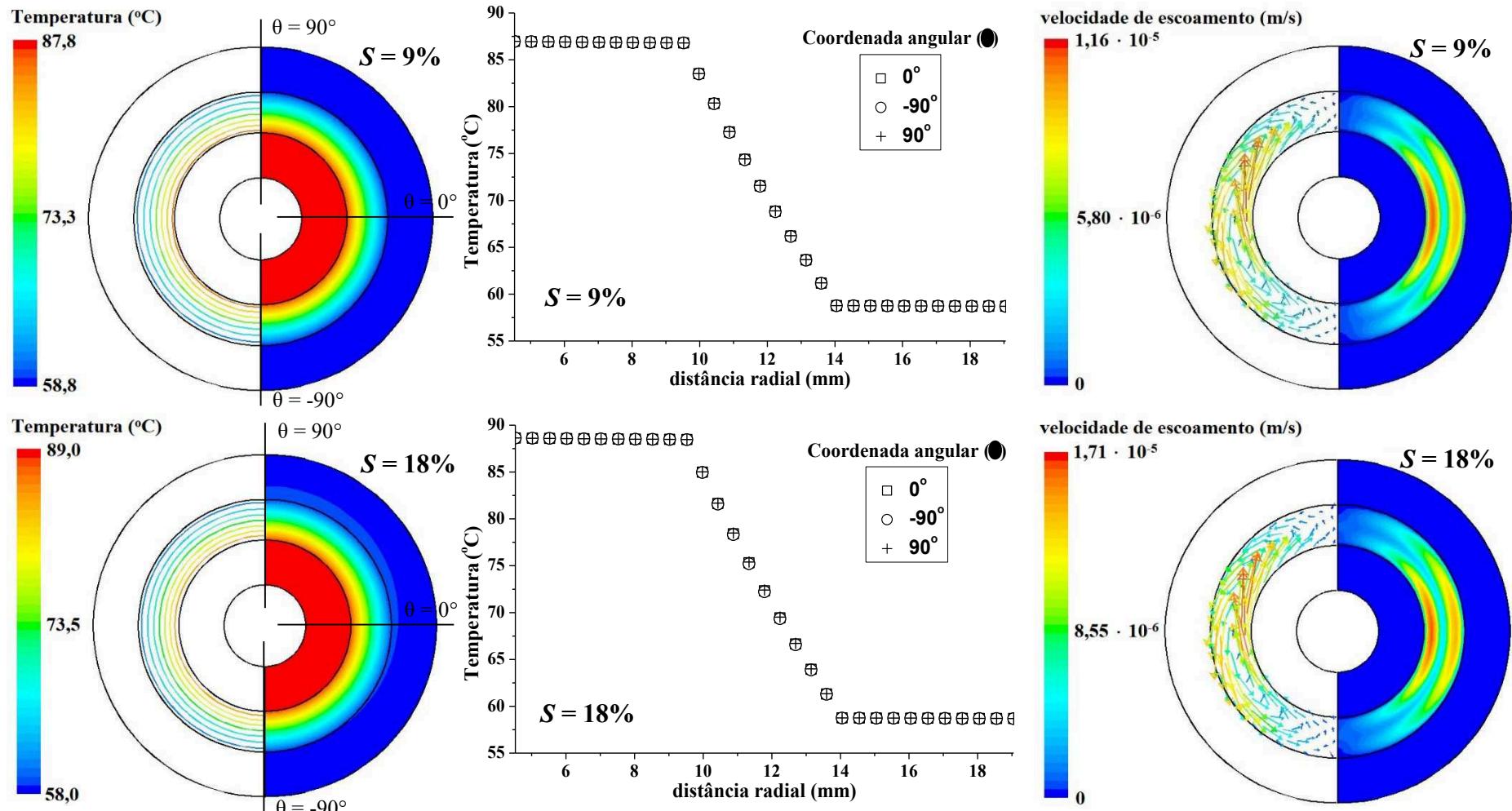


Figura 5.8 – Resultados da simulação numérica do procedimento de determinação da condutividade térmica da polpa de açaí pela célula de cilindros concêntricos utilizando os dados aproximados das propriedades físicas para concentrações de sólidos de 9 e 18%.

Utilizando-se os valores médios das propriedades físicas da polpa de açaí obtidos pelos resultados numéricos, estimaram-se os números de Rayleigh para a camada de fluido (Tabela 5.9), cujos valores são consideravelmente menores que 10^3 , valor crítico a partir do qual a transferência de energia por convecção começa a ser significativa (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018b).

Tabela 5.9 – Valor médio das propriedades físicas e número de Rayleigh da camada de polpa de açaí para a simulação numérica do método de determinação da condutividade térmica.

S (%)	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	α (m^2/s)	ν (m^2/s)	ΔT_f ($^{\circ}\text{C}$)	L_c (m)	Ra_{Lc}
9	$5,63 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$	28,0	$4,525 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^1$
18	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$	29,7	$4,525 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^1$

Diante do exposto, é de se esperar que a célula de cilindros concêntricos possibilite a determinação experimental da condutividade térmica da polpa de açaí com precisão satisfatória, mesmo que os valores de k_T e η do fluido nas condições experimentais sejam diferentes dos valores aproximados utilizados na modelagem numérica, considerando claro, um limite de tolerância de ordem de grandeza semelhante à ordem de grandeza da diferença entre o Rayleigh estimado pelos dados da simulação e o Rayleigh crítico.

Os dados em CFD também mostram que, conforme esperado e discutido no item 4.2.4.3, os gradientes de temperatura nas paredes da célula de alumínio são praticamente nulos e, portanto, nos ensaios experimentais, as leituras dadas pelos termopares localizados no meio destas paredes podem ser consideradas como sendo as temperaturas das camadas de fluido mais interna e externa, que fazem a interface com o alumínio (T_{fi} e T_{fo} , respectivamente). Assim sendo, ΔT_f pode ser determinado para então, a partir da Equação 4.13, calcular-se o valor da condutividade térmica do açaí.

Realizaram-se os ensaios experimentais de determinação de k_T da polpa ajustando-se a potência do resistor elétrico para cinco diferentes taxas de dissipaçāo de energia: 6, 18, 30, 40 e 50 W. Apresentam-se na Figura 5.9 os resultados das medidas. Os desvios em relação aos valores obtidos pelo modelo de Choi e Okos foram um pouco maiores (até aproximadamente 10%) quando comparados às diferenças encontradas para as

propriedades densidade e calor específico. Ainda assim, é razoável considerar que houve uma boa representatividade do modelo preditivo com os dados experimentais.

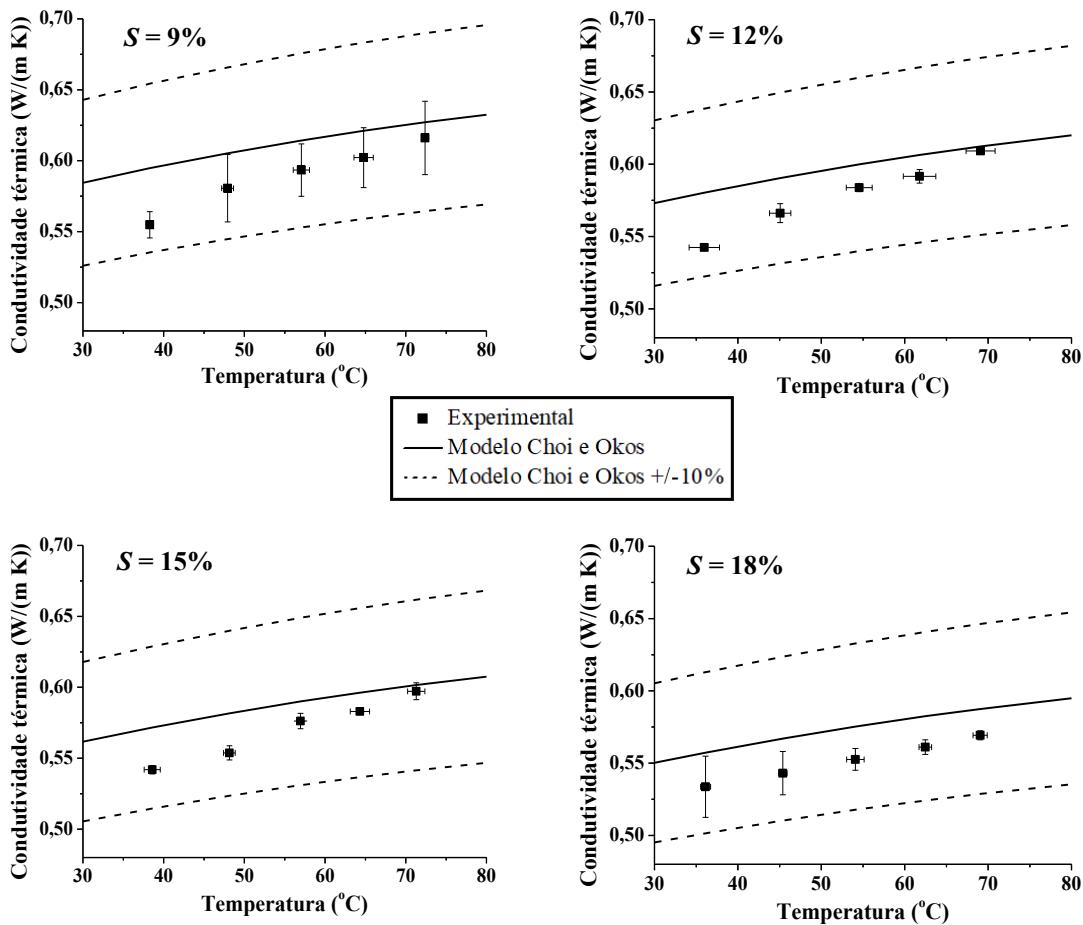


Figura 5.9 – Condutividade térmica da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.

A análise de regressão múltipla mostrou que ambas as variáveis estudadas foram significativas para o valor da condutividade térmica (Tabela 5.10 – $R^2 = 0,977$). Observa-se que k_T decresce com o aumento da concentração de sólidos e aumenta com o incremento da temperatura.

Os valores médios de k_T para 9, 12, 15 e 18% de sólidos foram, respectivamente, 0,589, 0,579, 0,570 e 0,552 W/(m·K). Aparentemente, o efeito de sólidos no valor da condutividade térmica da polpa de mirtilo encontrado por Mercali *et al.* (2011) foi maior e diretamente proporcional, tendo sido observados valores médios de 0,57 e 0,64 W/(m·K) para concentrações de 14 e 16%, respectivamente. Gratão *et al.* (2005) também observaram que a condutividade térmica da polpa de maracujá é maior para temperaturas mais elevadas.

No caso da polpa de açaí, a diminuição de k_T com o aumento do teor de sólidos ocorre porque a matéria seca é formada principalmente por lipídios (47,89% - Tabela 5.1). Como a condutividade térmica dos lipídios é menor que a condutividade térmica da água, k_T é menor para polpas mais concentradas.

Tabela 5.10 – Equações de regressão de estimativa da condutividade térmica da polpa de açaí em função da fração de sólidos e da temperatura.

$k_T(X_1, X_2) = a + bX_1 + cX_2 + dX_1X_2 + eX_1^2 + fX_2^2$					
a	b	c	d	e	f
0,575	$-1,663 \cdot 10^{-2}$	$2,905 \cdot 10^{-2}$	$-5,651 \cdot 10^{-3}$	$-5,271 \cdot 10^{-3}$	--
$k_T(S, T) = a + b(S) + c(T) + d(S)(T) + e(S)^2 + f(T)^2$					
a	b	c	d	e	f
0,440	$7,072 \cdot 10^{-3}$	$2,528 \cdot 10^{-3}$	$-6,900 \cdot 10^{-5}$	$-2,603 \cdot 10^{-4}$	--

X_1, X_2 - valores adimensionais S e T normalizados entre -1 e +1 (Equação 4.9 e Equação 4.10); S - %; T - °C; kT - W/(m·K);

5.4.4 Difusividade térmica

Os perfis $\alpha(T)$ para as concentrações de 9, 12, 15 e 18% de sólidos, obtidos a partir da Equação 4.15, apresentaram um comportamento linear com desvios menores que 10% em relação aos valores calculados a partir das correlações de Choi e Okos (Figura 5.10).

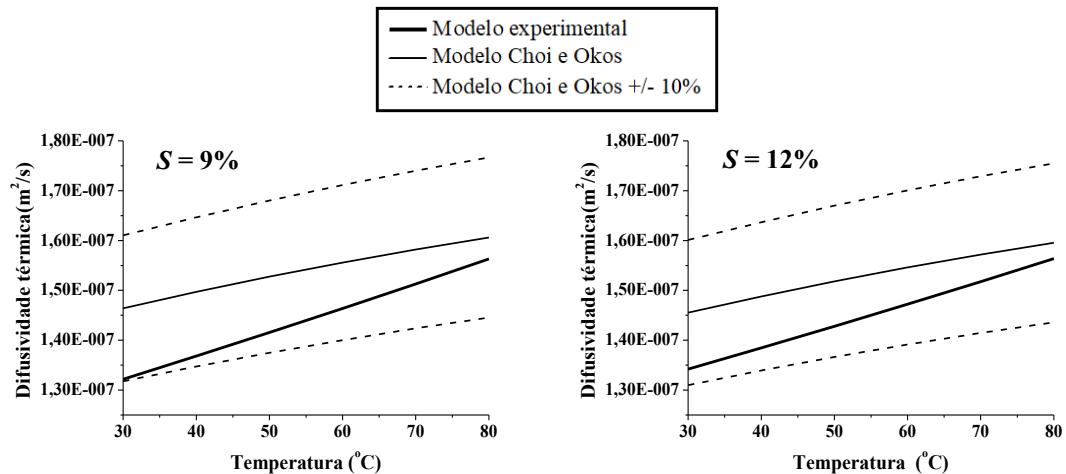


Figura 5.10 – Difusividade térmica da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.

(continua)

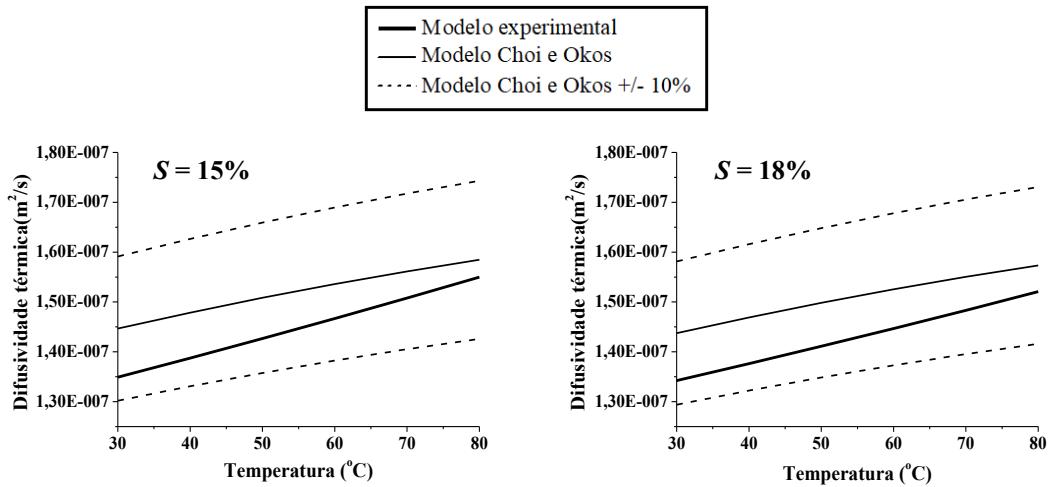


Figura 5.10 – Difusividade térmica da polpa de açaí em função da temperatura para concentrações de sólidos de 9, 12, 15 e 18%.

(conclusão)

Os resultados apresentados neste capítulo, principalmente aqueles referentes à determinação das propriedades físicas do material de estudo foram essenciais ao direcionamento do estudo de tratamentos térmicos aplicados à polpa de açaí. A metodologia desta próxima etapa da pesquisa é apresentada no capítulo a seguir.

PARTE II – ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS À POLPA DE AÇAÍ

6 MATERIAL E MÉTODOS

Primeiramente são descritas neste capítulo, as metodologias utilizadas nas análises para avaliação das estabilidades térmicas das antocianinas e das enzimas peroxidase e polifenoloxidase presentes na polpa de açaí. Posteriormente, serão apresentados os métodos aplicados na pasteurização experimental do açaí e simulação numérica deste processo aplicando a fluidodinâmica computacional.

Em comparação ao açaí utilizado nos ensaios de determinação das propriedades físicas (Parte I – itens 4 e 5), um lote diferente de polpa foi aplicado em todos os ensaios descritos a seguir. No entanto, o material foi proveniente do mesmo fabricante, que segundo informações fornecidas, foi produzido seguindo os mesmos procedimentos e equipamentos empregados na fabricação do lote utilizado nos ensaios da Parte I.

Uma análise preliminar apresentada por Costa, Silva e Vieira (2018a) demonstrou que diferenças na composição química de polpas de açaí de diferentes procedências teve pouco efeito sobre as suas propriedades físicas, sendo a concentração de sólidos e a temperatura os principais fatores que influenciam o valor de tais propriedades. Portanto, assumiu-se que os resultados obtidos na primeira parte do estudo são válidos também para o material utilizado nos ensaios de pasteurização.

6.1 Cinética de degradação térmica de antocianinas

Embora seja inevitável que o tratamento térmico de um alimento proporcione a degradação de nutrientes, é desejável que as perdas dos atributos nutricionais e sensoriais sejam mínimas em tais processos.

Sabe-se que a polpa de açaí é rica em antocianinas, compostos fenólicos que apresentam diversas propriedades funcionais (PACHECO-PALENCIA; MERTENS-TALCOTT; TALCOTT, 2010). Com o objetivo de avaliar a termoestabilidade destas substâncias, estudou-se a cinética de destruição térmica das antocianinas na faixa de temperatura entre 40 e 80°C, com intervalos de 10°C, e tempos de incubação de até 37 h. Cada tratamento térmico aplicado (binômio tempo-temperatura) foi feito em duplicata. As análises descritas neste subitem foram realizadas no Laboratório de Análise Química de Alimentos da Faculdade de Engenharia Química (Curso de Engenharia de Alimentos) da UFU – *Campus Patos de Minas*.

A polpa de açaí foi filtrada em papel Whatman n° 1 e em seguida, alíquotas de 5 mL do filtrado foram adicionadas em tubos de ensaio cobertos com papel alumínio para proteger a amostra da ação da luz. As amostras foram colocadas em banho termostático e incubadas por um determinado tempo. Em seguida, os tubos foram retirados do banho termostático e imediatamente resfriados um banho de gelo. A quantificação de antocianinas foi feita por espectrofotômetro pelo método pH-diferencial, conforme descrito por Wrolstad *et al.* (2004). O resultado é expresso em cianidina-3-glicosídio e calculado conforme a Equação 6.1. A massa molar (*MM*) e a absorvidade (ε) da cianidina-3-glicosídio são, respectivamente, 449,2 g/mol e 26900. O fator de diluição (*F*) utilizado nos experimentos foi 60.

$$C \text{ (mg/L)} = [(A_{520nm} - A_{700nm})_{pH=1,0} - (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH=4,5}] \frac{(MM)(F)}{\varepsilon} 1000 \quad (6.1)$$

Em que: *C*: concentração de antocianinas (mg/L); $A_{520\text{ nm}}$: absorbância de luz a 520 nm; $A_{700\text{ nm}}$: absorbância de luz a 700 nm; *MM*: massa molar da cianidina-3-glicosídio (kg/kmol); *F*: fator de diluição; ε : absorvidade de luz da cianidina-3-glicosídio.

Os modelos cinéticos de degradação térmica de ordem 0, primeira e segunda ordem foram linearizados (Equações 6.2 a 6.4, respectivamente) e ajustados aos dados experimentais por regressão linear.

$$\frac{dC}{dt} = -k \quad (6.2.a)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - k_{ob0} t \quad (6.2.b)$$

$$k_{ob0} = \frac{k}{C_0} \quad (6.2.c)$$

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (6.3.a)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (6.3.b)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k(C)^2 \quad (6.4.a)$$

$$\frac{C_0}{C} = 1 + k_{ob2} t \quad (6.4.b)$$

$$k_{ob2} = kC_0 \quad (6.4.c)$$

Em que: C : concentração de antocianinas (mg/L); C_0 : concentração inicial de antocianinas (mg/L); k : constante de inativação térmica (ordem 0: mg/(L·s), 1^a ordem: s⁻¹, 2^a ordem: L/(mg·s)); k_{ob0} : coeficiente angular do modelo cinético de ordem zero linearizado (s⁻¹); k_{ob2} : coeficiente angular do modelo cinético de segunda ordem linearizado (s⁻¹).

6.2 Atividade das enzimas peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO)

Os testes de determinação da atividade da peroxidase e polifenoloxidase, assim como o estudo da cinética de degradação térmica destas enzimas, apresentados a seguir, foram feitos no Laboratório de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP – *Campus São Paulo (Butantã)*.

O processo de extração e determinação da atividade das enzimas foi estabelecido conforme descrito por Jesus, Leite e Cristianini (2018), com modificações baseadas em ensaios prévios e adaptações dos volumes de reagentes para leituras em espectrofotômetro de microplacas, cuja metodologia de análise, em substituição ao espectrofotômetro de cubeta convencional para leitura das atividades de POD e PPO, foi validada por Siguemoto e Gut (2017).

Primeiramente, realizou-se a extração das enzimas POD e PPO presentes no açaí adicionando-se 2 g de polpa a 50 mL de solução de polivinilpirrolidona (PVP) 0,5% m/v, preparada em tampão fosfato de potássio 0,1 M e pH 6,5. A mistura resultante foi mantida sob agitação magnética por 5 min em temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), sendo em seguida, filtrada a vácuo em papel filtro Whatman nº 1, obtendo-se assim, o extrato enzimático bruto (líquido filtrado).

Aplicou-se o método das velocidades iniciais de reação para determinação das atividades da peroxidase e polifenoloxidase, contidas no extrato bruto. Este método consiste em estabelecer a atividade enzimática como sendo a taxa de consumo de substrato ou formação de produto para um curto tempo de reação logo após esta ter se iniciado. Neste curto intervalo de tempo, a variação da concentração do substrato ou produto no meio reacional apresenta um perfil praticamente linear. Sendo assim, a atividade é dada pelo coeficiente angular da reta de regressão obtida no ajuste aos dados de concentração ao longo do tempo no início da reação (Figura 6.1).

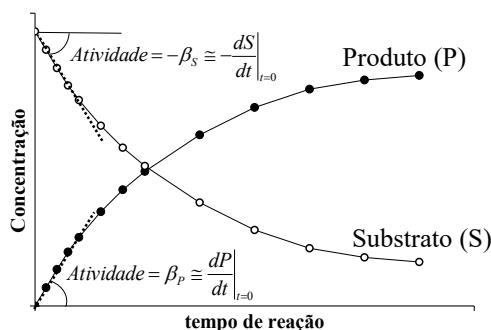


Figura 6.1 – Determinação da atividade enzimática pela técnica da velocidade inicial de reação.

Determinou-se a atividade da peroxidase a partir da reação de oxidação do guaiacol, catalisada pela enzima na presença de peróxido de hidrogênio, que atua como agente oxidante (Figura 6.2). Esta reação resulta na formação do tetraguaiaçol, um composto condensado que confere uma tonalidade escura ao meio reacional.

A atividade da polifenoloxidase foi determinada a partir da ação catalítica da enzima na oxidação do catecol, um difenol, o qual é convertido em ortoquinona. Esta substância é altamente reativa e complexa-se com outros compostos orgânicos presentes no meio, gerando produtos condensados diversos, de elevada massa molecular e coloração escura, denominados de melaninas (Figura 6.3).

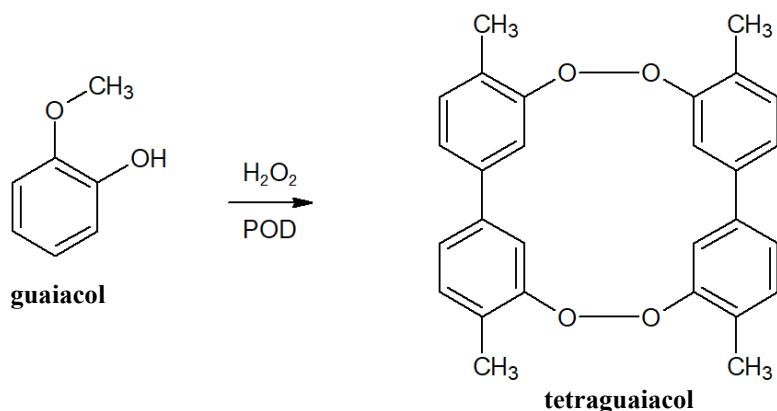


Figura 6.2 – Ação da enzima peroxidase sobre o guaiacol, com formação do tetraguaiacol, um composto condensado de coloração escura.

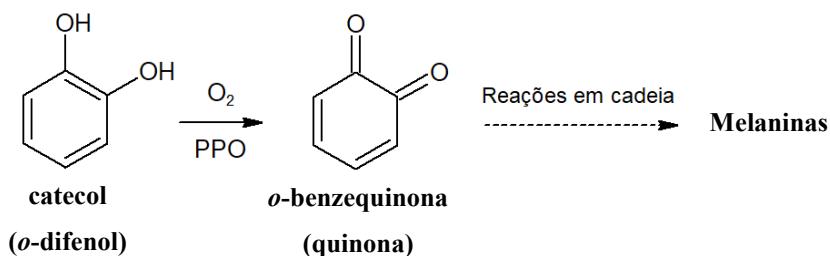


Figura 6.3 – Ação da enzima polifenoloxidase sobre o catecol, com consequente formação de compostos escuros, denominados melaninas.

Uma vez que a ação da POD e PPO resulta na formação de compostos escuros, os produtos da reação são capazes de absorverem luz a um determinado comprimento de onda (λ) (ou uma faixa de λ). Portanto, a concentração dos produtos da reação é diretamente proporcional a absorbância de luz a um dado λ no meio reacional. Uma vez que a técnica da velocidade inicial consiste em determinar a atividade enzimática pela taxa de formação de produtos no início da reação, esta taxa pode ser dada pela variação da absorbância de luz incidida sobre o meio reacional. Baseando-se nisto, as atividades de cada enzima foram quantificadas utilizando um espectrofotômetro de microplacas (Modelo *SpectraMax® Plus 384*) com controle de temperatura, a qual foi mantida em $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Para a determinação da atividade da POD, adicionaram-se aos *vials* da microplaca, 83 μL do extrato enzimático bruto (filtrado), 92 μL de tampão fosfato de potássio (0,1 M, pH 6,5), 83 μL de solução de peróxido de hidrogênio (0,007% v/v), e 42 μL de guaiacol (0,05% v/v). Estas duas últimas soluções foram preparadas em tampão fosfato de potássio (0,1 M, pH 6,5). Após a adição dos reagentes, a microplaca foi inserida no equipamento e

as leituras de absorbância de luz foram tomadas a um λ de 420 nm a cada 10 s durante os 3 primeiros minutos de reação. A atividade enzimática foi dada pelo coeficiente angular da reta de regressão linear obtida pela plotagem dos dados de absorbância de luz em função do tempo de reação (Figura 6.4).

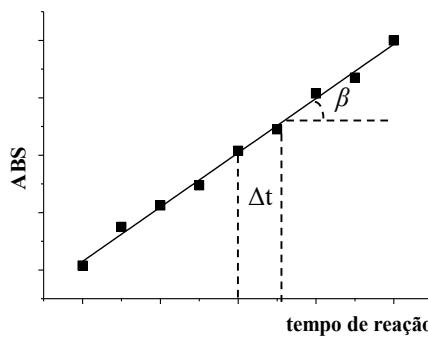


Figura 6.4 – Procedimento para determinação das atividades das enzimas POD e PPO, dadas pela taxa de variação da absorbância de luz incidida sobre a solução reagente.

A atividade da PPO foi quantificada de maneira análoga à POD, adicionando-se os seguintes volumes de reagentes aos *vials* da microplaca: 48 μ L de extrato enzimático bruto (filtrado), 184 μ L de tampão fosfato de sódio (0,1 M, pH 6,5) e 68 μ L de solução de catecol (0,2 M), sendo esta última preparada em tampão fosfato de sódio (0,1 M, pH 6,5). As leituras de absorbância foram registradas a cada 20 s durante os primeiros 5 min de reação, a um λ de 485 nm.

6.3 Cinética de degradação térmica das enzimas POD e PPO

Conforme discutido no item 3.2, as enzimas peroxidase e polifenoloxidase catalisam reações de oxidação de diversos compostos presentes na polpa de açaí, o que causa alterações indesejáveis na coloração e nos demais atributos sensoriais deste alimento. A ação catalítica destas enzimas pode ser evitada ou satisfatoriamente reduzida aplicando-se um tratamento térmico adequando à polpa. Baseando-se nisto, é importante ter conhecimento sobre a estabilidade térmica de tais enzimas. Logo, antes que a polpa fosse submetida à pasteurização, foi necessário determinar um modelo que representasse a taxa de degradação térmica da peroxidase e polifenoloxidase.

Amostras de 4 mL de polpa de açaí foram acondicionadas em sacos de polietileno de pequena espessura (4,0 cm x 15 cm x 5 µm – largura x comprimento x espessura) e então, levadas a um banho termostático. Um sensor de fibra ótica, modelo *Luxtron 812* (*LumaSense®*), foi inserido no interior da amostra e os dados de temperatura foram registrados a cada 0,5 s. Uma vez atingida a temperatura desejada, manteve-se a amostra no banho por um tempo previamente determinado. Completado este tempo, o açaí foi imediatamente resfriado por imersão do saco plástico que o acondicionava em um banho de gelo.

Os cálculos dos parâmetros cinéticos de inativação térmica das enzimas POD e PPO foram feitos considerando o tratamento como sendo não-isotérmico. Ou seja, levou-se em conta o histórico de temperatura durante o período de aquecimento até que a temperatura desejada fosse atingida, seguido da manutenção da amostra no banho termostático pelo tempo previamente determinado, e por fim, o período de resfriamento quando as amostradas foram inseridas no banho de gelo. No entanto, em todos os tratamentos aplicados, considerou-se que a temperatura da amostra manteve-se uniformemente distribuída.

A desativação da peroxidase foi estudada para a faixa de temperatura de 75 a 89°C, enquanto que para a polifenoloxidase, o estudo foi feito entre 65 e 89°C. Cada tratamento foi aplicado com a imersão simultânea de duas amostras no banho termostático, seguido da retirada destas e imersão no banho de gelo, também feita de maneira simultânea. No entanto, realizou-se o registro de temperatura em apenas uma das polpas para cada tratamento, e considerou-se portanto, que a amostra inserida sem o termopar apresentou o mesmo perfil térmico que a polpa imersa junto ao termopar. A determinação da atividade das enzimas foi feita em duplicata para cada amostra, seguindo os procedimentos descritos anteriormente (item 6.2).

A inativação térmica foi analisada baseando-se em dois modelos cinéticos de primeira ordem. O primeiro (Reação 1) considera que as possíveis isoenzimas presentes na polpa apresentam a mesma resistência térmica (Equações 6.5 e 6.6), enquanto que o segundo (Reação 2) prediz que existem duas frações de isoenzimas (α e $(1-\alpha)$) com resistências diferentes (Equações 6.7 a 6.11). Estes modelos têm sido utilizados na representação da cinética de inativação térmica de diferentes tipos de enzimas, inclusive

PODs e PPOs provenientes de outras fontes vegetais (MURASAKI-ALIBERTI et al., 2009; TEREFE et al., 2010; SIGUEMOTO; PEREIRA; GUT, 2018).



$$\frac{dA}{dt} = -kA \quad (6.5.a)$$

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (6.5.b)$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp\left(-\int_0^t k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt\right) \quad (6.6)$$



$$A = A_1 + A_2 \quad (6.7)$$

$$\frac{(A_1)_0}{A_0} = \alpha \quad (6.8)$$

$$\frac{(A_2)_0}{(A_0)} = 1 - \alpha \quad (6.9)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A_1 - k_2 A_2 \quad (6.10.a)$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (6.10.b)$$

$$k_2 = k_{02} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (6.10.c)$$

$$\begin{aligned} \frac{A}{A_0} = & \alpha \cdot \exp\left(-\int_0^t k_{01} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt\right) + \\ & + (1 - \alpha) \cdot \exp\left(-\int_0^t k_{02} \exp\left[-\frac{E_{a2}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt\right) \end{aligned} \quad (6.11)$$

Conforme apresentado no item 3.4, é importante lembrar que a cinética de primeira ordem também pode ser representada em termos de redução decimal. Sendo assim, as Equações 6.6 e 6.11 podem ser apresentadas na forma das Equações 6.12 e 6.13, respectivamente, em que os parâmetros D_{ref} e Z são análogos aos parâmetros k_0 e E_a , respectivamente.

$$\frac{A}{A_0} = \text{alog} \left(-\frac{1}{D_{ref}} \int_0^t 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z} \right)} dt \right) \quad (6.12)$$

$$\frac{A}{A_0} = \alpha \cdot \text{alog} \left(-\frac{1}{D_{ref1}} \int_0^t 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z_1} \right)} dt \right) + (1-\alpha) \cdot \text{alog} \left(-\frac{1}{D_{ref2}} \int_0^t 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{Z_2} \right)} dt \right) \quad (6.13)$$

A partir do histórico de temperatura $T(t)$ aplicado à polpa de açaí, e estimativas iniciais dadas aos parâmetros D e Z das enzimas, as integrais apresentadas nas Equações 6.12 e 6.13 foram calculadas numericamente aplicando a regra dos trapézios. Com isto, pôde-se estimar o valor predito da atividade residual enzimática (A/A_0) de cada tratamento térmico e posteriormente obter o valor da soma dos quadrados dos desvios entre os valores preditos e os valores experimentais (SQD) (Equação 6.14). Em seguida, a SQD foi minimizada utilizando a função *solver* do *Microsoft® Excel®*, otimizando-se os valores dos parâmetros D , Z e α através do algoritmo *GRG não-linear* (Gradiente Reduzido Generalizado).

$$SQD = \sum_{i=1}^n \left[(A/A_0)_{i,predito} - (A/A_0)_{i,experimental} \right]^2 \quad (6.14)$$

6.4 Pasteurização HTST da polpa de açaí em um trocador de calor a placas

6.4.1 Ensaios experimentais

Os ensaios experimentais de pasteurização da polpa de açaí descritos neste subitem foram conduzidos no Laboratório de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP – Campus São Paulo (Butantã).

O processamento térmico foi realizado de modo contínuo em um pasteurizador a placas de escala laboratorial, modelo *Armfield® FT-43A*, dotado de uma seção de aquecimento, conectada a um tubo helicoidal de retenção, e uma seção de resfriamento (Figura 6.5).

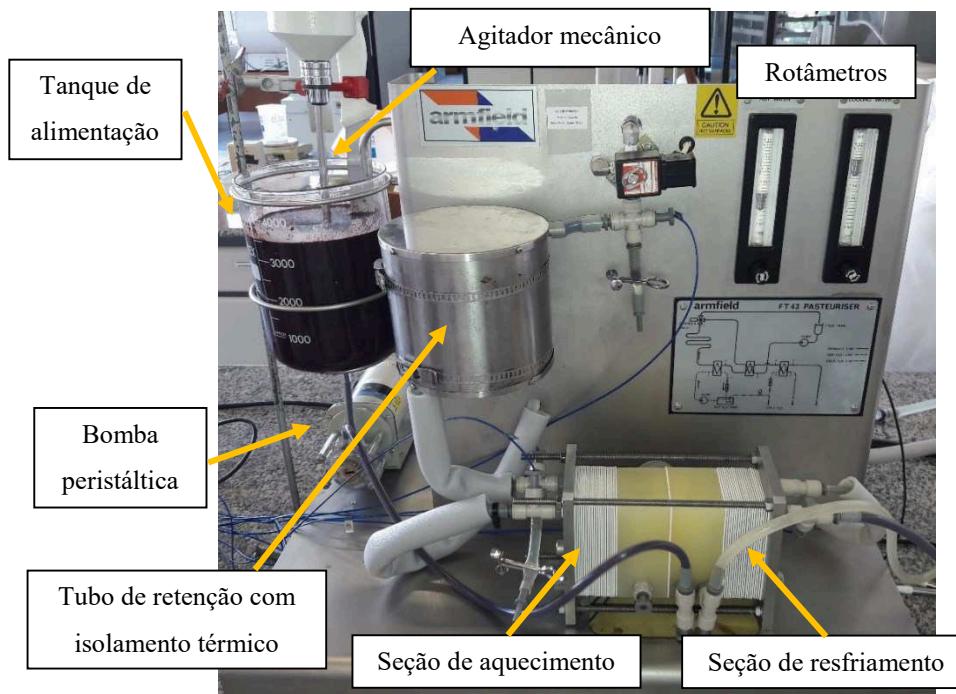


Figura 6.5 – Pasteurizador *Armfield® FT-43A* utilizado nos ensaios experimentais de tratamento térmico da polpa de açaí.

A região de regeneração de energia térmica não foi aplicada ao trocador de calor, uma vez que a inclusão desta seção inviabilizaria a simulação do processo em CFD, pois aumentaria o custo computacional para resolução numérica do problema proposto. O fato de não utilizar a seção de regeneração possibilitou que cada etapa do processo de pasteurização (aquecimento, retenção e resfriamento) pudesse ser numericamente simulada separadamente, diminuindo consideravelmente o custo computacional. Maiores detalhes sobre as simulações serão apresentados no item 6.4.3.

O equipamento consiste de um tanque de alimentação com capacidade de 4,0 L ligado a uma bomba peristáltica (modelo *Masterflex® 7017-20*), a qual se conecta à seção de aquecimento do trocador de calor a placas (TCP). Um agitador mecânico foi acoplado ao tanque de alimentação e sua hélice mantida a uma velocidade de 1000 rpm, com o objetivo de proporcionar o cisalhamento da amostra. Este procedimento foi adotado para

minimizar os efeitos de tixotropia do açaí, de modo que suas propriedades reológicas estivessem próximas ao modelo $\eta = f(\gamma, T)$ (Equação 5.1, Tabela 5.3) ajustado a partir dos dados de escoamento da polpa anteriormente submetida à ciclos de cisalhamento. Uma vez que os parâmetros deste modelo foram utilizados como dados de entrada das propriedades de escoamento da polpa nas simulações numéricas (item 6.4.3), o cisalhamento do material no tanque de alimentação possibilitou que as condições consideradas no estudo em CFD pudesse ser mais próxima das condições experimentais.

A troca térmica para o aquecimento do açaí foi estabelecida em 20 canais, sendo 10 canais para o escoamento do produto e os outros 10 canais para escoamento do fluido de aquecimento (água quente). O fornecimento de água quente foi providenciado por um banho termostático conectado a uma bomba centrífuga, sendo este sistema acoplado ao pasterizador.

As placas que dividem os canais são do tipo lisas, fabricadas em aço inoxidável e são dispostas entre gaxetas de silicone com 1,5 mm de espessura (Figura 6.6).

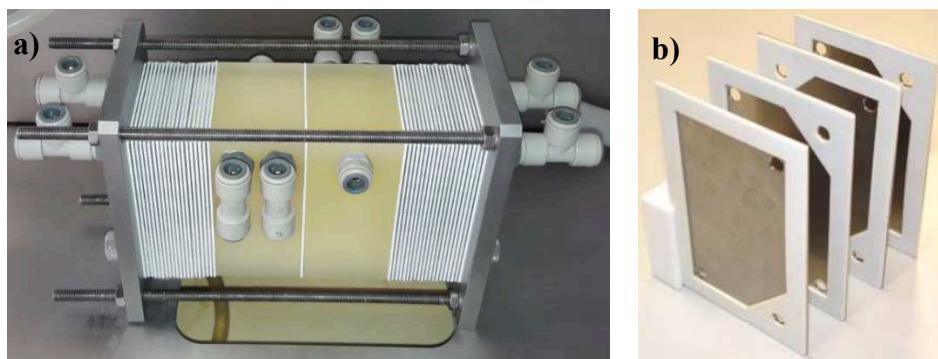


Figura 6.6 – **a)** Detalhe do trocador de calor a placas do pasterizador *Armfield® FT-43A*, contendo as seções de aquecimento (à esquerda) e resfriamento (à direita) e **b)** exemplo de placas e gaxetas utilizadas. Fonte: **a)** próprio autor; **b)** Gutierrez, Dias e Gut (2011).

Ao sair da seção de aquecimento, a polpa segue para a seção de retenção, formada por um tubo de aço inoxidável provido de isolamento térmico, com volume interno de 200 mL (Figura 6.7). A seção de retenção consiste também das mangueiras de conexão de entrada e saída do tubo de retenção. Somando-se as conexões, esta seção apresenta um volume interno total de 243,2 mL. Ao sair da retenção, o produto segue para a fase de resfriamento, estabelecida no TCP, com os canais de escoamento configurados nas mesmas

condições da seção de aquecimento. Utilizou-se neste caso, água fria, providenciada diretamente da rede pública de abastecimento, como fluido de troca térmica.

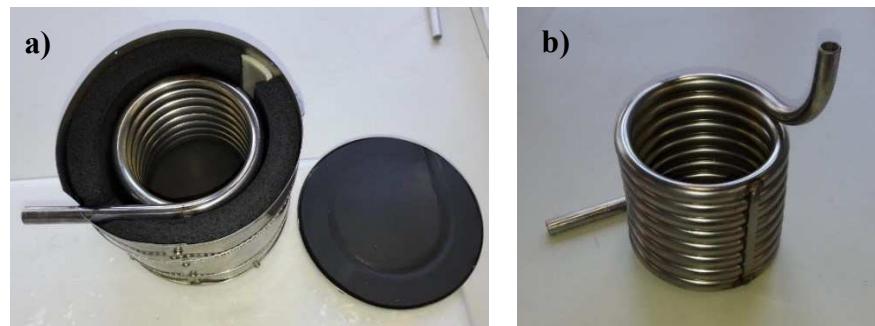


Figura 6.7 – **a)** Tubo de retenção helicoidal com isolamento térmico em espuma de poliuretano; **b)** detalhe do tubo sem o isolamento.

Termopares foram acoplados ao pasteurizador e as temperaturas foram registradas continuamente utilizando o software *LabView®* (*National Instruments®*). Três termopares foram utilizados para registro da temperatura ambiente. Apresentam-se na Figura 6.8 e na Tabela 6.1 os pontos de aquisição de dados de temperatura no equipamento.

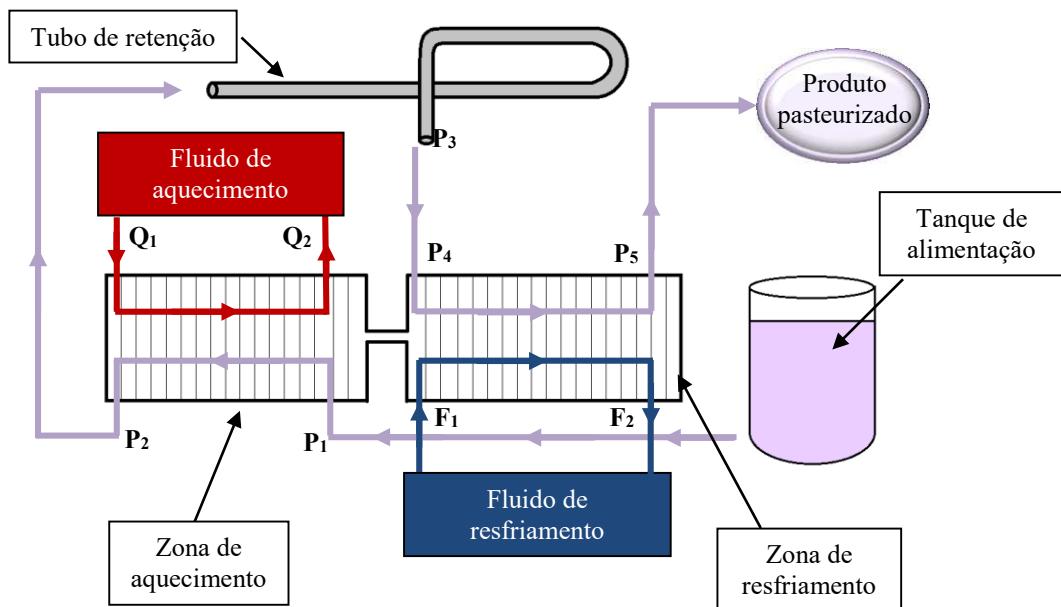


Figura 6.8 – Representação da pasteurização da polpa de açaí, com indicação dos pontos de registro de temperatura do produto (P) e dos fluidos de aquecimento (Q) e resfriamento (F).

Tabela 6.1 – Pontos de aquisição de dados de temperatura durante o processo de pasteurização da polpa de açaí.

	Fluido	Termopar	Ponto de aquisição
Polpa de açaí		P₁	Entrada da seção de aquecimento
		P₂	Saída da seção de aquecimento/entrada da seção de retenção
		P₃	Saída do tubo de retenção
		P₄	Saída da seção de retenção/entrada da seção de resfriamento
		P₅	Saída da seção de resfriamento
Água de aquecimento	Q₁	Entrada da seção de aquecimento	
	Q₂	Saída da seção de aquecimento	
Água de resfriamento	F₁	Entrada da seção de resfriamento	
	F₂	Saída da seção de resfriamento	

As características e dimensões dos componentes das seções de aquecimento/resfriamento e retenção do pasteurizador estão apresentadas na Tabela 6.2, enquanto que as medidas das gaxetas são mostradas na Figura 6.9..

Tabela 6.2 – Dimensões das seções de aquecimento e resfriamento do pasteurizador *Armfield® FT-43A*.

Seção de aquecimento e resfriamento	
Comprimento da placa metálica	120 mm
Largura da placa metálica	80 mm
Espessura da placa metálica	1,0 mm
Comprimento máximo da área molhada	100 mm
Largura máxima da área molhada	60 mm
Espessura do canal	1,5 mm
Diâmetro do orifício	8,0 mm
Fator de alargamento	1,0
Área efetiva de troca térmica	$5,01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{placa}$
Diâmetro hidráulico médio	3,0 mm

Tabela 6.3 – Dimensões dos componentes da seção de retenção do pasteurizador *Armfield® FT-43A*.

Seção de retenção			
Conexão de entrada (mangueira de silicone)	Tubo de retenção	Conexão de saída (mangueira de silicone)	
Diâmetro interno	9,5 mm	9,3 mm	6,0 mm
Diâmetro externo	14,6 mm	12,7 mm	10,0 mm
Comprimento	19,0 cm	294 cm*	105 cm
Volume interno	13,5 mL	200 mL	29,7 mL

*Comprimento linear do tubo helicoidal calculado pela razão entre o volume e a área da secção transversal: $L = V/(\pi r^2)$.

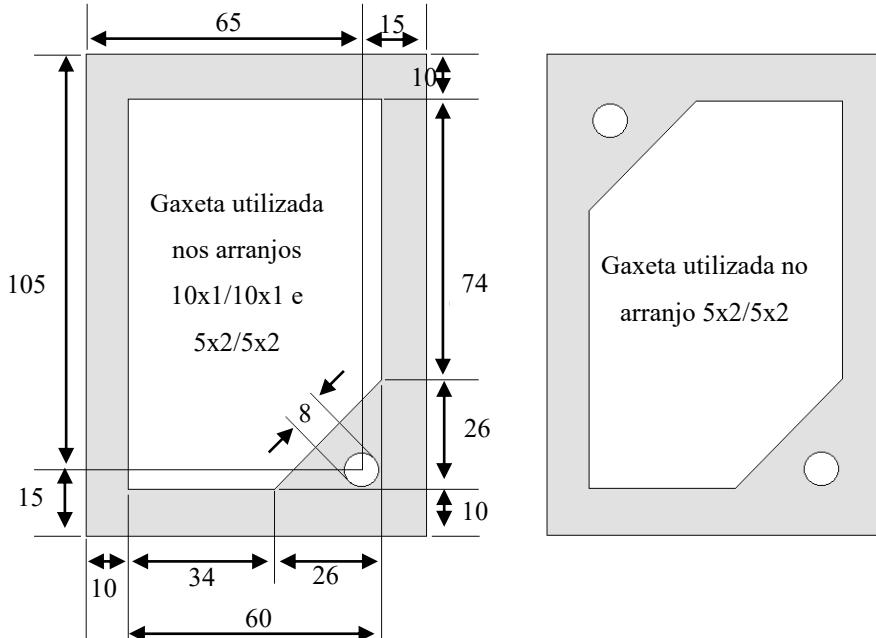


Figura 6.9 – Gaxetas utilizadas no pasteurizador a placas para tratamento térmico da polpa de açaí. As dimensões são apresentadas em milímetros.

Dois arranjos para o escoamento contracorrente foram avaliados, um com 10 passes tanto para o açaí quanto para a água de troca térmica (10x1/10x1 – arranjo em série) e outro com 5 passes tanto para a polpa quanto para o fluido de troca de calor (5x2/5x2 – arranjo em série-paralelo) (Figura 6.10). Os parâmetros das configurações dos trocadores de calor aplicados nos experimentos estão apresentados na Tabela 6.4. Em todos os ensaios, a mesma configuração utilizada na seção de aquecimento foi mantida na seção de resfriamento.

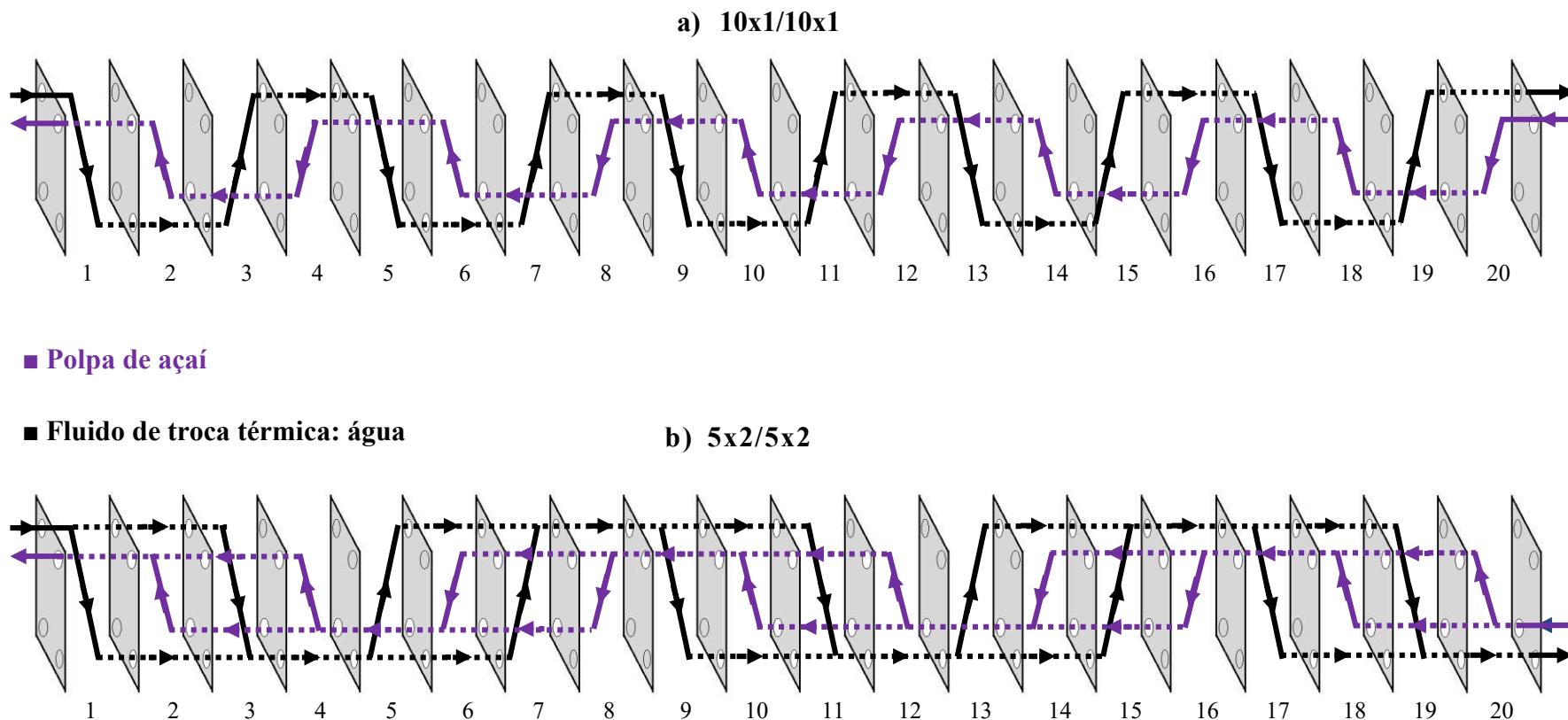


Figura 6.10 – Configurações de escoamento dos fluidos nas seções de aquecimento e resfriamento do pasteurizador a placas – **a)** escoamento em série com um canal por passe; **b)** escoamento em série-paralelo com dois canais por passe.

Tabela 6.4 – Parâmetros da configuração de escoamento adotada nos trocadores de calor a placas para o processamento térmico da polpa de açaí.

Configuração do TCP	Parâmetro	Seção de aquecimento	Seção de resfriamento
10x1/10x1	N_C	20	20
	P^1	10	10
	P^2	10	10
	Φ	4	4
	Y_h	1	0
	Y_f	1	1
5x2/5x2	N_C	20	20
	P^1	5	5
	P^2	5	5
	Φ	3	3
	Y_h	1	0
	Y_f	1	1

A vazão mássica de produto foi determinada quantificando-se a massa de polpa obtida na saída do equipamento durante um tempo cronometrado de 30 s (Equação 6.15). A partir da expressão $\rho(S, T)$ obtida pelos ensaios de determinação das propriedades físicas do açaí (Tabela 5.6), ajustou-se a vazão volumétrica do produto (Equação 6.16). O equipamento dispõe de rotâmetros e válvulas do tipo agulha para leitura e controle das vazões volumétricas dos fluidos de aquecimento e resfriamento (água). Estes medidores foram previamente calibrados.

$$\dot{m} = \frac{m}{t} \quad (6.15)$$

$$\dot{Q} = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (6.16)$$

Em que: \dot{m} : vazão mássica (kg/s); m : massa de polpa coletada (kg); t : tempo de coleta da amostra (s); \dot{Q} : vazão volumétrica (m^3/s); ρ : densidade da polpa (kg/m^3).

O tempo de residência médio teórico de cada fluido em cada seção do pasteurizador foi calculado para cada condição de pasteurização, conforme a Equação 6.17, que desconsidera a existência de zonas de estagnação de fluido e de volumes mortos nos canais de escoamento.

$$\tau = \frac{V_{\text{interno}}}{Q} \quad (6.17)$$

Em que: τ : tempo de residência teórico (s); V_{interno} : volume interno preenchido pelo fluido (m^3); Q : vazão volumétrica (m^3/s).

Para o TCP, os volumes internos preenchidos pelos fluidos dependem do arranjo do escoamento, sendo calculados conforme a Equação 6.18 (GUT, 2012). Os volumes parciais V_a , V_b , V_c e V_d são apresentados na Tabela 6.5

$$V_{\text{interno}} = 2V_a + P[(2N-1)V_b + NV_c] + V_d - V_b \quad (6.18)$$

Em que: V_{interno} : volume interno da seção de aquecimento ou resfriamento do TCP ocupado pelo fluido (m^3); P : número de passes; N : número de canais por passe; V_a : volume do conector de entrado ou saída (m^3); V_b : volume da passagem entre dois canais (m^3); V_c : volume do canal de escoamento (m^3); V_d : volume da passagem entre dois canais desconsiderando-se o volume ocupado no orifício de uma das placas (m^3).

Tabela 6.5 – Volumes internos parciais do TCP do pasteurizador *Armfield® FT43-A* (GUT, 2012)

Volume	Valor (cm^3)
V_a	1,46
V_b	0,201
V_c	8,99
V_d	0,126

Apresentam-se na Tabela 6.6 as vazões e temperaturas de entrada dos fluidos em estado estacionário nos ensaios de pasteurização da polpa de açaí, enquanto que os tempos de residência teóricos são mostrados na Tabela 6.7.

Tabela 6.6 – Condições experimentais de entrada dos fluidos no trocador de calor a placas em estado estacionário.

Configuração do TCP	Açaí		Água de aquecimento		Água de resfriamento	
	Q (L/h)	T_{ent} (°C)	Q (L/h)	T_{ent} (°C)	Q (L/h)	T_{ent} (°C)
10x1/10x1	25,0	21,0	41,1	95,2	72,0	17,0
	20,0	21,8	41,5	95,5	72,0	17,0
	15,0	22,2	42,0	96,0	72,0	17,0
5x2/5x2	30,0	19,2	41,4	95,4	72,0	18,3
	25,0	19,2	41,6	95,6	72,0	18,5
	20,0	19,3	41,8	95,8	72,0	18,5
	15,0	19,4	42,1	96,0	72,0	18,5

Tabela 6.7 – Tempos de residência médio teóricos dos fluidos em cada seção do pasteurizador *Armfield® FT-43A*.

Configuração do TCP	$Q_{açaí}$ (L/h)	Tempo de residência (s)					
		Açaí			Água		
		Aquecim.	Retenção	Resfriam.	Aquecim.	Resfriam.	
10x1/10x1	25,0	13,6	35,0	13,6	8,3	4,7	
	20,0	17,1	43,8	17,1	8,2	4,7	
	15,0	22,7	58,4	22,7	8,1	4,7	
5x2/5x2	30,0	11,5	29,2	11,5	8,3	4,7	
	25,0	13,8	35,0	13,8	8,3	4,8	
	20,0	17,2	43,8	17,2	8,2	4,8	
	15,0	23,0	58,4	23,0	8,2	4,8	

Uma vez estabelecido o regime permanente durante a processamento, amostras de polpa de açaí (cerca de 5 mL) foram coletadas na saída do aquecimento, saída do tubo de retenção e saída do resfriamento (pontos P_2 , P_3 e P_5 , respectivamente – Figura 6.8) para posterior análise de atividade das enzimas POD e PPO, as quais foram medidas conforme descrito no item 6.2. As amostras foram acondicionadas em tubos criogênicos, os quais foram imediatamente imersos em banho de gelo após a coleta da polpa. Uma vez resfriado, o açaí foi mantido congelado a -30°C por 3 a 5 dias até que as medições fossem realizadas.

6.4.2 Cálculos dos coeficientes de troca de calor

Os coeficientes de troca de calor em cada seção do pasteurizador *Armfield® FT43-A* foram calculados a partir de correlações empíricas disponíveis na literatura, utilizando-se os dados experimentais obtidos em cada condição de pasteurização da polpa de açaí.

Primeiramente, apresentar-se-á os cálculos envolvidos para estimativa dos coeficientes convectivos internos de troca de calor entre os fluidos nas seções de aquecimento e resfriamento do TCP (item 6.4.2.1), cujos valores são utilizados para o cálculo do coeficiente global de transferência de energia. Posteriormente, apresentam-se os cálculos dos coeficientes relacionados às perdas de calor do TCP e da seção de retenção para o ambiente externo (itens 6.4.2.2 e 6.4.2.3).

6.4.2.1 Coeficiente global de troca de calor nas seções de aquecimento e resfriamento do TCP

A taxa de transferência de calor entre os fluidos em um trocador de calor a placas operado em regime estacionário e sem mudanças de fase é dado pelas Equações 6.19 a 6.23. Nestes cálculos, assume-se que não há perdas de calor para o ambiente.

$$q = UAF_T \Delta T_{lm} \quad (6.19)$$

$$A = (N_C - 1)A_{placa} \quad (6.20)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{q,ent} - T_{f,sai}) - (T_{q,sai} - T_{f,ent})}{\ln[(T_{q,ent} - T_{f,sai})/(T_{q,sai} - T_{f,ent})]} \quad (6.21)$$

$$\dot{q} = \dot{m}_q c_{p,q} (T_{q,ent} - T_{q,sai}) \quad (6.22)$$

$$\dot{q} = \dot{m}_f c_{p,f} (T_{f,sai} - T_{f,ent}) \quad (6.23)$$

Em que: q : taxa de transferência de calor (W); U : coeficiente global de transferência de calor (W/(m²·K)); F_T : fator de correção da média logarítmica da diferença de temperatura; A : área efetiva de troca de calor (m²); N_C : número de canais; A_{placa} : área efetiva de troca de calor de cada placa (m²); ΔT_{lm} : média logarítmica da diferença de temperatura (°C); \dot{m}_q : vazão mássica do fluido quente (kg/s); \dot{m}_f : vazão mássica do fluido frio (kg/s); $T_{q,ent}$: Temperatura de entrada do fluido quente (°C); $T_{q,sai}$: Temperatura de saída do fluido quente (°C); $T_{f,ent}$: Temperatura de entrada do fluido frio (°C); $T_{f,sai}$: Temperatura de saída do fluido frio (°C); $c_{p,q}$: calor específico do fluido quente (J/(kg·K)); $c_{p,f}$: calor específico do fluido frio (J/(kg·K)).

O valor de F_T que aparece na Equação 6.20 depende do arranjo do escoamento dos fluidos. Para um caso ideal de escoamento puramente contracorrente, $F_T = 1$, caso contrário, $0 < F_T < 1$. O coeficiente global (U) é dado pela Equação 6.24, que representa uma associação de resistências térmicas dos fluidos, da placa metálica e das eventuais camadas de incrustações que se formam sobre as placas.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_q} + \frac{1}{h_f} + \frac{e_p}{k_{Tp}} + R_{i,q} + R_{i,f} \quad (6.24)$$

Em que: U : coeficiente global de troca de calor (W/(m²·K)); h_q : coeficiente convectivo de troca de calor do fluido quente (W/(m²·K)); h_f : coeficiente convectivo de troca de calor do fluido frio (W/(m²·K)); e_p : espessura da placa metálica (m); k_{Tp} : condutividade térmica da placa metálica (W/(m·K)); $R_{i,q}$: resistência térmica associada às incrustações do fluido quente (m²·K/W); $R_{i,f}$: resistência térmica associada às incrustações do fluido frio (m²·K/W).

Para cada condição de pasteurização, estimaram-se os coeficientes convectivos internos (h_q e h_f) por correlação empírica do número de Nusselt, que por sua vez é uma função do Reynolds e do Prandtl (Equações 6.25 e 6.26).

$$h = \frac{k_T \cdot Nu}{D_e} \quad (6.25)$$

$$Nu = a \cdot Re_{(g)}^b \cdot Pr_{(g)}^c \quad (6.26)$$

Em que: h : coeficiente convectivo de transferência de calor (W/(m²·K)); k_T : condutividade térmica do fluido (W/(m·K)); D_e : diâmetro equivalente do canal de escoamento (m); Nu : número de Nusselt; $Re_{(g)}$: Número de Reynolds ou Reynolds generalizado; $Pr_{(g)}$: Número de Prandtl ou Prandtl generalizado; a , b , c : parâmetros da correlação empírica.

Gut et al. (2004) e Carezzato et al. (2007) estimaram os valores dos parâmetros a , b e c da Equação 6.26 para o TCP do pasteurizador *Armfield® FT-43A* após inúmeros ensaios experimentais, sendo os resultados apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Valores dos parâmetros a , b e c da correlação de Nusselt (Equação 6.26) para o trocador de calor a placas do pasteurizador *Armfield® FT-43A*.

Fluido	a	b	c	Faixa de validade	Referência
Newtoniano	0,047	0,771	0,333	$10^1 < Re < 2400$ $1,8 < Pr < 6,8$	Gut et al. (2004)
Não-newtoniano (Ostwald-de-Waele)	1,42	0,320	0,333	$0,2 < Re_g < 27,5$ $81 < Pr_g < 1625$	Carezzato et al. (2007)

Os números de Reynolds e Reynolds generalizado são calculados pelas Equações 6.27 a 6.31 para a água e polpa de açaí. O Re_g de um fluido não-newtoniano cuja reologia é representada pelo modelo de Ostwald-de-Waele pode ser estimado considerando uma viscosidade generalizada (μ_g). Os parâmetros ζ e v dependem da forma da seção transversal do duto de escoamento, cujos valores são 12 e 2, respectivamente, para placas planas paralelas (DELPLACE; LEULIET, 1995).

Determinaram-se as viscosidades da água e as viscosidades generalizada da polpa para a média das temperaturas de entrada e saída no trocador de calor. Para o açaí, os valores de μ_g foram calculados considerando os parâmetros K e n do modelo de Ostwald-de-Waele estimados para o perfil de escoamento estacionário (Tabela 5.3).

$$Re = \frac{\rho v D_e}{\mu} \quad (\text{água}) \quad (6.27)$$

$$Re_g = \frac{\rho v D_e}{\mu_g} \quad (\text{polpa de açaí}) \quad (6.28)$$

$$\mu_g = K \xi^{n-1} \left(\frac{v}{D_e} \right)^{n-1} \left(\frac{vn+1}{(v+1)n} \right)^n \quad (6.29)$$

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{bw} \quad (\text{arranjo em série: } 10 \times 1 / 10 \times 1) \quad (6.30)$$

$$v = \frac{Q}{2A} = \frac{Q}{2bw} \quad (\text{arranjo em série-paralelo: } 5 \times 2 / 5 \times 2) \quad (6.31)$$

Em que: Re : número de Reynolds; Re_g : número de Reynolds generalizado; ρ : densidade do fluido (kg/m^3); v : velocidade média de escoamento (m/s); D_e : diâmetro equivalente (m); μ : viscosidade (kg/(m·s)); μ_g : viscosidade generalizada (kg/(m·s)); ξ : parâmetro geométrico do canal de escoamento; v : parâmetro geométrico do canal de escoamento; Q : vazão volumétrica (m^3/s); A : área transversal ao escoamento (m^2); b : largura do canal de escoamento (m); w : espessura do canal de escoamento (m).

Os números de Prandtl e Prandtl generalizado para a água e polpa de açaí, respectivamente, foram calculados com base no valor das propriedades físicas c_p , $\mu_{(g)}$ e k_T , dados para a média das temperaturas de entrada e saída em cada seção do TCP (Equação 6.32).

$$Pr_{(g)} = \frac{c_p \mu_{(g)}}{k_T} \quad (6.32)$$

Em que: $Pr_{(g)}$: número de Prandtl ou Prandtl generalizado; c_p : calor específico (J/(kg·K)); $\mu_{(g)}$: viscosidade ou viscosidade generalizada (kg/(m·s)); k_T : condutividade térmica (W/(m·K)).

Uma vez estimado os números de Reynolds e Prandtl, determinaram-se os valores dos coeficientes h_q e h_f (Equações 6.25 e 6.26) e posteriormente, calcularam-se os coeficientes globais de troca de calor (U) em cada seção do TCP para cada condição de pasteurização (Equação 6.24). Os valores de U foram estimados desconsiderando-se o surgimento de resistências térmicas devido à formação de incrustações sobre as paredes das placas ($R_{i,q} = R_{i,f} = 0$).

6.4.2.2 Coeficiente convectivo externo nas superfícies do TCP

Uma vez que o pedestal da seção de aquecimento apresenta uma área externa considerável e está em contato direto com a água de aquecimento na entrada do TCP, é possível que perdas de energia significativas possam ocorrer entre a superfície deste pedestal e o ambiente externo (ar). Portanto, estimou-se o coeficiente convectivo externo (h) de troca de calor para a maior superfície do pedestal (Figura 6.11). O valor de h foi calculado pela correlação empírica de Churchill e Chu (1975), proposta para convecção natural sobre uma placa plana vertical (Equações 6.33 a 6.35).

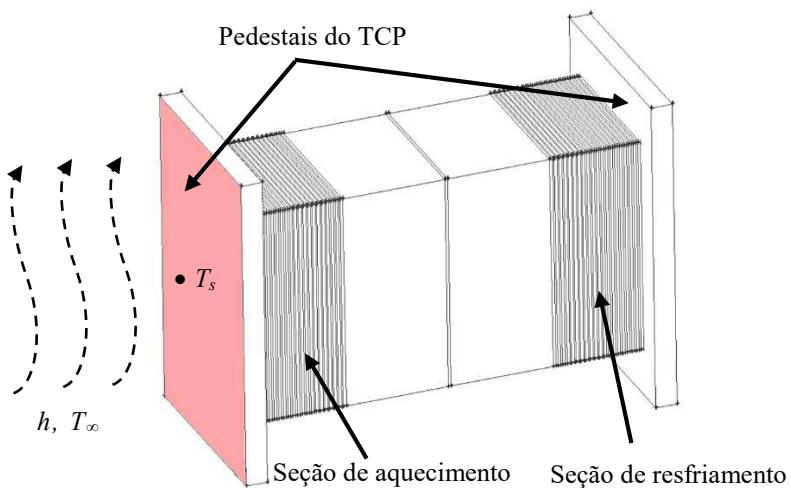


Figura 6.11 – Esquema do TCP, com as seções de aquecimento e resfriamento delimitadas pelos pedestais.

$$Nu_L = \left[0,825 + \frac{0,387 Ra_L^{1/6}}{\left[1 + (0,492 / \text{Pr})^{9/16} \right]^{8/27}} \right]^2 \quad (6.33)$$

$$Ra_L = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu\alpha} \quad (6.34)$$

$$h = \frac{Nu_L k_{tar}}{L} \quad (6.35)$$

Em que: Nu_L : número de Nusselt para convecção sobre uma placa vertical; Ra_L : número de Rayleigh para convecção sobre uma placa vertical; Pr : número de Prandtl; g : aceleração da gravidade (m/s^2); β : coeficiente de expansão térmico-volumétrico ($^{\circ}\text{C}^{-1}$); T_s : temperatura da superfície ($^{\circ}\text{C}$); T_∞ : temperatura do ar ambiente ($^{\circ}\text{C}$); L : comprimento da placa (m); ν : viscosidade cinemática (m^2/s); α : difusividade térmica (m^2/s); h : coeficiente convectivo de troca de calor ($\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$); k_{tar} : condutividade térmica do ar ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

As propriedades do ar (Pr , β , ν , α e k_T) foram dadas para uma temperatura de filme (T_{filme}) considerando T_s e T_∞ como sendo as temperaturas de entrada da água de aquecimento e do ar ambiente, respectivamente, segundo as condições experimentais (Equação 6.36).

$$T_{filme} = \frac{T_s + T_\infty}{2} \cong \frac{T_{q,ent} + T_\infty}{2} \quad (6.36)$$

Os coeficientes convectivos estimados foram utilizados como condições de contorno nas simulações numéricas da pasteurização da polpa de açaí (item 6.4.3). Desconsideraram-se perdas de calor para o outro pedestal, acoplado à seção de resfriamento, uma vez que este encontrava-se em contato direto com a água de resfriamento na entrada do TCP, cuja temperatura era próxima à temperatura do ar ambiente. Assumiu-se que todas as demais superfícies externas do TCP também eram adiabáticas.

6.4.2.3 Coeficiente global de troca de calor na seção de retenção

As perdas de calor na seção de retenção também foram levadas em consideração para estabelecer as condições de contorno nas simulações numéricas das transferências de energia do tubo helicoidal e suas conexões de entrada e saída. Assumiu-se um coeficiente

global de troca térmica (U_i) dado em relação à área molhada ($A_i = \pi D_i L$) e calculado a partir dos dados experimentais de temperatura. Uma vez que essas foram registradas no início da mangueira de conexão de entrada, saída do tubo helicoidal, e final da conexão de saída (P_2 , P_3 e P_4 , respectivamente), calculou-se U_i para duas regiões da seção de retenção: mangueira de entrada juntamente com o tubo helicoidal (U_{i1} – entre P_2 e P_3); e mangueira de saída (U_{i2} – entre P_3 e P_4) (Figura 6.12). Para a primeira, considerou-se o diâmetro interno da mangueira de entrada como sendo o mesmo diâmetro interno do tubo helicoidal. Esta aproximação representa uma diferença de apenas 0,13% no valor de A_i para esta zona (mangueira de entrada junto ao tubo de retenção).

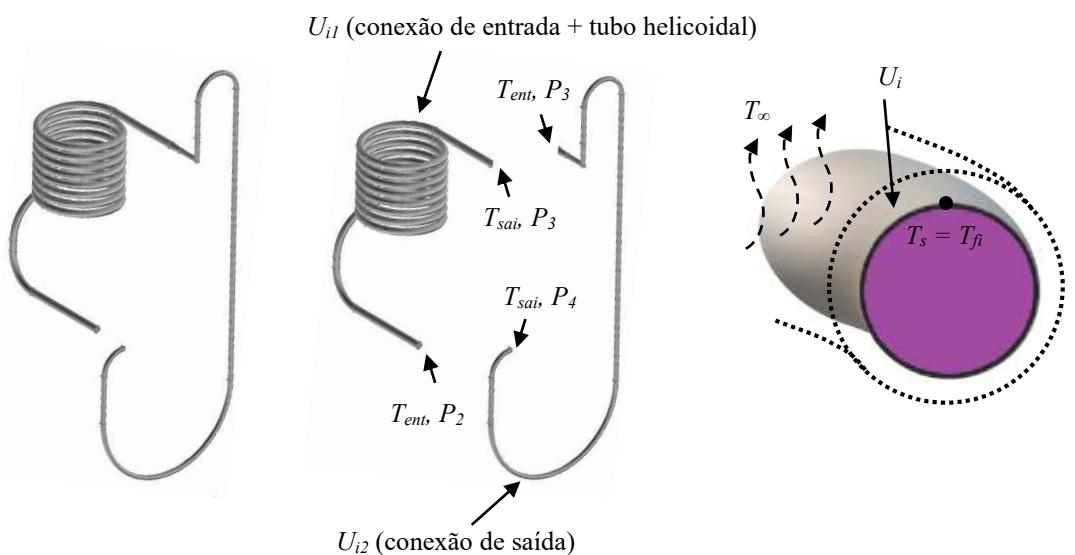


Figura 6.12 – Esquema da seção de retenção com os volumes de controle para determinação dos coeficientes globais de troca de calor com o ambiente externo.

Os coeficientes U_i foram calculados conforme as Equações 6.37 e 6.38, considerando que não há resistência de transferência de calor da polpa de açaí até a parede interna das tubulações. Neste caso, a temperatura da superfície interna das conexões e do tubo helicoidal (T_s) é a mesma da polpa de açaí (T_{fi}). Sendo assim, T_{fi} é dado como a média das temperaturas de entrada e saída da polpa em cada zona de cálculo (T_{ent} e T_{sai} , respectivamente).

$$q = \dot{m} c_p (T_{ent} - T_{sai}) \quad (6.37)$$

$$U_i = \frac{q}{A_i (T_{fi} - T_{\infty})} \quad (6.38)$$

6.4.3 Simulação numérica (CFD)

A fluidodinâmica computacional foi aplicada na simulação numérica do tratamento térmico da polpa de açaí utilizando o *software Fluent® v. 18.1 (Ansys®)*. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Modelagem e Simulação em Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia Química (Curso de Engenharia de Alimentos) da UFU – Campus Patos de Minas, utilizando um computador com as seguintes configurações:

- 2 processadores *Intel® Xeon® E5 2620 v4* de 2,10 GHz contendo 8 núcleos cada;
- 2 memórias servidor DDR4 *Kingston® KVR2R15D4/16*, de 16 GB cada;
- placa de vídeo VGA 2GB *Geforce® GT730*;
- sistema operacional *Microsoft® Windows® 10 Pro*.

Para cada condição de pasteurização, a resolução foi feita separadamente em três etapas: aquecimento da polpa, retenção, resfriamento. Ou seja, primeiramente simulou-se numericamente o processamento do açaí somente na seção de aquecimento do TCP. Neste caso as condições de contorno de entrada do açaí e da água foram assumidas conforme as condições dos ensaios experimentais (ver Tabela 6.6).

Convergidos os resultados, utilizou-se os valores médios das variáveis na saída da polpa desta seção como condições de contorno de entrada na simulação seguinte, realizada para a seção de retenção. Da mesma forma, após a convergência dos resultados, os valores médios das variáveis no contorno de saída desta simulação foram utilizados como condições de contorno de entrada da polpa de açaí na resolução numérica do processamento térmico na seção de resfriamento. Nesta última simulação, as condições de contorno de entrada da água de resfriamento foram assumidas conforme os dados experimentais (ver Tabela 6.6). Em todas as simulações, a condição de pressão manométrica igual a zero foi atribuída como contorno em todas as saídas de fluido.

A geometria de cada seção do TCP foi criada no *software Gambit® v. 2.4.6 (Ansys®)* e posteriormente aplicou-se a malha. Todas as malhas foram geradas utilizando somente elementos hexaédricos (malha regular).

As simulações numéricas das fases de aquecimento e resfriamento foram feitas utilizando-se as mesmas malhas, às quais foram implementados os volumes de controle de água, açaí, gaxetas e placas metálicas (Figura 6.13).

A discretização dos volumes de controle para o arranjo do trocador de calor nas configurações 10x1/10x1 e 5x2/5x2 foram feitas com o mesmo número de células, mantendo-se o mesmo padrão de refino em cada canal, alterando-se porém, as posições de entrada e saída dos fluidos no TCP, ao longo dos canais, assim como a disposição das gaxetas.

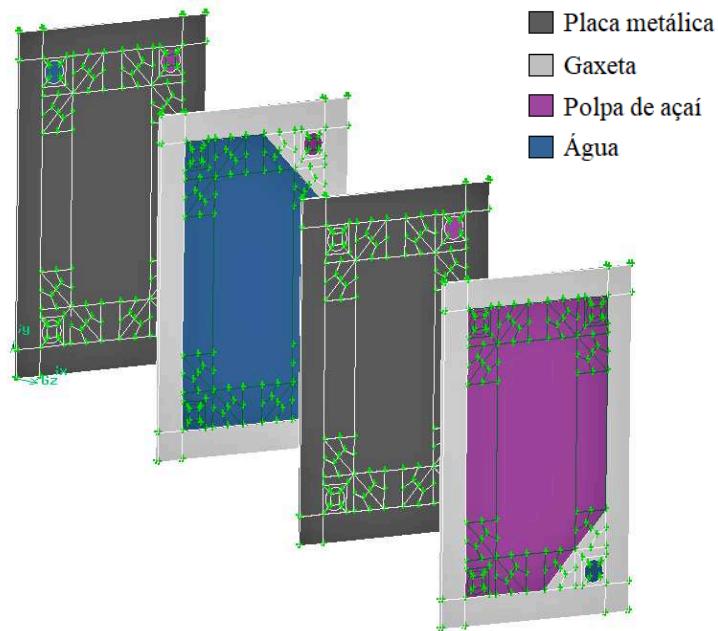


Figura 6.13 – Volumes de controle implementados na geometria do TCP para aplicação das malhas.

A seção de retenção foi projetada considerando-se os comprimentos e dimensões internas das mangueiras de conexões de entrada e saída, além é claro, do tubo helicoidal de aço. Uma vez que as mangueiras de silicone são flexíveis, o *layout* das curvas das conexões fora aproximado à configuração real, embora represente de forma fidedigna o comprimento das tubulações.

Testes de independência de malha foram realizados para a fase de aquecimento na condição que representa maior velocidade de escoamento da polpa de açaí: $Q_{açaí} = 25 \text{ L/h}$ e configuração 10x1/10x1. Este estudo é apresentado no Apêndice B. Avaliou-se a

qualidade do refino da malha pelo parâmetro *Equisize Skew*, que estabelece o grau de assimetria dos elementos discretos do volume de controle. O valor deste parâmetro é compreendido entre 0 e 1, sendo que a qualidade da malha é melhor, quanto mais elementos estiverem na faixa próximo de 0 para o valor de *Equisize Skew*. Pelos resultados dos testes, optou-se por utilizar uma malha contendo 963.134 elementos, apresentada em detalhes na Figura 6.14.

Um teste análogo foi aplicado para análise da independência de malhas da seção de retenção na condição de maior velocidade de escoamento da polpa de açaí, neste caso, $Q_{açaí} = 30 \text{ L/h}$. Pelos resultados obtidos, reportados no Apêndice C, optou-se por uma malha contendo 177.120 elementos. A ilustração desta malha é apresentada na Figura 6.15.

As paredes externas do trocador de calor a placas foram assumidas adiabáticas, com exceção do pedestal acoplado à seção de aquecimento (Figura 6.11 e Figura 6.14). Com o objetivo de minimizar os desvios dos resultados numéricos, consideraram-se perdas de calor por convecção na maior superfície deste pedestal. Neste caso, calculou-se o coeficiente convectivo de transferência de calor (h) conforme descrito no item 6.4.2.2. Os valores calculados de h , assumidos em cada simulação numérica da fase de aquecimento, estão apresentados na Tabela 6.9.

As perdas de energia na seção de retenção também foram consideradas nas simulações e os coeficientes globais de troca de calor (U_i), calculados conforme descrito no item 6.4.2.3, foram utilizados como condições de contorno da parede interna do tubo de retenção e de suas mangueiras de conexão de entrada e saída. Os valores de U_i estão apresentados também na Tabela 6.9.

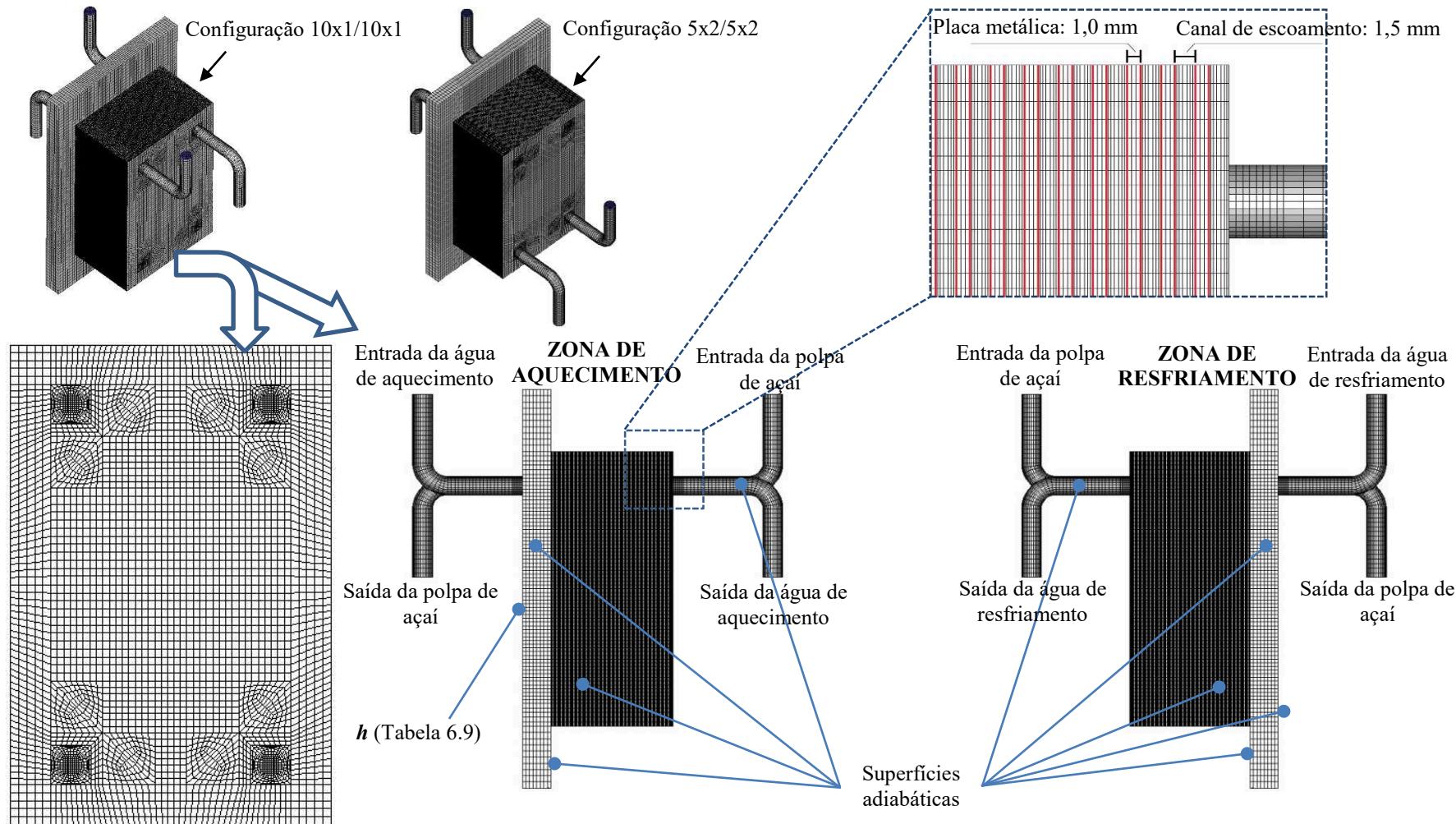


Figura 6.14 – Detalhe das malhas das seções de aquecimento e resfriamento do TCP aplicadas nas simulações por CFD.

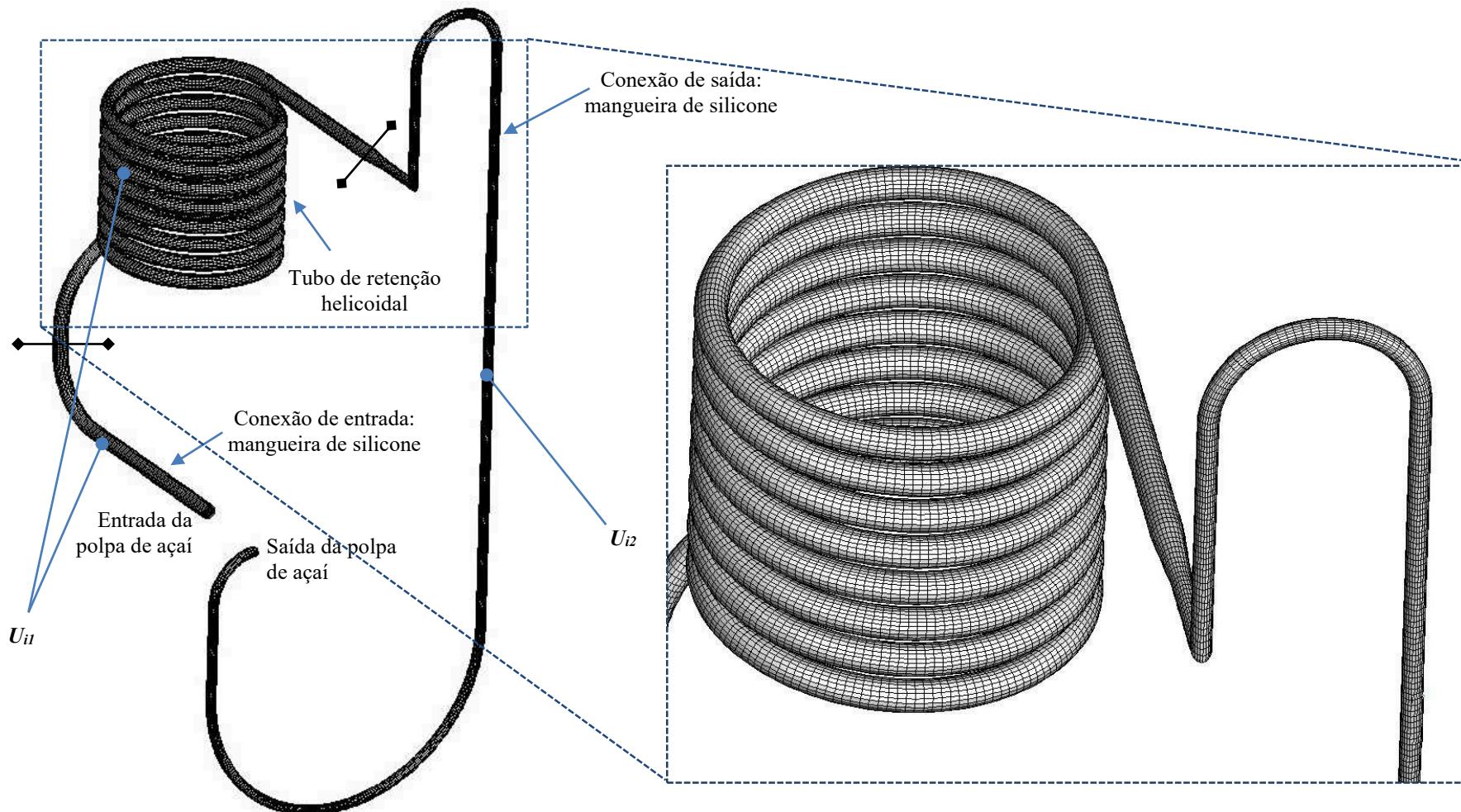


Figura 6.15 – Detalhe da malha do tubo de retenção e suas mangueiras de conexão aplicadas nas simulações por CFD.

Tabela 6.9 – Valores estimados dos coeficientes de troca de calor aplicados como condições de contorno nas seções de aquecimento e retenção da polpa de açaí.

Configuração do TC	$Q_{açaí}$ (L/h)	T_{∞} (°C)	h (W/(m ² ·K)) – superfície externa do pedestal conectado à seção de aquecimento	U_i (W/(m ² ·K)) – zona de retenção	Conexão de saída
				Conexão de entrada juntamente com o tubo de retenção termicamente isolado	
10x1	25	18,5	6	10	68
	20	18,7	6	9	107
	15	18,8	6	9	65
5x2	30	20,2	6	7	91
	25	20,1	6	4	77
	20	20,1	6	7	82
	15	20,1	6	10	55

Embora o fato de U_i , utilizado como condição de contorno nas simulações numéricas, ter sido estimado diretamente a partir dos dados experimentais não represente uma maneira coerente para comparação dos resultados numéricos em relação aos experimentais, este método mostrou-se necessário uma vez que a sua determinação por correlações empíricas tornou-se impraticável. Isto ocorreu porque os fluxos de transferência de calor na seção de retenção (tubo helicoidal e mangueiras de conexão) são complexos, apresentando regiões de isolamento térmico com geometrias complexas e escoamento no interior de uma válvula difusora. Além disso, há locais de contato das mangueiras de conexão com a mesa de granito que sustenta o pasteurizador, e portanto, perdas significativas de calor podem ocorrer não apenas com o ar ambiente.

Os dados de entrada das propriedades físicas dos materiais envolvidos na modelagem numérica, polpa de açaí, água (fluído de aquecimento e resfriamento), aço inoxidável (placa metálica) e borracha de silicone (gaxeta), estão apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Dados de entrada das propriedades físicas dos materiais envolvidos na simulação numérica da pasteurização da polpa de açaí.

Propriedade física	Temperatura (K)									
	280	290	300	310	320	330	340	350	360	373,15
Água										
$\rho(T)$ (kg/m ³)										$819,1 + 1,490(T) - 2,993 \cdot 10^{-3}(T)^2$
c_p (J/(kg·K))	4201	-	4181	-	4181	-	4188	-	4202	4216
k_T (W/(m·K))	0,585	-	0,613	-	0,640	-	-	-	0,660	0,680
μ (kg/(m·s))	-	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-4}$	$4,89 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$
Polpa de açaí										
$\rho(T)$ (kg/m ³)										$903,0 + 1,137(T) - 2,507 \cdot 10^{-3}(T)^2$
$c_p(T)$ (J/(kg·K))										$3520 + 1,367(T)$
$k_T(T)$ (W/(m·K))										$3,772 \cdot 10^{-2} + 1,651 \cdot 10^{-3}(T)$
$\eta(T)$ (kg/(m·s))										$0,449 \exp \left[757,5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{283,15} \right) \right] \gamma^{-0,483}$
Aço inoxidável										
ρ (kg/m ³)										8100 (constante)
c_p (J/(kg·K))										472 (constante)
k_T (W/(m·K))										14,1 (constante)
Borracha de silicone										
ρ (kg/m ³)										1200 (constante)
c_p (J/(kg·K))										1200 (constante)
k_T (W/(m·K))										0,25 (constante)

As propriedades do açaí foram estabelecidas conforme os resultados estimados de $\rho(S,T)$, $c_p(S,T)$ e $k_T(S,T)$, anteriormente apresentados na Tabela 5.6, Tabela 5.7 e Tabela 5.10, respectivamente, considerando $S = 12,7\%$, que representa a concentração de sólidos determinada para o lote de polpa de açaí utilizado nos experimentos. Dados de viscosidade foram inseridos conforme a Equação 5.1 com os parâmetros apresentados na Tabela 5.3. As propriedades da água, aço inoxidável e borracha de silicone foram obtidas de Kreith, Manglik e Bohn (2011).

Primeiramente, as simulações procederam-se com a resolução numérica das Equações de Continuidade, Energia e Momento para condição de estado estacionário, adotando-se o esquema de acoplamento pressão-velocidade SIMPLEC (*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*). Como critério de convergência, assumiu-se um resíduo de 10^{-5} para as variáveis das Equações de Continuidade e de Momento, e de 10^{-8} para as variáveis da equação de energia.

Uma vez estabelecida a convergência, o modelo de resolução das equações de transporte de espécies químicas com reações (Equação 6.39) foi habilitado para que a resolução numérica da degradação das enzimas de interesse pudesse ser acoplada à simulação. Neste caso, assumiu-se a polpa de açaí como sendo uma mistura, composta por A_1 , A_2 e D , sendo estas espécies associadas às isoenzimas nas suas formas ativa (A_1 e A_2) e degradada (D). Obviamente, os dados de entrada para as propriedades físicas de cada espécie e da mistura foram os mesmos apresentados na Tabela 6.10 para polpa de açaí. O modelo da reação de degradação térmica da enzima de interesse foi inserido pela compilação de uma *UDF* (*User Defined Function*), apresentada no item 7.3.1 da seção de resultados e discussão.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i v) = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + R_i \quad (6.39)$$

Em que: C_i : concentração da espécie química (kg/m^3 ou mol/m^3); t : tempo (s); v : velocidade (m/s); D_i : coeficiente de difusão (m^2/s); R_i : taxa de reação química ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ou $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$).

Na Equação 6.39, o primeiro e segundo termos do lado esquerdo da igualdade se referem ao termo transiente e ao transporte convectivo da espécie química i , respectivamente. Já o primeiro e o segundo termos do lado direito dizem respeito,

respectivamente, ao transporte difusivo e à taxa de reação química em que o composto é formado ou consumido. O termo D_i se refere ao coeficiente difusivo do composto i no meio. Para as enzimas de interesse presentes na polpa de açaí, seria muito complexo determinar o valor de D_i . Portanto, o transporte e degradação térmica das enzimas tiveram de ser simulados desconsiderando-se o termo difusivo. Para isto, assumiu-se um valor de D_i de $1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ que apresenta uma ordem de grandeza muito menor que os coeficientes de difusão em meio líquido ($D_i \approx 10^{-9}$) (WELTY et al., 2008). Nesta situação, a contribuição do termo difusivo no transporte da espécie é insignificante quando comparado aos termos convectivos e de reação.

A atividade enzimática em um meio reacional é diretamente proporcional à concentração de enzimas. Sendo assim, embora a concentração das enzimas de interesse apresentadas neste estudo não tenha sido quantificada em nenhum dos ensaios experimentais, assumiu-se que as frações de A_1 e A_2 obtidas nas simulações fossem iguais a atividade residual de cada isoenzima (fração de $A_1 = A_1/A_0$; fração de $A_2 = A_2/A_0$). Sendo assim, a fração de enzima ativa total (A) é igual a atividade residual enzimática (fração de $A = A/A_0$), enquanto que a fração de enzima inativa (D) é igual ao valor complementar da atividade residual (fração de $D = 100 - A/A_0$). Assim sendo, os valores das frações de A e D obtidos nas simulações em CFD foram comparados aos resultados experimentais de atividade residual enzimática ao longo do processo de pasteurização da polpa de açaí.

Uma vez que a equação de transporte de espécies químicas com reação volumétrica foi habilitada, a resolução numérica prosseguiu em estado transiente mantendo-se o método de acoplamento pressão-velocidade SIMPLEC com um critério de convergência de 10^{-5} para as espécies químicas.

A resolução das Equações da Continuidade, Momento e Energia prosseguiu a partir dos dados convergidos para o estado permanente (primeira etapa da simulação), mantendo-se os critérios de convergência anteriormente adotados (10^{-5} – continuidade e momento; 10^{-8} – energia). O processamento transiente iniciou-se com um passo de tempo (*time step*) de $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, sendo este aumentado progressivamente até um limite máximo de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Os cálculos iterativos ao longo do tempo foram feitos adotando-se o método implícito de primeira ordem. Os valores médios de temperatura de saída dos fluidos e fração das espécies A_1 , A_2 e D na saída da polpa de açaí foram monitorados ao longo da simulação,

sendo assumido um regime estacionário quando todas estas variáveis permaneceram constantes por um tempo mínimo de processamento equivalente a 30 s (Figura 6.16).

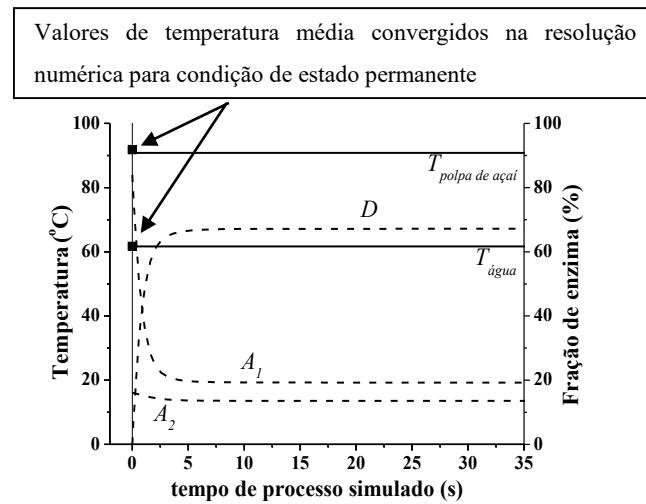


Figura 6.16 – Exemplo de dados de temperatura média e frações médias de POD ativa (A_1) e inativa (D) na saída do TCP durante a resolução numérica em estado transiente.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, neste capítulo serão demonstrados e discutidos os resultados da análise da cinética de degradação térmica das antocianinas e das enzimas peroxidase e polifenoloxidase. Em seguida, apresentam-se as respostas e a discussão do estudo experimental e numérico da pasteurização da polpa de açaí.

7.1 Cinética de degradação térmica de antocianinas

A concentração de antocianinas, expressa em cianidina-3-glicosídio, quantificada na polpa antes da incubação em banho termostático (C_0) foi $575 \pm 15,3$ mg/L. As curvas de degradação térmica das antocianinas estão apresentadas na Figura 7.1.

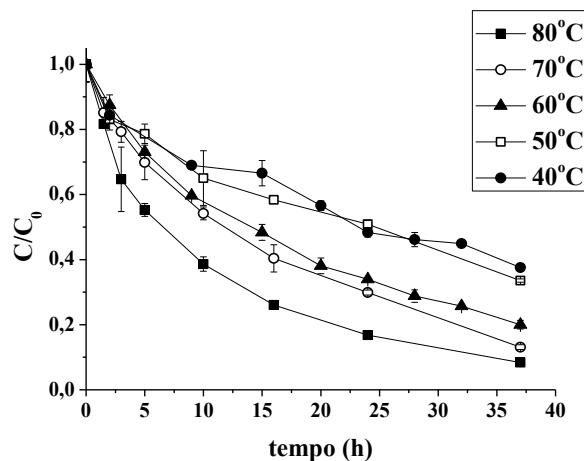


Figura 7.1 – Degradação térmica de antocianinas presentes na polpa de açaí.

O modelo cinético de degradação de primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais e obteve melhor coeficiente de determinação em todas as temperaturas avaliadas quando comparado aos modelos de ordem 0 e ordem 2 (Tabela 7.1). Portanto, considerou-se que a degradação térmica das antocianinas segue a cinética de primeira ordem.

Tabela 7.1 – Coeficientes de determinação dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais de degradação térmica das antocianinas.

Temperatura (°C)	R ²		
	Ordem 0	1 ^a Ordem	2 ^a Ordem
40	0,933	0,973	0,972
50	0,920	0,976	0,966
60	0,924	0,993	0,969
70	0,917	0,994	0,903
80	0,800	0,982	0,950

Outros trabalhos da literatura também apontam uma cinética de primeira ordem de degradação térmica de antocianinas presentes em diferentes frutas, tais como acerola (*Malpighia emarginata*), juçara (*Euterpe edulis* Martius), uva (*Vitis vinifera*) e mirtilo (*Vaccinium achesi*) (KECHINSKI et al., 2010; PERON; FRAGA; ANTELO, 2017; SILVA; CRISPIM; VIEIRA, 2017).

As constantes de inativação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para cada temperatura, calculados a partir do modelo de primeira ordem, são apresentados na Tabela 7.2. As antocianinas presentes na polpa de açaí apresentaram maior estabilidade térmica que aquelas presentes na acerola estudada por Silva, Crispim e Vieira (2017). No entanto, a resistência ao aquecimento foi menor quando comparada à uva e à juçara (PERON; FRAGA; ANTELO, 2017), sendo esta última uma fruta de características muito semelhantes ao açaí. Em comparação com o mirtilo, as antocianinas deste presente trabalho foram mais estáveis em temperaturas mais altas, mas por outro lado, foram degradadas mais rapidamente em temperaturas até 60°C (KECHINSKI et al., 2010).

A energia de ativação do processo de degradação térmica, calculada pelo modelo de Arrhenius (Equação 7.1), foi 24,16 kJ/mol ($R^2 = 0,970$), sendo este resultado o menor em comparação com os outros frutos apresentados na Tabela 7.2.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7.1)$$

Tabela 7.2 – Parâmetros cinéticos de degradação térmica de antocianinas de diferentes vegetais.

Temp. (°C)	Açaí (Presente trabalho)		Acerola (SILVA; CRISPIM; VIEIRA, 2017)		Juçara (PERON; FRAGA; ANTELO, 2017)		Uva (PERON; FRAGA; ANTELO, 2017)		Mirtilo (KECHINSKI et al., 2010)	
	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)
40	$4,04 \cdot 10^{-4}$	28,6	---	---	---	---	---	---	$6,40 \cdot 10^{-5}$	180,5
50	$4,47 \cdot 10^{-4}$	25,8	---	---	$2,2 \cdot 10^{-5}$	516	$1,23 \cdot 10^{-4}$	94	$2,73 \cdot 10^{-4}$	42,3
60	$6,95 \cdot 10^{-4}$	16,6	$2,94 \cdot 10^{-3}$	3,9	$1,01 \cdot 10^{-4}$	114	$4,57 \cdot 10^{-4}$	25	$4,57 \cdot 10^{-4}$	25,3
70	$8,67 \cdot 10^{-4}$	13,3	$5,25 \cdot 10^{-3}$	2,2	$4,26 \cdot 10^{-4}$	27	$1,53 \cdot 10^{-3}$	7,5	$1,35 \cdot 10^{-3}$	8,6
80	$1,08 \cdot 10^{-3}$	10,7	$1,04 \cdot 10^{-2}$	1,1	$6,48 \cdot 10^{-4}$	18	$2,83 \cdot 10^{-3}$	4	$2,25 \cdot 10^{-3}$	5,1
90	---	---	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,52	$1,25 \cdot 10^{-3}$	9	$5,45 \cdot 10^{-3}$	2	---	---
E_a (kJ/mol)	24,16		68,04		99,77		93,62		80,40	
k_0 (min ⁻¹)	4,03		$1,33 \cdot 10^8$		$1,85 \cdot 10^{11}$		$1,22 \cdot 10^{11}$		$2,04 \cdot 10^9$	

Assumindo um tratamento isotérmico a 90°C por 1 min para pasteurização da polpa, a estimativa dada pelo modelo cinético obtido é de que este processo resultaria em uma perda de antocianinas de menos de 0,2%. Ainda que fosse considerado um tempo de 10 min nesta mesma temperatura, a perda seria estimada em cerca de 1,3%. Estes resultados indicam, portanto, que as antocianinas do açaí apresentam boa estabilidade térmica aos processos de pasteurização.

7.2 Cinética de degradação térmica das enzimas POD e PPO

Os parâmetros cinéticos calculados para os modelos de inativação térmica apresentados nas Equações 6.12 e 6.13, juntamente com os coeficientes do ajuste, são mostrados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Parâmetros cinéticos dos modelos de inativação térmica de primeira ordem estimados para as enzimas POD e PPO.

Enzima	Modelo cinético	Parâmetro						
		D_{ref1} (ou D_{ref}) (s)	Z_1 (ou Z) (°C)	D_{ref2} (s)	Z_2 (°C)	T_{ref} (°C)	α	R^2
POD	Eq. 6.12	12,2	4,4	-	-	89	-	0,868
	Eq. 6.13	7,10	4,3	254	2,4	89	0,839	0,955
PPO	Eq. 6.12	37,7	7,9	-	-	80	-	0,638
	Eq. 6.13	$7,50 \cdot 10^{-1}$	4,4	505	7,5	80	0,655	0,914

Tanto para a PPO quanto para a POD, o modelo cinético de primeira ordem que considera que existem duas isoenzimas com diferentes resistências térmicas foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais. Houve uma boa representatividade deste modelo aos resultados de inativação da peroxidase, tendo sido obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,955. Com os valores estimados de D_{ref} e Z , calcularam-se os respectivos valores de D para a cinética de degradação com duas isoenzimas em cada uma

das temperaturas aplicadas aos ensaios experimentais (Equação 3.8). Pela Equação 3.4, determinaram-se as constantes de inativação térmica (k) e então, regressões lineares permitiram a determinação dos parâmetros k_0 e E_a do modelo de Arrhenius, com $R^2 > 0,999$ em todos os ajustes. Os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) também foram calculados (Tabela 7.4).

Observa-se que os valores de E_a da inativação térmica das enzimas são maiores que a E_a de degradação das antocianinas (Tabela 7.2). Logo, conforme discutido no item 3.4, tratamentos HTST serão mais vantajosos no sentido de minimizar as perdas destes compostos fenólicos (ver Figura 3.8).

A partir dos valores dos parâmetros D_{ref} e Z , é possível calcular o valor F_{ref} (Equação 3.12) e então, comparar o tratamento aplicado ao estudo cinético de inativação térmica das enzimas a um tratamento isotérmico na temperatura de referência. Apresentam-se na Tabela 7.5 e Tabela 7.6 os valores de atividade relativa calculados em cada ponto experimental em função de seus respectivos F_{ref} para o modelo de duas isoenzimas. É importante lembrar que o tempo apresentado para o binômio não inclui o tempo durante o aquecimento da amostra até atingir a temperatura desejada de tratamento, assim como também não inclui o tempo de resfriamento após a imersão da amostra no banho de gelo. Como ilustração, apresenta-se na Figura 7.2 o histórico de temperatura de alguns desses pontos.

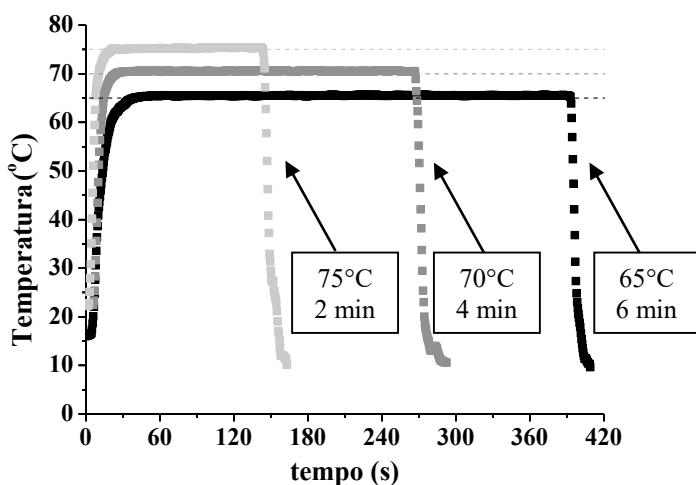


Figura 7.2 – Histórico de temperatura da polpa de açaí em alguns dos binômios tempo-temperatura aplicados no estudo cinético de degradação térmica das enzimas POD e PPO.

Tabela 7.4 – Parâmetros cinéticos de degradação em cada temperatura para duas isoenzimas com diferentes resistências térmicas.

Enzima	Parâmetro	Temperatura (°C)				
		75	80	82	85	89
POD	D_1 (s)	$1,35 \cdot 10^4$	910	309	61,4	7,10
	D_2 (s)	$1,39 \cdot 10^8$	$1,24 \cdot 10^6$	$1,88 \cdot 10^5$	$1,11 \cdot 10^4$	254
	k_1 (s ⁻¹)	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$7,44 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-1}$
	k_2 (s ⁻¹)	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$9,07 \cdot 10^{-3}$
	$t_{1/2(1)}$ (s)	$4,06 \cdot 10^3$	274	93,2	18,5	2,14
	$t_{1/2(2)}$ (s)	$4,18 \cdot 10^7$	$3,73 \cdot 10^5$	$5,65 \cdot 10^4$	$3,33 \cdot 10^3$	76,4
	k_{01} (s ⁻¹)			$3,82 \cdot 10^{-2}$		
	k_{02} (s ⁻¹)			$2,15 \cdot 10^{-4}$		
	E_{a1} (J/mol)			$5,65 \cdot 10^5$		
	E_{a2} (J/mol)			$9,89 \cdot 10^5$		

(continua)

Tabela 7.4 – Parâmetros cinéticos de degradação em cada temperatura para duas isoenzimas com diferentes resistências térmicas.

Enzima	Parâmetro	Temperatura (°C)					
		65	70	75	80	85	89
PPO	D_1 (s)	$1,78 \cdot 10^3$	133	9,99	$7,50 \cdot 10^{-1}$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-3}$
	D_2 (s)	$5,08 \cdot 10^4$	$1,09 \cdot 10^4$	$2,35 \cdot 10^3$	505	109	31,7
	k_1 (s ⁻¹)	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$	3,07	40,9	325
	k_2 (s ⁻¹)	$4,53 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$7,26 \cdot 10^{-2}$
	$t_{1/2(1)}$ (s)	535	40,1	3,01	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$
	$t_{1/2(2)}$ (s)	$1,53 \cdot 10^4$	$3,29 \cdot 10^3$	707	152	32,7	9,55
	k_{01} (s ⁻¹)			3,35			
	k_{02} (s ⁻¹)				$4,80 \cdot 10^{-3}$		
	E_{a1} (J/mol)				$5,28 \cdot 10^5$		
	E_{a2} (J/mol)				$3,13 \cdot 10^5$		

(conclusão)

Tabela 7.5 – Dados dos estudos da cinética de inativação térmica da enzima POD. Os valores preditos são apresentados para o modelo de duas isoenzimas (Equação 6.13) com $\alpha = 0,839$ e F_{ref} é dado para $T_{ref} = 89^\circ\text{C}$.

Binômio aplicado	$A/A_0 \text{ exp}$ (%)	DP (%)	F_{ref1} (s)	F_{ref2} (s)	$A/A_0 \text{ pred}$ (%)	Desvio absoluto (%)
75°C	1 min	102,7%	12,7%	0,042	< 0,001	98,9%
	2 min	96,0%	11,9%	0,663	0,013	97,9%
	20 min	87,2%	10,8%	6,77	0,139	81,2%
	60 min	55,4%	6,8%	16,4	0,287	61,5%
	120 min	35,1%	4,3%	32,8	0,574	40,6%
	180 min	23,7%	2,9%	49,2	0,861	29,3%
80°C	1 min	90,8%	11,2%	6,25	1,04	82,5%
	2 min	81,0%	10,0%	14,6	2,87	64,5%
	8 min	42,5%	5,2%	47,6	8,29	30,1%
	20 min	25,1%	3,1%	128	23,9	16,7%
	60 min	18,9%	2,3%	221	27,7	16,0%
	1,5 min	68,8%	8,5%	15,4	3,42	63,2%
82°C	7 min	22,9%	2,8%	64,5	16,6	23,5%
	20 min	18,7%	2,3%	236	71,6	15,9%
	60 min	11,0%	1,4%	711	213	15,4%
	10 s	30,8%	3,8%	36,8	26,2	37,1%
	20 s	22,5%	2,8%	38,5	27,7	35,8%
	30 s	28,1%	3,5%	47,8	50,9	29,9%
85°C	40 s	19,9%	2,5%	61,8	48,1	24,2%
	1 min	21,1%	2,6%	82,2	91,3	19,6%
	2 min	16,3%	2,0%	163	189	15,7%
	4 min	13,0%	1,6%	344	444	14,7%
	10 s	12,6%	1,6%	191	910	13,4%
	20 s	11,5%	1,4%	283	1421	12,0%
89°C	30 s	10,8%	1,3%	342	1770	11,1%
	40 s	9,8%	1,2%	522	2819	9,0%
						0,9%

Tabela 7.6 – Dados dos estudos da cinética de inativação térmica das enzimas PPOs. Os valores preditos são apresentados para o modelo de duas isoenzimas (Equação 6.13) com $\alpha = 0,655$ e F_{ref} é dado para $T_{ref} = 80^\circ\text{C}$.

Binômio aplicado		$A/A_0 \text{ exp}$ (%)	DP (%)	F_{ref1} (s)	F_{ref2} (s)	$A/A_0 \text{ pred}$ (%)	Desvio absoluto (%)
65°C	2 min	69,3%	6,9%	0,060	1,36	88,8%	19,4%
	6 min	60,4%	6,3%	0,198	4,23	69,5%	9,1%
	13 min	58,9%	5,9%	0,413	8,92	51,5%	7,4%
	20 min	54,3%	5,4%	0,630	13,5	41,9%	12,4%
70°C	2 min	37,6%	4,8%	0,869	6,75	38,0%	0,4%
	4 min	31,3%	3,2%	1,83	13,5	32,7%	1,3%
	20 min	17,8%	3,7%	9,12	66,5	25,5%	7,6%
	60 min	15,0%	2,2%	20,3	166	16,2%	1,2%
75°C	1 min	33,3%	10,0%	5,97	16,6	32,0%	1,4%
	2 min	24,8%	2,8%	10,9	30,1	30,1%	5,3%
	20 min	10,5%	1,1%	111	292	9,1%	1,4%
	60 min	7,6%	0,8%	270	774	1,0%	6,6%
80°C	1 min	30,1%	5,0%	91,6	82,9	23,6%	6,5%
	2 min	11,9%	1,7%	212,6	176	15,5%	3,5%
	4 min	10,5%	2,1%	377	320	8,0%	2,4%
	8 min	6,0%	1,6%	696	605	2,2%	3,8%
	20 min	3,3%	0,3%	1868	1567	0,0%	3,3%
85°C	30 s	11,5%	1,4%	635	220	12,6%	1,1%
	1 min	6,7%	0,8%	1090	367	6,5%	0,3%
	2 min	2,3%	0,4%	2170	717	1,3%	1,0%
	4 min	1,7%	0,4%	4528	1398	0,1%	1,6%
89°C	10 s	3,3%	0,5%	2350	379	6,1%	2,8%
	20 s	2,1%	0,2%	3478	545	2,9%	0,8%
	30 s	2,2%	0,3%	4197	643	1,8%	0,4%
	40 s	1,7%	0,2%	6382	944	0,5%	1,3%

Apresenta-se na Figura 7.3 um gráfico dos valores de atividades residuais estimados pelo modelo em comparação com os valores quantificados experimentalmente.

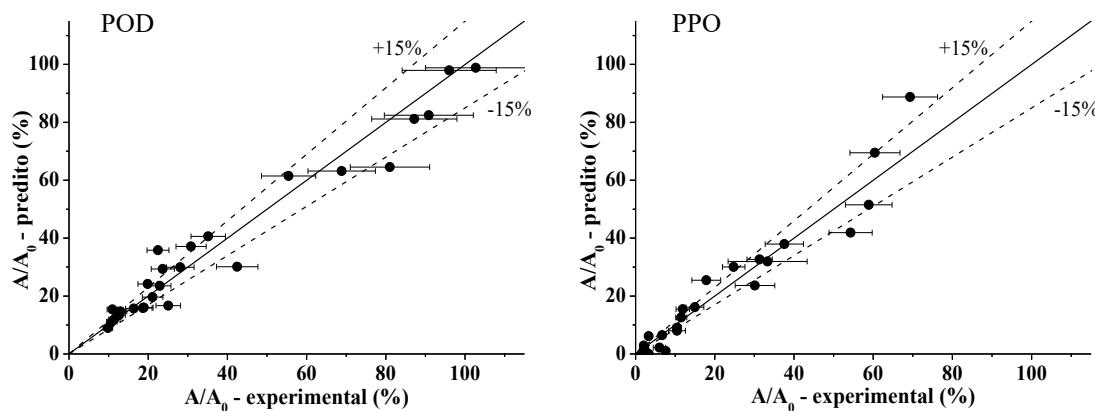


Figura 7.3 – Dispersão dos dados de atividade relativa preditos pelo modelo em função dos valores experimentais quantificados analiticamente.

Os perfis de atividade residual das enzimas ao longo dos tempos de incubação, considerando os parâmetros obtidos pelos modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais, são mostrados na Figura 7.4.

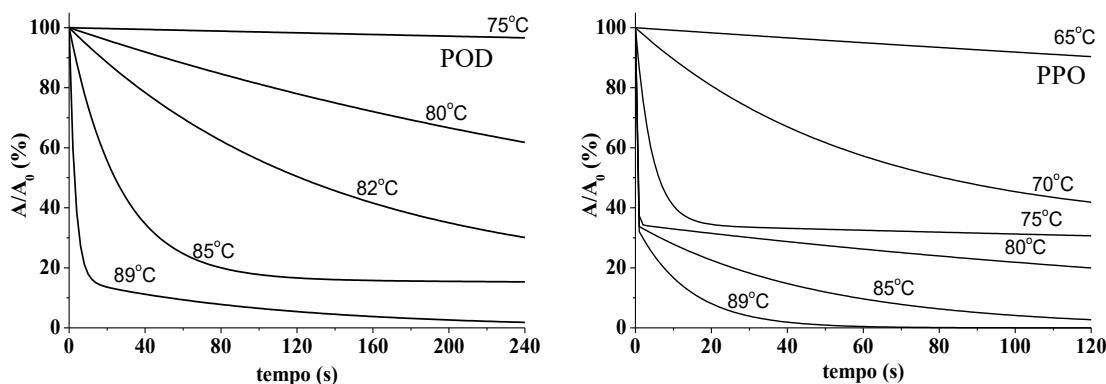


Figura 7.4 – Estimativa dos perfis de atividade residual das enzimas POD e PPO em função do tempo de incubação para tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas.

Pôde-se observar que a polifenoloxidase apresentou menor estabilidade térmica que a peroxidase. De acordo com a Figura 7.4, para temperaturas a partir de 80°C, há uma queda brusca, quase instantânea, da ação catalítica da PPO, enquanto que a POD apresenta perfis mais suaves de inativação. Os dados experimentais obtidos a 89°C mostram que, desconsiderando-se o efeito do tempo de aquecimento e resfriamento sobre a inativação

térmica das enzimas, a incubação por 40 segundos a esta temperatura ocasiona uma perda de mais de 90% de A_0 . Outra observação importante é que a peroxidase ainda manteve mais da metade da sua atividade inicial quando submetida a 75°C por 60 minutos. Em muitos outros alimentos, como leite, ovos, cervejas e alguns sucos de fruta, temperaturas na faixa de aproximadamente 70 a 80°C por poucos segundos ou minutos são referências para a pasteurização (FELLOWS, 2009). Portanto, os resultados sugerem que uma pasteurização eficiente da polpa de açaí exige temperaturas maiores.

Em estudos realizados em suco de maçã e água de coco, a POD e a PPO também apresentaram uma inativação térmica representada pelo modelo de primeira ordem para duas isoenzimas tendo diferentes resistências ao aquecimento (MURASAKI-ALIBERTI et al., 2009; SIGUEMOTO; PEREIRA; GUT, 2018). Apresentam-se, na Tabela 7.7, os valores dos parâmetros estimados para a peroxidase e polifenoloxidase provenientes destas fontes para $T_{ref\ POD} = 89^\circ\text{C}$ e $T_{ref\ PPO} = 80^\circ\text{C}$, enquanto que, na Figura 7.5, faz-se um comparativo das cinéticas destas enzimas com o obtido para a polpa de açaí nas temperaturas de 80 e 89°C.

Assim como no presente trabalho, Siguemoto, Pereira e Gut (2018) e Murasaki-Alibert et al. (2009) também observaram que a POD apresentou maior estabilidade térmica.

Tabela 7.7 – Comparativo entre os parâmetros cinéticos de degradação térmica da POD e da PPO de três diferentes fontes considerando $T_{ref} = 89^\circ\text{C}$ para a POD e $T_{ref} = 80^\circ\text{C}$ para a PPO.

Enzima	Parâmetro	Polpa de açaí (presente trabalho)	Suco de maçã (SIGUEMOTO; PEREIRA; GUT, 2018)	Água de coco (MURASAKI- ALIBERTI et al., 2009)
POD	α	0,839	0,541	0,950
	D_1 (s)	7,10	0,656	2,07
	D_2 (s)	254	42,1	$7,83 \cdot 10^2$
	Z_1 (°C)	4,3	10,6	3,4
	Z_2 (°C)	2,4	12,7	6,9

(continua)

Tabela 7.7 – Comparativo entre os parâmetros cinéticos de degradação térmica da POD e da PPO de três diferentes fontes considerando $T_{ref} = 89^{\circ}\text{C}$ para a POD e $T_{ref} = 80^{\circ}\text{C}$ para a PPO.

Enzima	Parâmetro	Polpa de açaí (presente trabalho)	Suco de maçã (SIGUEMOTO; PEREIRA; GUT, 2018)	Água de coco (MURASAKI- ALIBERTI et al., 2009)
PPO	α	0,655	0,148	0,880
	D_1 (s)	$7,50 \cdot 10^{-1}$	27,7	97,4
	D_2 (s)	505	42,3	203
	Z_1 (°C)	4,4	3,52	5,7
	Z_2 (°C)	7,5	50,7	5,5

(conclusão)

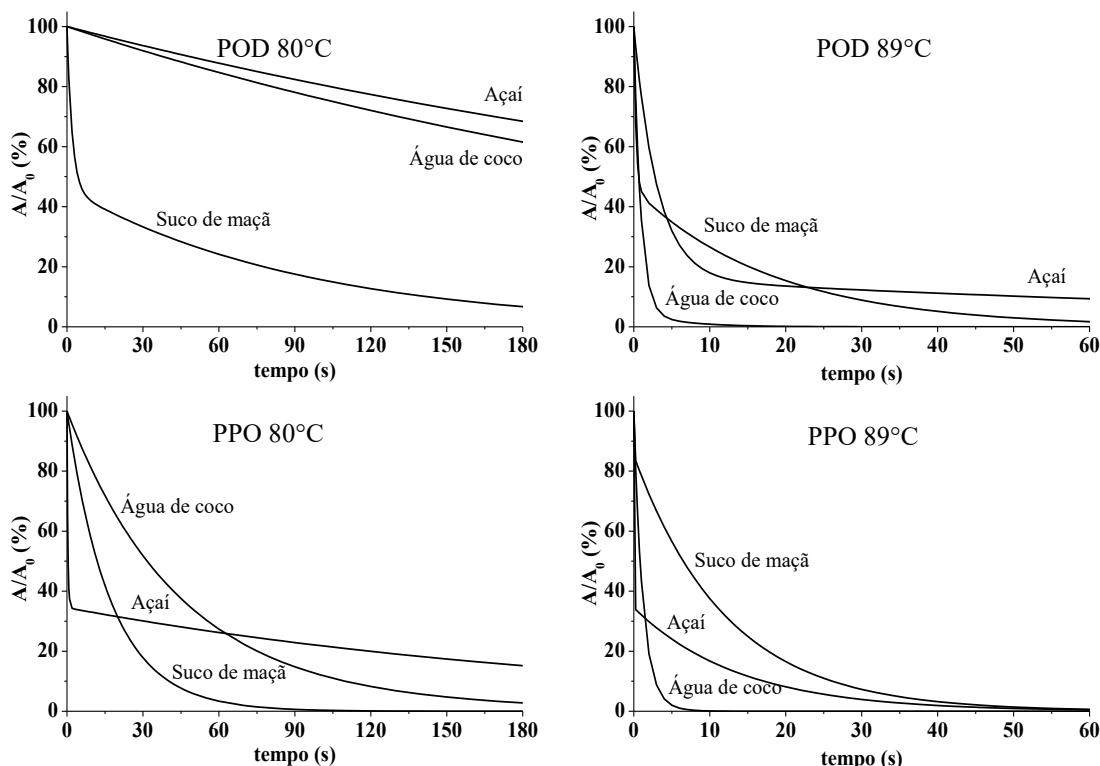


Figura 7.5 – Comparativo das cinéticas de inativação térmica das enzimas POD e PPO provenientes de diferentes fontes vegetais: açaí – presente trabalho; suco de maçã – Siguemoto, Pereira e Gut (2018); água de coco – Murasaki-Alibert et al. (2009).

A POD do presente estudo também apresentou maior estabilidade que as de mirtilo (TEREFE; DELON; VERSTEEG, 2017), as quais foram quase que completamente

inativadas quando submetidas a 80°C por 1 min. Em morango, o tratamento a 70°C por 5 min foi suficiente para ocasionar uma completa desnaturação desta enzima. Porém, ao contrário do ocorrido com a polpa de açaí, a PPO de morango apresentou elevada estabilidade, mantendo cerca de 80% da atividade inicial mesmo quando em tratamento a 100°C por 15 min (TEREFE et al., 2010).

Um estudo sobre inativação de POD e PPO de polpa de açaí foi conduzido por Jesus, Leite e Cristianini (2018). Porém, o foco do trabalho destes autores baseou-se sobre o tratamento térmico combinado a altas pressões isostáticas. De um modo geral, a POD apresentou maior estabilidade em relação à PPO para a maioria das combinações pressão-temperatura-tempo. No entanto, ao contrário do observado no presente estudo, Jesus, Leite e Cristianini (2018) não constaram diferenças significativas na atividade residual entre estas duas enzimas para o processamento da polpa a 85°C por 1 min à pressão atmosférica. Nesta condição, ambas apresentaram uma redução de cerca de 40% de A_0 . Este estudo também indicou que a aplicação de altas pressões pode aumentar a exposição do sítio ativo destas enzimas, o que ocasiona um incremento da atividade catalítica e da resistência térmica. Em estudos semelhantes, Terefe, Delon e Versteeg (2017) e Terefe *et al.* (2015) também constataram este efeito sobre a POD e a PPO de polpa de mirtilo. Portanto, estes resultados indicam que o tratamento térmico combinado a elevadas pressões isostáticas não parece ser uma boa alternativa à pasteurização de alguns alimentos de origem vegetal, incluindo a polpa de açaí.

Na Tabela 7.8 apresentam-se algumas propostas de binômios tempo-temperatura aplicados à polpa de açaí com o objetivo de inativar 95% da peroxidase. Os valores são dados com base nos parâmetros cinéticos estimados neste presente trabalho.

Tabela 7.8 – Binômios tempo-temperatura propostos à polpa de açaí para inativação de 95% da atividade catalítica da peroxidase.

Temperatura (°C)	tempo
86	36 min
88	5,5 min
90	50 s
92	8 s

7.3 Pasteurização HTST da polpa de açaí – experimental e simulação CFD

7.3.1 Validação da UDF

Antes de simular numericamente o processamento da polpa de açaí, inseriu-se uma UDF (*User-Defined-Function*) ao *software Fluent®*, com o objetivo de que o simulador pudesse calcular a degradação térmica das enzimas juntamente com a resolução das equações da continuidade, momento e energia térmica. Considerando que os resultados dos ensaios cinéticos apontaram maior resistência térmica para a peroxidase, as simulações numéricas da pasteurização do açaí foram conduzidas com a resolução do modelo de degradação enzimática apenas da POD. Portanto, a UDF apresentada a seguir considera somente os parâmetros cinéticos desta enzima (Figura 7.6), conforme o modelo obtido (ver Tabela 7.3).

```
# include "udf.h"

#define DREF1 7.10
#define DREF2 2.54e2
#define Z1 4.27
#define Z2 2.44
#define TREF 3.6215e2

DEFINE_VR_RATE(cinetica_enz, c, t, r, mole_weight, species_mf, rr, rr_t)
{
    real temper = C_T(c,t);
    real D1 = DREF1*pow(10.0,((TREF-temper)/Z1));
    real D2 = DREF2*pow(10.0,((TREF-temper)/Z2));
    real mw1 = mole_weight[0];
    real mw2 = mole_weight[1];
    real enz_mfrac1 = C_YI(c, t, 0);
    real enz_mfrac2 = C_YI(c, t, 1);
    real rho;
    real enz_conc1;
    real enz_conc2;

    rho = C_R(c,t);
    enz_conc1 = enz_mfrac1*rho/mw1;
    enz_conc2 = enz_mfrac2*rho/mw2;

    if (STREQ(r->name,"reaction-1")){
        **rr = (2.3026/D1)*enz_conc1;
    }
    else if (STREQ(r->name,"reaction-2")){
        **rr = (2.3026/D2)*enz_conc2;
    }
    else {
        **rr = 0;
    }
}
```

Figura 7.6 – Programação da UDF inserida nas simulações numéricas de degradação térmica da peroxidase.

Com o objetivo de verificar a capacidade preditiva da simulação numérica com a inclusão da UDF, realizaram-se duas simulações numéricas de escoamento isotérmico da polpa dentro da região de retenção do TCP (tubo de aço e mangueiras de conexão), a vazões que correspondem a um tempo de residência de 30 s em todo o volume de controle. As temperaturas de entrada foram estabelecidas em 85°C e 90°C em cada uma das simulações, sendo as paredes dos tubos configuradas como adiabáticas. Os resultados numéricos das frações de A_1 , A_2 e D obtidas na saída do volume de controle foram comparados aos valores de atividade residuais calculados pelo modelo de inativação proposto. A conformidade entre os resultados mostram que a simulação por CFD com a inclusão da UDF é capaz de representar o fenômeno de degradação térmica da POD, segundo o modelo proposto (Tabela 7.9, Figura 7.7 e Figura 7.8).

Tabela 7.9 – Comparativo das isoformas de POD para um escoamento isotérmico na região de retenção do pasteurizador *Armfield® FT-43A* para verificação da capacidade preditiva da UDF.

T (°C)	$Q_{açai}$ (L/h)	Entrada			Saída			
		A_1 (%)	A_2 (%)	D (%)	A_1 (%)	A_2 (%)	D (%)	
85	19,1	83,90	16,10	0	CFD	27,29	16,00	56,71
					Modelo (Eq. (6.13))	27,23	16,00	56,77
					Desvio absoluto (%)	0,06	0	0,06
90	19,1	83,90	16,10	0	CFD	< 0,01	7,97	92,03
					Modelo (Eq. (6.13))	< 0,01	8,00	92,00
					Desvio absoluto (%)	< 0,01	0,03	0,03

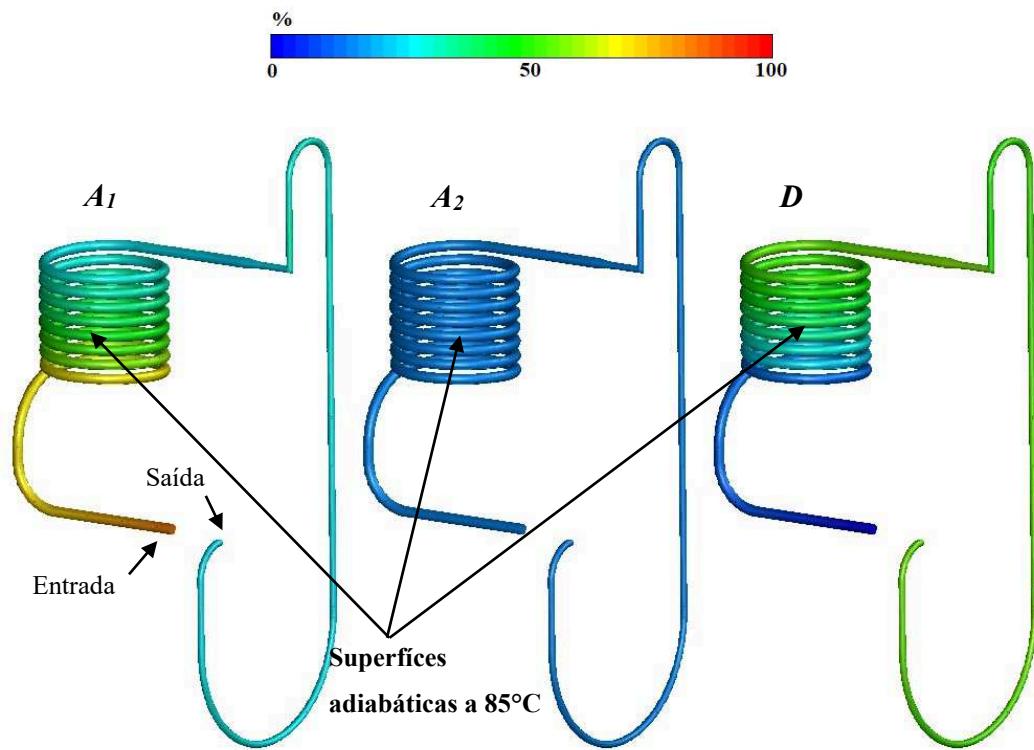


Figura 7.7 – Resultados em CFD para verificação da capacidade preditiva da UDF em prever a degradação térmica da enzima POD a 85°C, segundo o modelo cinético proposto.

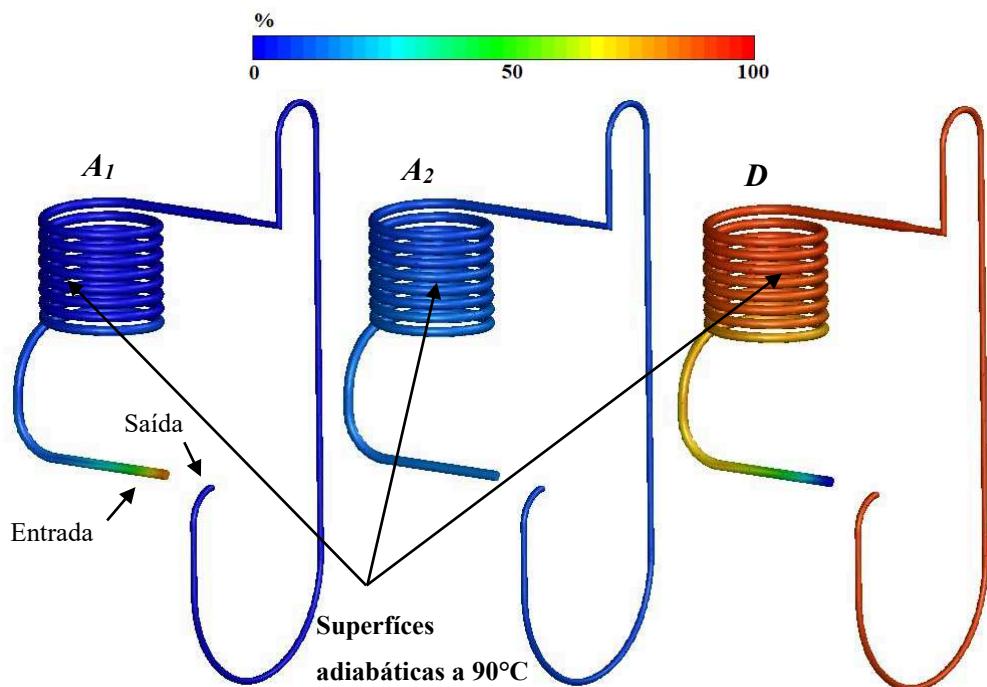


Figura 7.8 – Resultados em CFD para verificação da capacidade preditiva da UDF em prever a degradação térmica da enzima POD a 90°C, segundo o modelo cinético proposto.

7.3.2 Escoamento e eficiência térmica

Os dados dos registros de temperatura dos fluidos em diferentes pontos do pasteurizador, obtidos experimentalmente e por CFD, são apresentados na Tabela 7.10, Figura 7.9 e Figura 7.10 na condição de estado estacionário. Com os dados da distribuição de temperatura, calculou-se a taxa de transferência de calor em cada seção do equipamento, cujos resultados são apresentados em: Tabela 7.11 e Tabela 7.12, Figura 7.11 e Figura 7.12. Um exemplo dos perfis térmicos obtidos em cada seção do pasteurizador é mostrado na Figura 7.13.

Conforme esperado, as diferenças de temperatura entre a entrada e saída da polpa de açaí nas seções de aquecimento e resfriamento aumentam à medida que a vazão da polpa diminui. Isto ocorre porque o tempo de residência no trocador de calor é inversamente proporcional à vazão. Uma vez que as vazões e temperaturas de entrada da água, utilizada como fluido de troca de calor, variaram muito pouco entre cada um dos ensaios, a quantidade de calor absorvido para uma determinada massa ou volume de polpa de açaí é maior se o tempo de residência no TCP é menor. Por isso, comparando-se os resultados de uma mesma configuração de escoamento, verifica-se que temperaturas mais altas da polpa de açaí na saída da seção de aquecimento foram alcançadas nas menores vazões. Da mesma forma, temperaturas mais baixas na saída da polpa da seção de resfriamento também ocorreram para menores vazões, ainda que a temperatura de entrada nesta seção para tais condições tenha sido maior.

Tabela 7.10 – Temperaturas no estado estacionário em pontos específicos do pasteurizador durante a pasteurização da polpa de açaí.

Configuração	Açaí						Água						
	$Q_{açaí}$ (L/h)	Aquec.		Retenção		Resfriam.		Aquecimento			Resfriamento		
		P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	$Q_{água}$ (L/h)	Q_1	Q_2	$Q_{água}$ (L/h)	F_1	F_2	
10x1/10x1	Exp.	25,0 ^a	21,0 ^a	87,9	85,6	82,4	18,7	41,2 ^a	95,2 ^a	53,3	72,0 ^c	17,0 ^c	38,1
	CFD			86,2 ^b	83,8	80,7 ^c	21,1			55,1			37,1
	Exp.	20,0 ^a	21,8 ^a	90,9	88,3	81,9	18,0	41,5 ^a	95,5 ^a	59,9	72,0 ^c	17,0 ^c	34,8
	CFD			90,8 ^b	88,0	82,0 ^c	19,1			61,7			33,6
	Exp.	15,0 ^a	22,2 ^a	93,4	89,8	84,5	17,4	42,0 ^a	96,0 ^a	68,1	72,0 ^c	17,0 ^c	30,9
	CFD			94,4 ^b	90,4	85,4 ^c	17,7			69,6			29,9
5x2/5x2	Exp.	30,0 ^a	19,2 ^a	70,5	69,6	67,0	27,3	41,4 ^a	95,4 ^a	56,8	72,0 ^c	18,3 ^c	33,9
	CFD			77,1 ^b	75,9	72,6 ^c	26,9			53,4			36,3
	Exp.	25,0 ^a	19,2 ^a	76,6	76,1	73,1	25,0	41,6 ^a	95,6 ^a	60,4	72,0 ^c	18,5 ^c	34,6
	CFD			82,2 ^b	81,3	77,7 ^c	25,0			57,4			35,9
	Exp.	20,0 ^a	19,3 ^a	81,2	79,4	75,2	22,9	41,8 ^a	95,8 ^a	64,8	72,0 ^c	18,5 ^c	32,9
	CFD			87,8 ^b	85,7	81,1 ^c	22,4			62,8			34,0
	Exp.	15,0 ^a	19,4 ^a	86,1	82,4	78,4	21,3	42,1 ^a	96,0 ^a	70,7	72,0 ^c	18,5 ^c	30,2
	CFD			92,5 ^b	88,3	84,2 ^c	20,2			69,7			31,3

a: condições de contorno de entrada na seção de aquecimento; b: condições de contorno de entrada na seção de retenção; c: condições de contorno de entrada na seção de resfriamento.

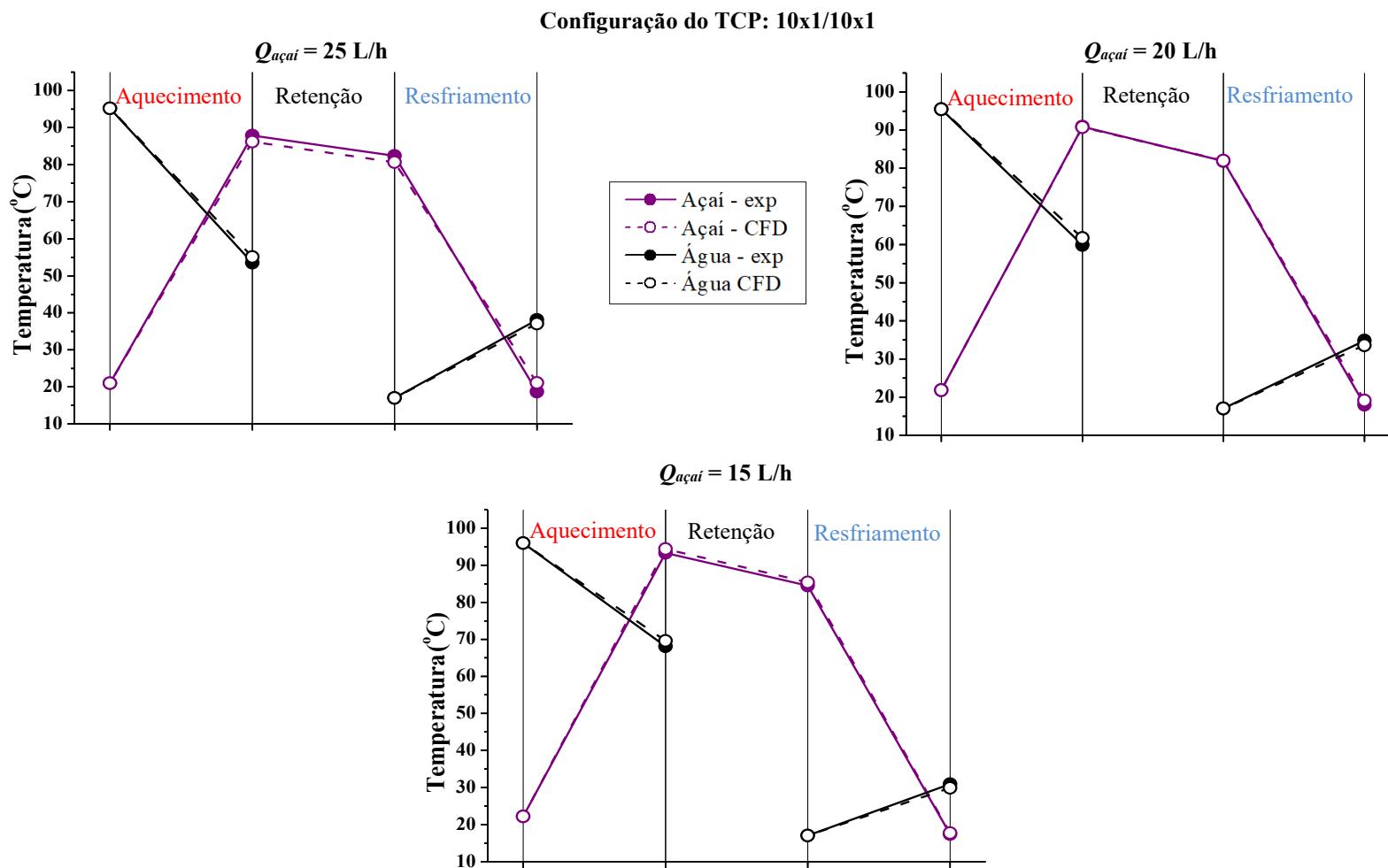


Figura 7.9 – Temperaturas nas entradas e saídas de cada seção do pasteurizador com o TCP configurado para escoamento em série com um canal por passe: 10x1/10x1.

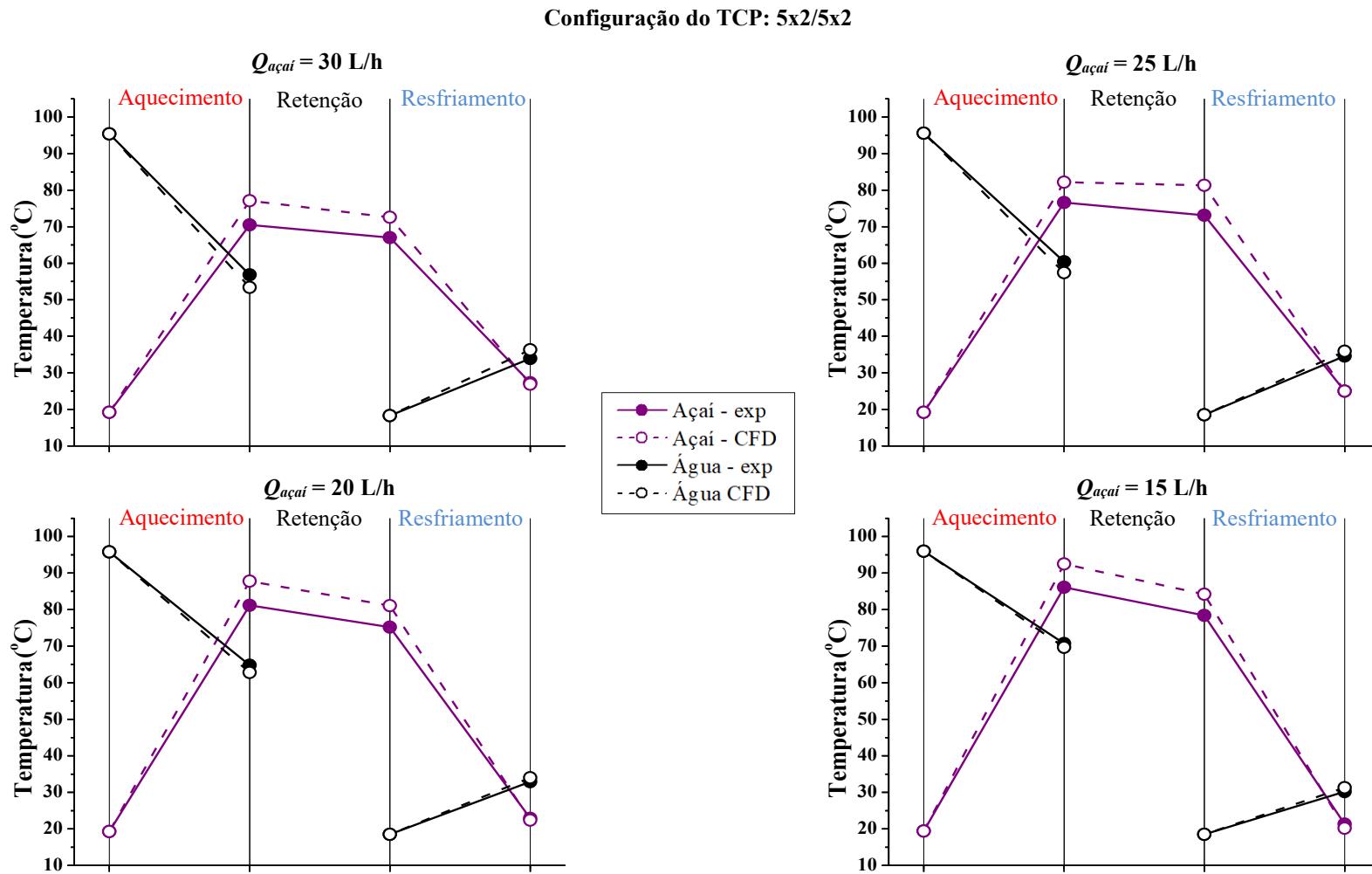


Figura 7.10 – Temperaturas nas entradas e saídas de cada seção do pasteurizador com o TCP configurado para escoamento em série-paralelo com dois canais por passe: 5x2/5x2.

Tabela 7.11 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série com um canal por passe: 10x1/10x1.

$Q_{açaí}$ (L/h)	$ q $ (W)	Aquecimento		Retenção		Resfriamento	
		Açaí	Água	Açaí	Água	Açaí	Água
	Exp	1855	1950	151	1768	1758	
	CFD	1808	1874	150	1655	1675	
25	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	2,5	3,9	0,7	6,4	4,7	
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)	4,9		-	0,6		
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)	3,5		-	1,2		
	Exp	1533	1677	198	1419	1484	
	CFD	1531	1592	195	1396	1382	
20	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	0,1	5,1	1,5	1,6	6,9	
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)	8,6		-	4,4		
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)	3,8		-	1,0		
	Exp	1182	1325	145	1117	1160	
	CFD	1200	1252	148	1127	1075	
15	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	1,5	5,5	2,1	0,9	7,3	
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)	10,8		-	3,7		
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)	4,2		-	4,8		

Todos os ensaios experimentais e simulações numéricas para a troca de calor na seção de aquecimento mostram que o calor cedido pela água é ligeiramente maior (aproximadamente 5 a 10%) que o calor absorvido pelo açaí, o que de fato é esperado, uma vez que parte da energia é perdida para o ambiente. É importante lembrar que as simulações por CFD da seção de aquecimento levaram em consideração perdas de calor por convecção no pedestal, o qual encontra-se em contato direto com a alimentação de água quente. O contrário era esperado para os resultados experimentais da seção de resfriamento, ou seja, neste caso, os dados deveriam apontar uma taxa de transferência de calor ligeiramente maior para a polpa de açaí em comparação à taxa absorvida pela água de resfriamento. Como as resoluções numéricas de troca de calor desta seção foram conduzidas considerando-se o TCP completamente adiabático, esperava-se também que não houvesse diferença entre as taxas de troca de energia para os resultados numéricos desta seção. Ainda que alguns dos ensaios experimentais e simulações não tenham tido resultados condizentes

com o esperado, as diferenças entre as taxas de calor cedido pela polpa e absorvidos pela água na seção de resfriamento são mínimas (menores que 5%) e portanto, estes desvios são aceitáveis como resultantes de pequenos desvios experimentais e numéricos.

Tabela 7.12 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série-paralelo com dois canais por passe: 5x2/5x2.

$Q_{açaí}$ (L/h)	$ q $ (W)	Aquecimento		Retenção		Resfriamento	
		Açaí	Água	Açaí	Água	Açaí	Água
30	Exp	1709	1812	116		1322	1301
		1929	1972	148		1523	1502
	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	12,9	8,8	27,6		15,2	15,4
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)		5,7	-		1,6	
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)		2,2	-		1,4	
	CFD	1593	1659	97		1335	1342
		1748	1802	124		1463	1446
25	Exp	1593	1659	97		1335	1342
		1748	1802	124		1463	1446
	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	9,7	8,6	27,8		9,6	7,7
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)		4,0	-		0,5	
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)		3,0	-		1,2	
	CFD	1374	1468	132		1161	1201
		1520	1565	148		1302	1291
20	Exp	1374	1468	132		1161	1201
		1520	1565	148		1302	1291
	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	10,6	6,6	12,1		12,1	7,5
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)		6,4	-		3,3	
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)		2,9	-		0,9	
	CFD	1110	1205	127		951	976
		1216	1252	136		1066	1065
15	Exp	1110	1205	127		951	976
		1216	1252	136		1066	1065
	Desvio $q_{exp/CFD}$ (%)	9,5	3,9	7,1		12,1	9,1
	Desvio $q_{açaí/água exp}$ (%)		7,9	-		2,6	
	Desvio $q_{açaí/água CFD}$ (%)		2,9	-		0,1	

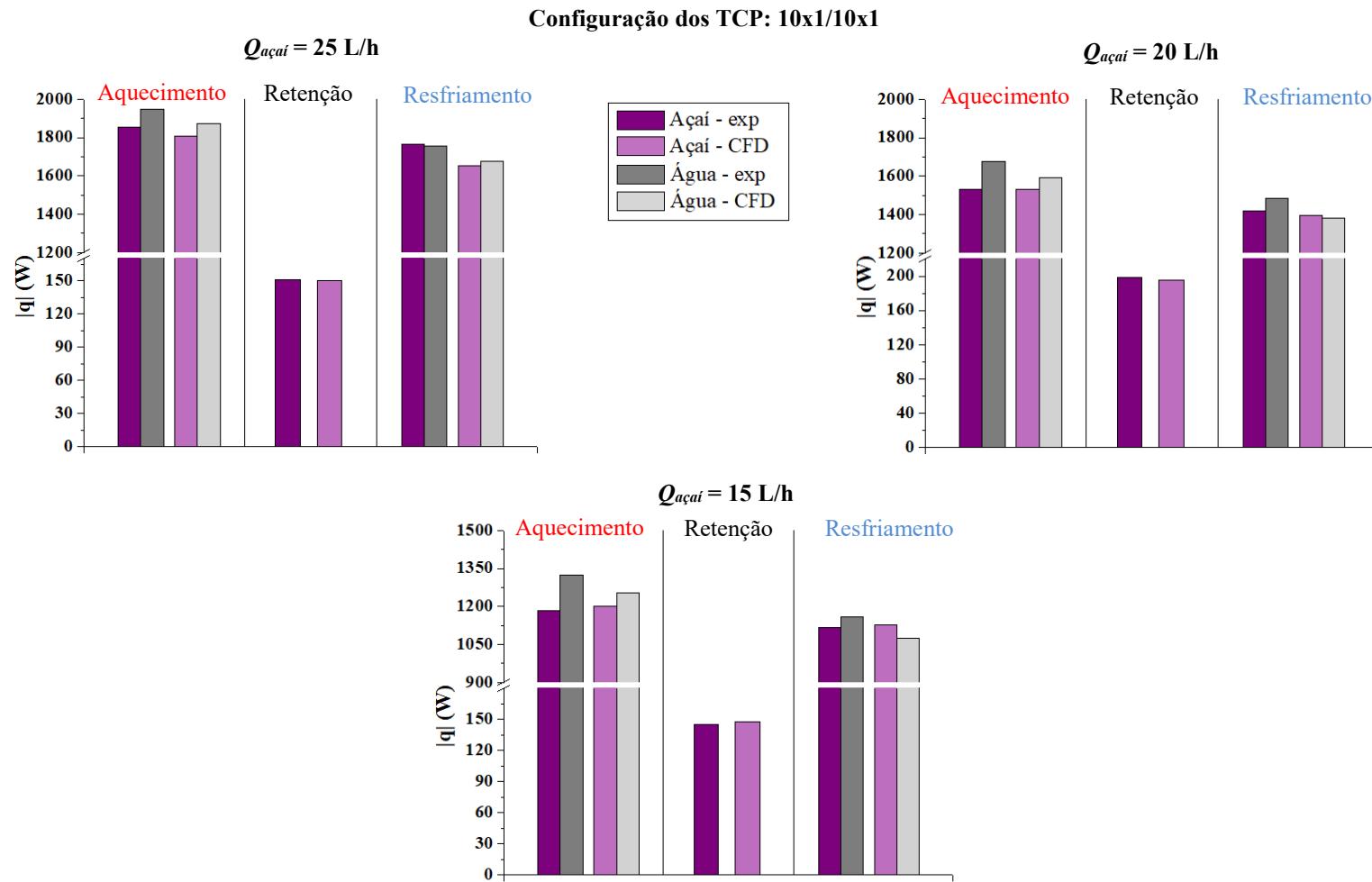


Figura 7.11 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série com um canal por passe: 10x1/10x1.

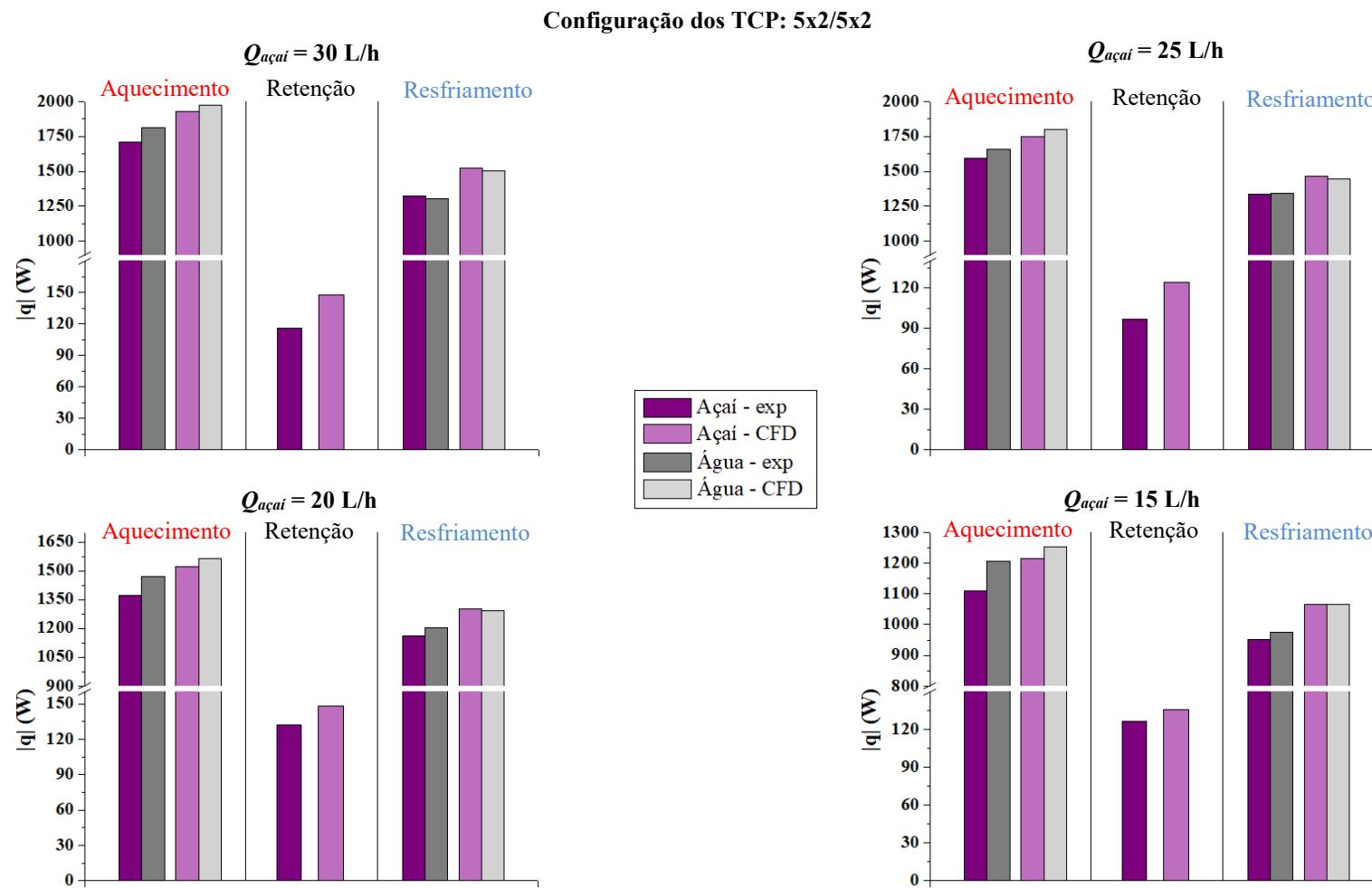


Figura 7.12 – Taxas de transferência de calor em cada seção do pasteurizador com o TCP configurado em série-paralelo com dois canais por passe: 5x2/5x2.

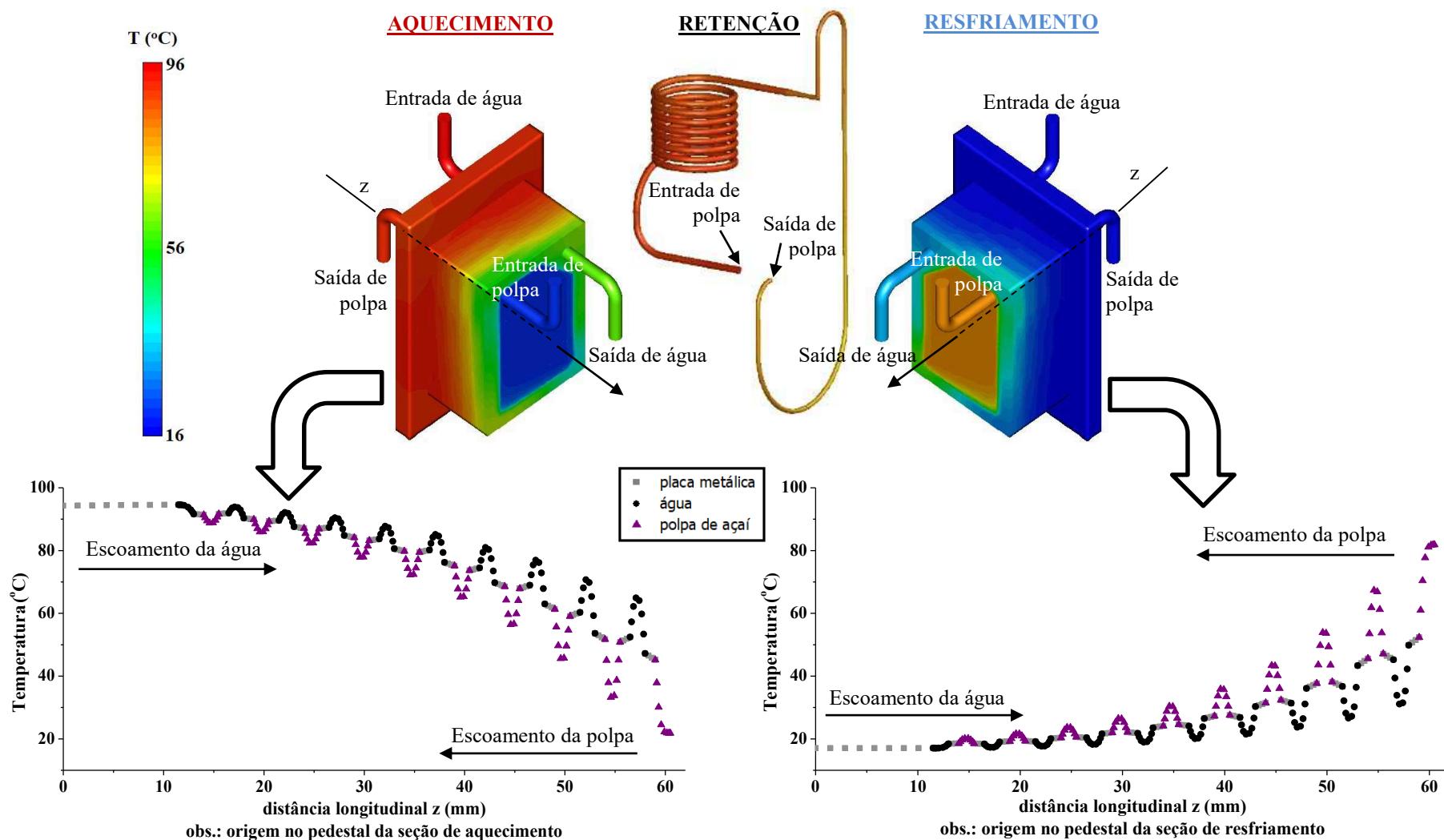


Figura 7.13 – Exemplos dos perfis de distribuição de temperatura em cada seção do pasteurizador para $Q_{açaí} = 20$ L/h na configuração 10x1/10x1.

Embora os experimentos tenham sido conduzidos com a maior parte da seção de retenção (conexão de entrada e tubo helicoidal) coberta com material isolante, perdas significativas de energia ocorreram nesta região do pasteurizador, o que levou a quedas de aproximadamente 3 a 6°C entre a saída da seção de aquecimento até a entrada da seção de resfriamento. Considerando-se os valores de Z estimados para a enzima POD ($Z_1 = 4,3^\circ\text{C}$ e $Z_2 = 2,4^\circ\text{C}$), estas quedas de temperatura tem de ser levadas em conta para definição das condições do processo, já que podem retardar a taxa de degradação da enzima em mais de 90%.

As simulações numéricas das trocas de calor para o arranjo de escoamento 10x1/10x1 apresentaram boa coerência com os resultados experimentais. Comparando-se os dados de temperatura, observaram-se diferenças menores que 2°C entre experimento e simulação, exceto em P_5 para vazão de 25 L/h de polpa, cuja diferença foi de 2,4°C. Neste arranjo de escoamento, os desvios das taxas de calor entre os resultados experimentais e numéricos foram menores que 8%. O mesmo não ocorreu para a configuração 5x2/5x2. Comparando-se os dados dos ensaios com os dados em CFD para este arranjo, verificam-se diferenças de temperatura de mais de 6°C em muitos dos pontos do pasteurizador. Também observa-se que para este arranjo, os dados da taxa de transferência de calor entre os fluidos é consideravelmente maior para as simulações em CFD. Estes desvios podem estar associados a formação de maiores zonas de estagnação de fluido nos ensaios experimentais em comparação às simulações.

Os resultados dos experimentos indicam que a troca de calor é mais eficiente para o escoamento em série. Isto tem a ver com a velocidade de escoamento nos canais. Quando o TCP é configurado com cinco passes, a vazão de cada fluido é dividida entre dois canais e portanto, a velocidade de escoamento é reduzida. Isto faz com que o coeficiente de troca de calor seja menor. Além disso, menores velocidades de escoamento aumentam a probabilidade de formação de zonas de estagnação de fluido, o que cria volumes mortos nos canais. Isto possivelmente ocorreu em maior grau para o arranjo 5x2/5x2, sendo portanto, uma das prováveis causas da menor eficiência térmica.

Zonas de estagnação de fluido são indesejáveis em trocadores de calor, uma vez que promovem uma redução do tempo de residência, da área efetiva para transferência de energia térmica e do coeficiente global de troca de calor. Em TCP industriais, utiliza-se placas corrugadas com o objetivo de aumentar a turbulência do escoamento, o que contribui

para o aumento do coeficiente convectivo de troca de calor e menor incidência de zonas de estagnação de fluidos. A utilização de placas lisas, como as que foram aplicadas ao TCP deste estudo, favorece a formação de tais zonas de estagnação, prejudicando a eficiência do processo.

Gutierrez, Dias e Gut (2011) estudaram o tempo de detenção hidráulico no pasteurizador *Armfield® FT-43A* submetido a vazões de 15, 20 e 25 L/h de solução de NaCl em diferentes arranjos em série e em paralelo. Os autores observaram que os volumes mortos foram consideravelmente maiores para os arranjos com escoamento em paralelo, podendo atingir cerca de 60% do volume total do TCP. Em comparação, estes percentuais estiveram por volta de 20 a 30%, aproximadamente, no arranjo em série.

Embora a fluidodinâmica computacional possa prever a formação de zonas de estagnação, é provável que as simulações tenham subestimado os volumes mortos dentro do trocador de calor, principalmente no arranjo 5x2/5x2, já que os dados experimentais das taxas de troca de calor são menores que os resultados das simulações numéricas. As resoluções por CFD foram conduzidas considerando a polpa de açaí como sendo um material homogêneo, sem levar em conta as partículas dispersas presentes, as quais por sua vez, podem prejudicar o escoamento. Isto pode ter sido uma das causas da simulação ter possivelmente subestimado os volumes mortos do TCP configurado com escoamento em série-paralelo.

Apresentam-se na Tabela 7.13 e Tabela 7.14 os valores dos adimensionais de Nusselt, Reynolds, Prandtl, assim como os resultados dos valores dos coeficientes de troca de calor no TCP para cada condição de pasteurização. Os dados são apresentados com base nos resultados experimentais e foram calculados conforme descrito no item 6.4.2.1. Como esperado, observa-se que os valores dos coeficientes estimados são menores para o arranjo 5x2/5x2, o que está relacionado à menores velocidades de escoamento dos fluidos nos canais. Isto, além do fato de provavelmente esta configuração ter apresentado maiores zonas de estagnação do fluido, contribuíram para que este arranjo apresentasse uma menor eficiência de troca térmica.

Tabela 7.13 – Parâmetros de escoamento e de troca de calor dos fluidos polpa de açaí e água na seção de aquecimento do TCP – resultados obtidos a partir dos dados experimentais.

Arranjo	$Q_{açaí}$ (L/h)	Seção de aquecimento								
		Polpa de açaí				Água				
		Re_g	Pr_g	Nu	h_f (W/m ² ·K)	Re	Pr	Nu	h_q (W/m ² ·K)	U (W/m ² ·K)
10x1/10x1	25	10,2	$1,5 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^1$	$3,1 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^2$	2,4	$1,2 \cdot 10^1$	$2,7 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
	20	7,4	$1,7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	2,3	$1,3 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
	15	4,9	$1,9 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^1$	$2,7 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	2,2	$1,3 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
5x2/5x2	30	4,5	$2,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$	2,4	7,3	$1,6 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^2$
	25	3,5	$2,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^2$	2,3	7,4	$1,6 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^2$
	20	2,5	$2,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	2,2	7,5	$1,7 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^2$
	15	1,7	$2,8 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^1$	$2,1 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^2$	2,2	7,6	$1,7 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^2$

Tabela 7.14 – Parâmetros de escoamento e de troca de calor dos fluidos polpa de açaí e água na seção de resfriamento do TCP – resultados obtidos a partir dos dados experimentais.

Arranjo	$Q_{açaí}$ (L/h)	Seção de aquecimento								
		Polpa de açaí				Água				
		Re_g	Pr_g	Nu	h_f (W/m ² ·K)	Re	Pr	Nu	h_q (W/m ² ·K)	U (W/m ² ·K)
10x1/10x1	25	10,2	$1,5 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^1$	$3,1 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^2$	5,7	$1,4 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$
	20	7,1	$1,8 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^2$	6,0	$1,4 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
	15	4,7	$2,0 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^1$	$2,7 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^2$	6,3	$1,3 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
5x2/5x2	30	4,6	$2,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^2$	6,0	7,9	$1,7 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^2$
	25	3,5	$2,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^2$	5,9	8,0	$1,7 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^2$
	20	2,5	$2,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^2$	6,0	7,9	$1,7 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^2$
	15	1,7	$2,9 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^1$	$2,1 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^2$	6,3	7,8	$1,6 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^2$

Regiões de estagnação de fluido puderam ser constatadas experimentalmente durante o procedimento de limpeza do equipamento, ocorrido logo após o processamento da polpa de açaí. Primeiramente, o pasteurizador foi alimentado com uma solução detergente por cerca de 10 min e em seguida o TCP foi desmontado para complementação da limpeza. Observou-se que muitas placas continham resíduos de polpa em quantidades significativas, evidenciando portanto, a formação destas regiões. Também foram constatadas a formação de incrustações (Figura 7.14).

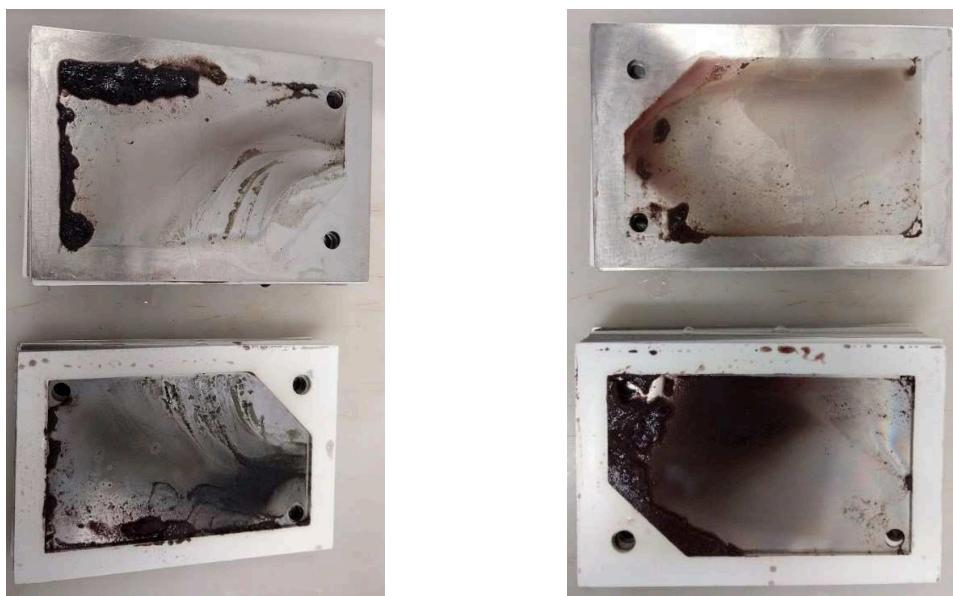


Figura 7.14 – Resíduos e incrustações de polpa de açaí observados nas placas do TCP após a etapa de pré-limpeza do equipamento, a qual foi realizada com a alimentação de solução detergente no pasteurizador por aproximadamente 10 min.

Apresentam-se na Figura 7.15, como exemplo, resultados de CFD para os módulos e os vetores de velocidade dos fluidos em alguns canais da seção de aquecimento (canais 7, 8, 9 e 10) para as duas configurações do TCP. Estes dados são apresentados para a vazão de polpa de 20 L/h. Comparando-se os arranjos, os canais ilustrados apresentam o mesmo perfil de escoamento (ver Figura 6.10). Conforme esperado, observa-se menores velocidades de escoamento no arranjo 5x5/5x2 e maiores zonas de estagnação de fluido. No entanto, como mencionado anteriormente, é provável que a CFD tenha subestimado tais zonas de estagnação. Para confirmar tal hipótese, um estudo experimental de quantificação do tempo de detenção hidráulico no pasteurizador teria de ser conduzido e comparado com simulações numéricas.

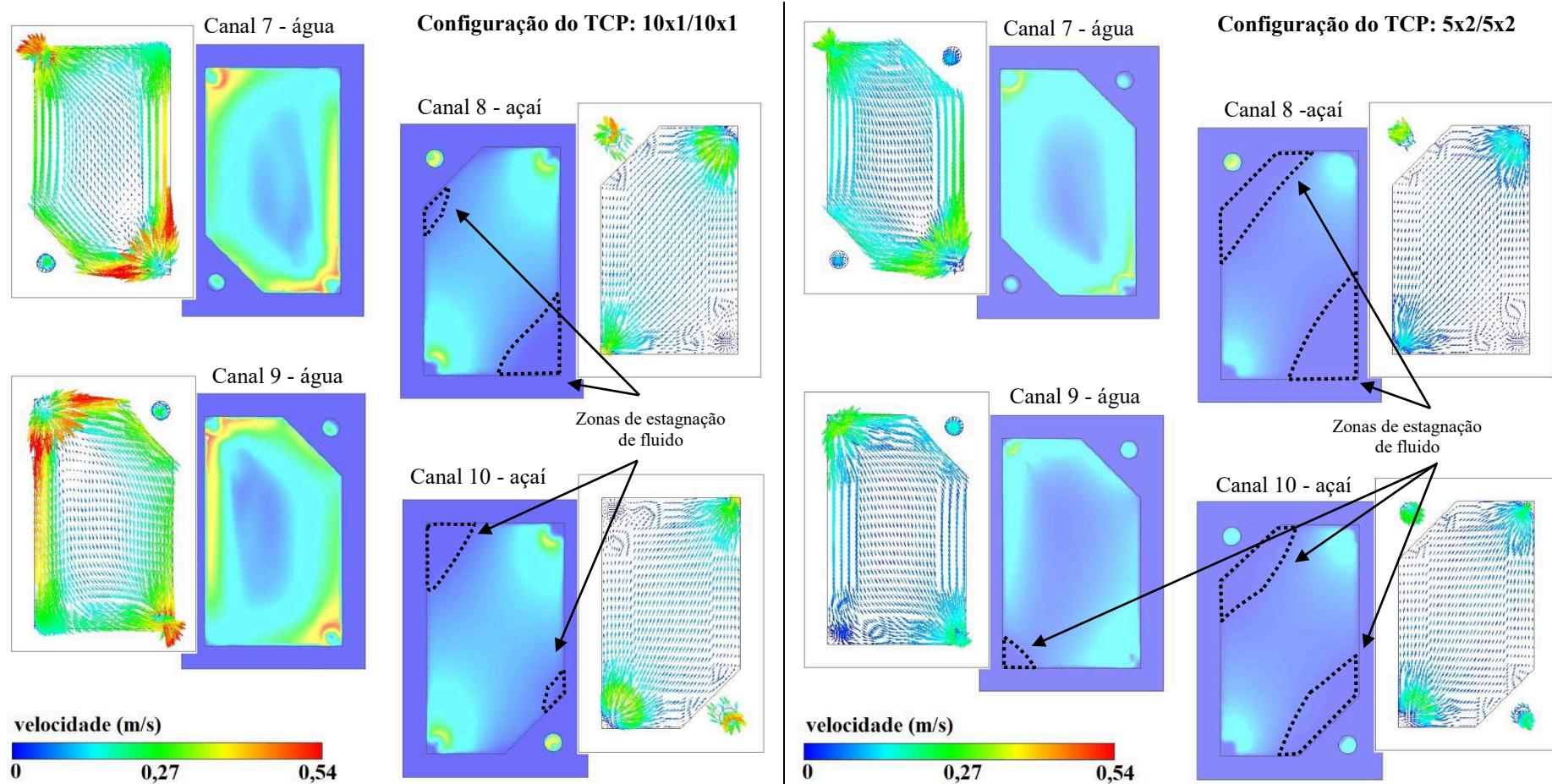


Figura 7.15 – Perfis de velocidade de escoamento dos fluidos nos canais 7, 8, 9 e 10 da seção de aquecimento para as duas configurações do TCP a uma vazão de polpa de 20 L/h.

7.3.3 Inativação enzimática

As atividades residuais das enzimas POD e PPO, determinadas experimentalmente na saída da seção de aquecimento (P_2), saída do tubo de retenção helicoidal (P_3) e ao final do processo (saída da seção de resfriamento – P_5) são apresentadas na Figura 7.16 e Figura 7.17, juntamente com os resultados simulados para a inativação térmica da peroxidase.

Embora os processos de pasteurização sejam muitas vezes elaborados considerando que toda a degradação de um componente alvo ocorra no tubo de retenção, os resultados alcançados neste estudo mostram uma importante contribuição da seção de aquecimento na inativação térmica das enzimas.

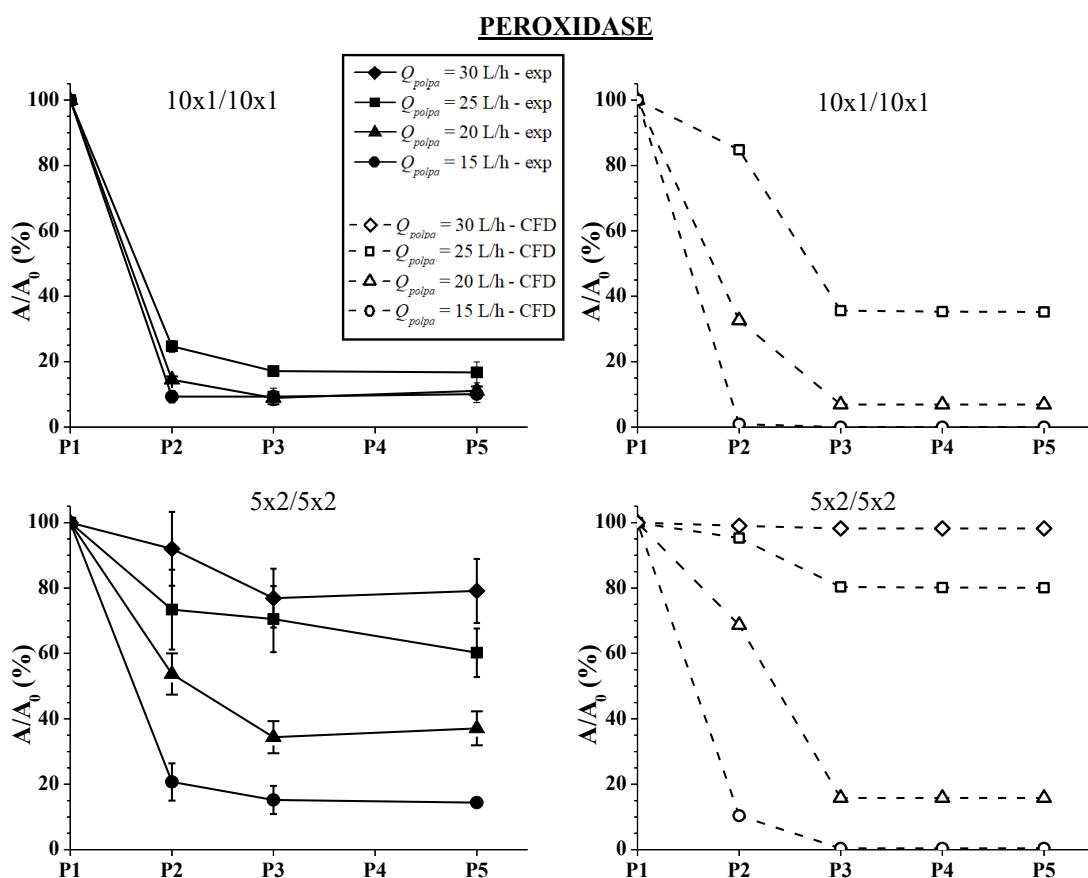


Figura 7.16 – Atividades residuais da POD determinadas experimentalmente e estimadas por CFD em diferentes pontos do pasteurizador *Armfield® FT 43-A* com os trocadores de calor configurados em série (10x1/10x1) e em série-paralelo (5x2/5x2).

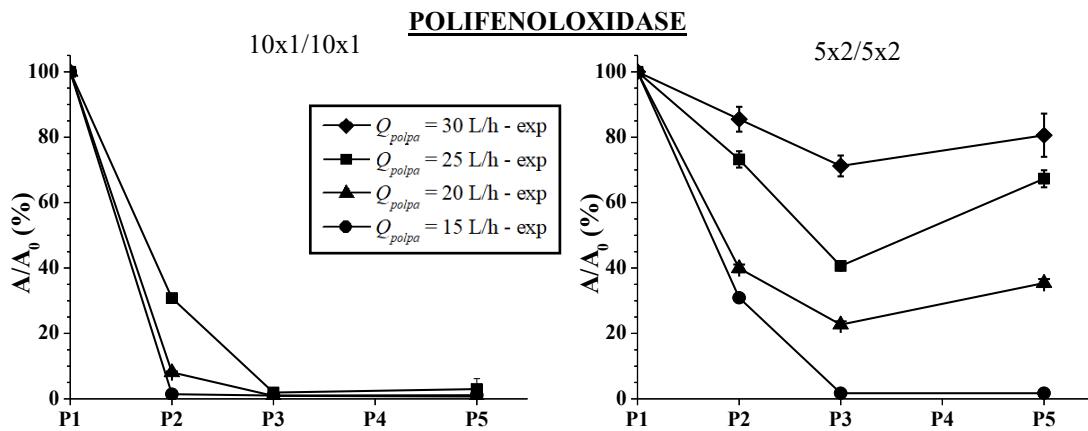


Figura 7.17 – Atividades residuais da PPO determinadas experimentalmente em diferentes pontos do pasteurizador *Armfield® FT 43-A* com os trocadores de calor configurados em série (10x1/10x1) e em série-paralelo (5x2/5x2).

De um modo geral, a maior quantidade de peroxidase e polifenoloxidase foi degradada durante o aquecimento do açaí. Para o tratamento experimental realizado à menor vazão de polpa (15 L/h) com o arranjo 10x1/10x1, por exemplo, mais de 90% da POD e quase 99% da PPO foram inativadas ainda durante a primeira etapa do trocador de calor. Enquanto isso, a seção de resfriamento praticamente não contribuiu com a inativação das enzimas.

Os dados fornecidos pela simulação numérica divergem razoavelmente do resultado experimental. No entanto, a tendência de decaimento da atividade enzimática ao longo do percurso percorrido pela polpa no pasteurizador pode ser considerada representativa.

Os desvios apresentados entre os dados experimentais e numéricos estão relacionados principalmente à três fatores: limitações da precisão de medida experimental da atividade catalítica das enzimas, limitações do ajuste do modelo cinético aos dados experimentais, e elevada sensibilidade da taxa de degradação enzimática em relação às variações de temperatura. De fato, as medidas de A/A_0 no estudo de degradação térmica da POD apresentaram desvios-padrão de até aproximadamente 10%, enquanto que alguns dos valores preditos de A/A_0 do modelo cinético alcançaram diferenças absolutas de mais de 15% em relação aos valores médios experimentais (Tabela 7.5, Tabela 7.6, Figura 7.3). Além disso, as informações contidas na Tabela 7.8 sugerem que o incremento ou decaimento de poucos graus de temperatura tem um forte efeito no tempo de inativação da

peroxidase. Na verdade, os valores dos parâmetros Z estimados para esta enzima revelam isto (Tabela 7.3), uma vez que apontam que variações de 4,3 e 2,4°C promovem alterações de 90% na taxa de inativação térmica das formas menos e mais termoresistentes da peroxidase, respectivamente. Sendo assim, pequenos desvios do campo de temperatura obtido nas resoluções numéricas podem proporcionar diferenças consideráveis na estimativa de A/A_0 .

Conforme esperado, os dados experimentais mostram que a degradação da polifenoloxidase é maior do que a peroxidase, o que está de acordo com os resultados dos estudos cinéticos de inativação térmica apresentados no item 7.2. Isto comprova que a POD é mais termoresistente que a PPO.

A maior eficiência energética dos TCP configurados para escoamento em série refletiu também sobre a eficiência na degradação das duas enzimas, uma vez que a pasteurização teve melhores resultados para os arranjos 10x1/10x1. Observa-se também que maiores taxas de degradação térmica das enzimas ocorrem para menores vazões de polpa. Isto acontece porque estas condições proporcionam maiores tempos de retenção hidráulico e maiores temperaturas, o que consequentemente promove maior redução da atividade enzimática. Na Figura 7.18 apresenta-se um exemplo comparativo dos resultados em CFD da degradação da peroxidase para os dois arranjos do TCP nas seções de aquecimento e retenção a uma vazão de açaí de 20 L/h.

Diante dos binômios tempo-temperatura propostos para o tratamento da polpa de açaí (Tabela 7.8), os processamentos térmicos no pasteurizador foram comparados a um tratamento idealizado, objetivando-se 95% de degradação da POD. Embora os resultados em CFD tenham apontado que tal objetivo seria alcançado para as vazões de açaí de 15 e 20 L/h para os TCP configurados com escoamento em série e a 15 L/h no arranjo em paralelo, nenhum dos tratamentos experimentais atingiu tal objetivo. No entanto, resultados razoavelmente próximos foram alcançados, tendo sido observados atividades residuais de mais de 85% em tais condições de pasteurização (Tabela 7.15).

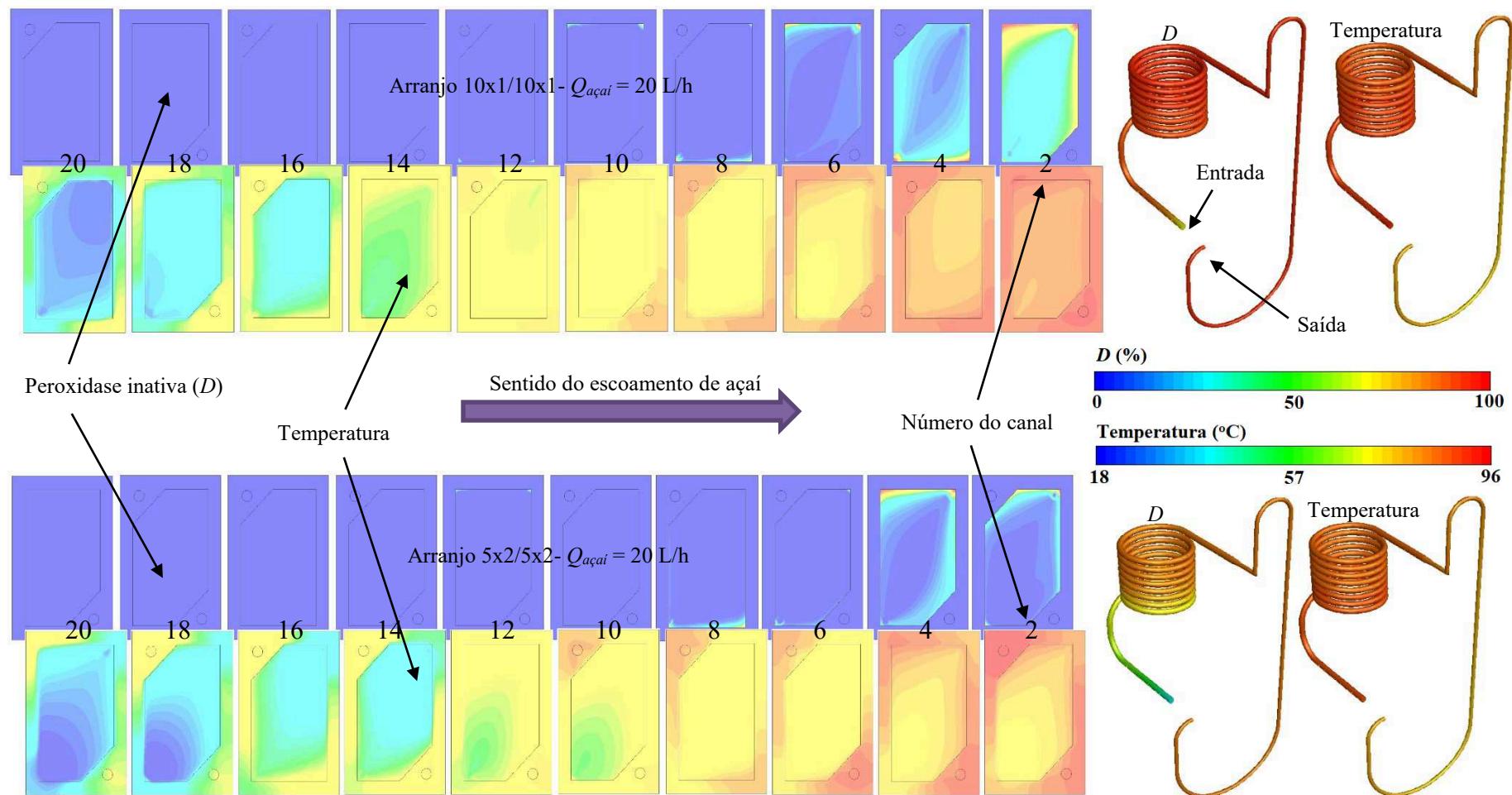


Figura 7.18 – Perfis de peroxidase inativa e temperatura nos planos centrais de cada canal de escoamento de polpa de açaí nas seções de aquecimento e retenção do TCP para $Q_{açaí} = 20 \text{ L/h}$ nas configurações 10x1/10x1 e 5x2/5x2.

Tabela 7.15 – Comparativo dos processos de pasteurização aplicados à polpa de açaí em relação ao binômio tempo-temperatura proposto de 90°C por 50 s para degradação de 95% da atividade da POD.

Arranjo	Processo global (aquecimento, retenção e resfriamento)		
		A/A_0 (%)	F_{ref} (s)
Binômio t-T: 90°C/50 s		5,0	50
$Q_{açaí} = 25 \text{ L/h}$	Exp	$16,7 \pm 3,2$	6,1
	CFD	35,2	2,6
	Exp	$11,1 \pm 1,3$	16
	CFD	3,4	67
$Q_{açaí} = 20 \text{ L/h}$	Exp	$10,1 \pm 2,6$	20
	CFD	< 0,1	> 218
	Exp	$79,1 \pm 9,8$	0,5
	CFD	98,2	< 0,1
$Q_{açaí} = 15 \text{ L/h}$	Exp	$60,2 \pm 7,4$	1,1
	CFD	80,1	0,5
	Exp	$37,1 \pm 5,2$	2,4
	CFD	15,8	6,7
$Q_{açaí} = 30 \text{ L/h}$	Exp	$14,4 \pm 3,0$	7,9
	CFD	0,4	158

Embora desvios consideráveis entre os resultados experimentais e numéricos tenham sido obtidos, os dados das simulações mostraram um grande potencial do uso da fluidodinâmica computacional no estudo de processos de pasteurização de alimentos, incluindo uma análise da degradação de componentes, como por exemplo, as enzimas POD e PPO da polpa de açaí estudadas neste presente trabalho.

8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

8.1 *Conclusões*

Os resultados alcançados neste trabalho apresentam informações importantes relacionadas à caracterização da polpa de açaí, determinação das suas propriedades físicas e condições necessárias a seu processamento térmico adequado.

Os aspectos mais relevantes referentes a este estudo são apresentados a seguir:

- a análise da composição centesimal da polpa de açaí mostrou que a sua matéria seca é formada principalmente de lipídios (47,59%), sendo os demais componentes, em ordem decrescente em relação ao teor percentual, fibras (19,80%), carboidratos digeríveis (18,73%), proteínas (9,47%) e cinzas (4,41%);
- a polpa de açaí apresentou um perfil de escoamento pseudoplástico, com os reogramas melhores representados pelo modelo reológico de Ostwald-de-Waele. No entanto, desvios deste comportamento ocorrem para determinadas taxas de cisalhamento, fazendo com que o fluido apresente tixotropia ou anti-tixotropia a depender da taxa de deformação à qual é submetido. Tal comportamento incomum não foi reportado em nenhum outro estudo de reologia de polpas de frutas;
- as propriedades físicas densidade, calor específico, condutividade térmica, difusividade térmica e coeficiente de expansão térmico-volumétrico da polpa de açaí são significativamente afetadas pela concentração de sólidos (fração de matéria seca - S) e temperatura (T) para uma faixa de 9 a 18% e 30 a 80°C, respectivamente;
- o efeito das variáveis S e T sobre as propriedades físicas densidade, calor específico e condutividade térmica pode ser representado por um modelo polinomial de segunda ordem;

- as antocianinas presentes no açaí apresentam elevada termoestabilidade, sendo resistentes aos processos de pasteurização;
- com base nos estudos de estabilidade térmica das enzimas peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO), a primeira pode ser considerada o elemento alvo do processo de pasteurização da polpa de açaí, sendo a sua taxa de degradação térmica satisfatoriamente representada pelo modelo cinético de primeira ordem que considera duas isoenzimas com diferentes estabilidades;
- estima-se que para inativação de 95% da atividade da POD, seria necessário aplicar à polpa de açaí um binômio tempo-temperatura a 90°C por 50 s em uma pasteurização HTST;
- as distribuições de temperatura ao longo das seções do pasteurizador obtidas pelas técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) representaram satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos para o TCP na configuração de escoamento em série (10x1/10x1), enquanto que desvios consideráveis entre os resultados em CFD e experimentais foram observados para o arranjo de escoamento em série-paralelo (5x2/5x2);
- a elevada sensibilidade da taxa de inativação térmica da POD e PPO perante à pequenas variações de temperatura, as limitações do ajuste do modelo cinético de degradação, assim como as limitações quanto a precisão do método analítico de quantificação da atividade destas enzimas impediram que a CFD pudesse fornecer uma estimativa satisfatoriamente precisa das atividades residuais da POD e PPO, durante o processo de pasteurização;
- considerando as duas configurações de escoamento aplicadas no trocador de calor a placas (TCP), concluiu-se que a eficiência térmica do arranjo 10x1/10x1 é maior que do arranjo 5x2/5x2. Conforme esperado, a eficiência de troca de calor também foi maior quando o pasteurizador foi alimentado a menores vazões de polpa. Logo, a maior redução da atividade da POD, tanto nos ensaios experimentais quanto na resolução numérica, ocorreram a uma vazão de polpa

de 15 L/h para um escoamento em série. A degradação da peroxidase nestas condições foi de 89,9% e de mais de 99,9%, para o ensaio experimental e simulação, respectivamente.

Considerando a relevância e o recente crescimento da indústria de produtos à base de açaí, e a escassez de referências bibliográficas relacionadas às propriedades físicas e ao tratamento térmico de sua polpa, as informações apresentadas neste trabalho podem ser úteis no desenvolvimento de tecnologias e otimização do processamento deste fruto. Além disso, os dados obtidos nesta tese podem contribuir com estudos futuros inerentes ao açaí.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Baseando-se em todo o conteúdo abordado neste estudo, são apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- avaliar o efeito do tratamento térmico sobre a cor e outros atributos sensoriais da polpa de açaí;
- determinar experimentalmente e por CFD os tempos de residência da polpa de açaí em cada seção do pasteurizador *Armfield® FT-43A*;
- estudar outros diferentes processos térmicos, como por exemplo, pasteurização em batelada ou em modo contínuo utilizando um trocador de calor tubular.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAKAROV, A.; NUÑEZ, M. Thermal food processing optimization: Algorithms and software. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 428–442, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.013>
- AGUILAR, C. et al. Improving food thermal processing: A death-time study on processed meat products. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 37, n. 3, p. 189–197, 2013. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00627.x>
- ALVAREZ, M. D.; CANET, W. Time-independent and time-dependent rheological characterization of vegetable-based infant purees. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 4, p. 449–464, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.034>
- ANESE, M.; SOVRANO, S. Kinetics of thermal inactivation of tomato lipoxygenase. **Food Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 131–137, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.12.026>
- ANTONIO, G. C. et al. Rheological behavior of blueberry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 732–737, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612009000400006>
- AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 19th. ed. Gaithersburg, Maryland, USA: Association of Official Analytical Chemists, 2012.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos - Teoria e Prática**. 6. ed. Viçosa-MG: Editora UFV, 2015.
- AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M.; IBARZ, A. Effect of temperature on dynamic and steady-state shear rheological properties of siriguela (*Spondias purpurea* L.) pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 283–289, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.015>

- AUGUSTO, P. E. D.; IBARZ, A.; CRISTIANINI, M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of tomato juice: Time-dependent and steady-state shear. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 4, p. 570–579, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.015>
- AWUAH, G. B.; RAMASWAMY, H. S.; ECONOMIDES, A. Thermal processing and quality: Principles and overview. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 6, p. 584–602, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.004>
- BARBOSA, R. L. **Tratamentos de Aquecimento, Inativação Térmica e Virulência do Trypanosoma cruzi (Chagas, 1909) de Vetores e Reservatório em Polpa in natura de Açaí (Euterpe oleracea Martius) na Doença de Chagas Aguda de Transmissão Alimentar no Estado do Pará, Brasil**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; SINGH, T. V. Effect of substitution of stevioside and sucralose on rheological, spectral, color and microstructural characteristics of mango jam. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 4, p. 465–476, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.035>
- BELLET, D.; SENGELIN, M.; THIRRIOT, C. Determination des propriétés thermophysiques de liquides non-Newtoniens à l'aide d'une cellule à cylindres coaxiaux. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 18, n. 10, p. 1177–1187, 1975. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(75\)90139-8](https://doi.org/10.1016/0017-9310(75)90139-8)
- BEM, G. F. et al. Antidiabetic effect of euterpe oleracea mart. (açaí) extract and exercise training on high-fat diet and streptozotocin-induced diabetic rats: A positive interaction. **PLoS ONE**, v. 13, n. 6, p. 1–19, 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0199207>
- BETORET, E. et al. Effects of pressure homogenization on particle size and the functional properties of citrus juices. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 1, p. 18–23, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.028>

- BHATTACHARYA, S. Yield stress and time-dependent rheological properties of mango pulp. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 6, p. 1029–1033, 1999. <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.1999.tb12275.x>
- BISHAYEE, A.; POLITIS, T.; DARVESH, A. S. Resveratrol in the chemoprevention and treatment of hepatocellular carcinoma. **Cancer Treatment Reviews**, v. 36, n. 1, p. 43–53, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ctrv.2009.10.002>
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911–917, 1959. <https://doi.org/10.1139/y59-099>
- BON, J. et al. Thermophysical properties of mango pulp (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins). **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 4, p. 563–568, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.12.001>
- BRASIL. **Instrução Normativa No 1, de 7 de Janeiro de 2000**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2000.
- BRONDÍZIO, E. S.; SAFAR, C. A. M.; SIQUEIRA, A. D. The urban market of Açaí fruit (*Euterpe oleracea* Mart.) and rural land use change: Ethnographic insights into the role of price and land tenure constraining agricultural choices in the Amazon estuary. **Urban Ecosystems**, v. 6, n. 1, p. 67–97, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:102596613562>
- CAREZZATO, A. et al. Non-Newtonian heat transfer on a plate heat exchanger with generalized configurations. **Chemical Engineering and Technology**, v. 30, n. 1, p. 21–26, 2007. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600294>
- CARVALHO, A. V. et al. Chemical composition and antioxidant capacity of açaí (*Euterpe oleracea*) genotypes and commercial pulps. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 5, p. 1467–1474, 2017. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7886>
- CHOI, Y.; OKOS, M. Effects of temperature and composition on the thermal properties of food. In: MAGUER, M. L.; JELEN, P. (Ed.). **Food Engineering and Process**

- Applications: Transport phenomena.** [s.l.] Elsevier Applied Science Publishers, 1986. p. 93–101.
- CHURCHILL, S. W.; CHU, H. H. S. Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 18, n. 11, p. 1323–1329, 1975. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(75\)90243-4](https://doi.org/10.1016/0017-9310(75)90243-4)
- COSTA, H. C. B.; SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M. Physical properties of açaí-berry pulp and kinetics study of its anthocyanin thermal degradation. **Journal of Food Engineering**, v. 239, p. 104–113, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.07.007>
- COSTA, H. C. B.; SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M. A numerical and experimental analysis of the methodology of thermal conductivity measurements in fluids by concentric cylinders. **Heat and Mass Transfer**, 2018b. <https://doi.org/10.1007/s00231-018-2448-6>
- CROFT, K. D. The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 854, p. 435–442, 1998. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1998.tb09922.x>
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DEKA, I. Foods habits of 12th century ad in India and its helth benefits with special reference to Sribhara's Naisadhacaritam. **International Journal of Recent Research Aspects**, v. 5, n. 1, p. 284–292, 2018.
- DELPLACE, F.; LEULIET, J. C. Generalized reynolds number for the flow of power law fluids in cylindrical ducts of arbitrary cross-section. **Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 56, p. 33–37, 1995. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)02849-6](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02849-6)
- DEWAR, R. J.; JOYCE, M. J. The thixotropic and rheopectic behaviour of maize starch and maltodextrin thickeners used in dysphagia therapy. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 3, p. 296–305, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.018>

- DIAMANTE, L.; UMEMOTO, M. Rheological properties of fruits and vegetables: A review. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 6, p. 1191–1210, 2015. <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.898653>
- DUFORT, E. L. et al. Inactivation kinetics of pathogens during thermal processing in acidified broth and tomato purée (pH 4.5). **Journal of Food Protection**, v. 80, n. 12, p. 2014–2021, 2017. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-17-147>
- ECHEVERRIA, L. E.; MORILLO, C. A. American Trypanosomiasis (Chagas Disease). **Infectious Disease Clinics of North America**, v. 33, p. 119–134, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.idc.2018.10.015>
- FACHIN, D. et al. Inactivation kinetics of purified tomato polygalacturonase by thermal and high-pressure processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2697–2703, 2004. <https://doi.org/10.1021/jf030531h>
- FELLOWS, P. J. **Food Processing Technology - Principles and Practice**. 3. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. <https://doi.org/10.1533/9781845696344>
- FERREIRA, G. M.; GUIMARÃES, M. J. de O. C.; MAIA, M. C. A. Efeito da temperatura e da taxa de cisalhamento nas propriedades de escoamento da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) integral. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, p. 385–389, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452008000200020>
- FISCHER, P. et al. Rheological approaches to food systems. **Comptes Rendus Physique**, v. 10, n. 8, p. 740–750, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2009.10.016>
- FRAGOSO, M. F. et al. Inhibition of mouse urinary bladder carcinogenesis by açaí fruit (*Euterpe oleracea* Martius) intake. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 67, n. 3, p. 235–241, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11130-012-0308-y>
- GOMES, D. I. et al. Performance and digestibility of growing sheep fed with açaí seed meal-based diets. **Tropical Animal Health and Production**, v. 44, n. 7, p. 1751–1757, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11250-012-0133-1>

- GORDON, A. et al. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of açaí fruits (*Euterpe oleracea* Mart.) during ripening. **Food Chemistry**, v. 133, n. 2, p. 256–263, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.150>
- GRATÃO, A. C. A. et al. Thermal properties of passion fruit juice as affected by temperature and water content. **Journal of Food Process Engineering**, v. 27, p. 413–431, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2004.00380.x>
- GUT, J. A. W. et al. Thermal model validation of plate heat exchangers with generalized configurations. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 21, p. 4591–4600, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.025>
- GUT, J. A. W. **Modelagem matemática e validação experimental da pasteurização de alimentos líquidos em trocadores de calor a placas**. Tese de Livre-Docência, Universidade de São Paulo, 2012.
- GUT, J. A. W.; PINTO, J. M. Modeling of plate heat exchangers with generalized configurations. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 46, p. 2571–2585, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(03\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00040-1)
- GUTIERREZ, C. G. C. C.; DIAS, E. F. T. S.; GUT, J. A. W. Investigation of the residence time distribution in a plate heat exchanger with series and parallel arrangements using a non-ideal tracer detection technique. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 10, p. 1725–1733, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.02.015>
- HAL, P. H. et al. Kinetics of thermal degradation of vitamin C in marula fruit (*Sclerocarya birrea* subsp. *caffra*) as compared to other selected tropical fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 188–191, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.12.038>
- HAMINIUK, I. et al. Rheological characterization of blackberry pulp. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 291–296, 2006.
- HEINRICH, M.; DHANJI, T.; CASSELMAN, I. Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) - A phytochemical and pharmacological assessment of the species' health claims. **Phytochemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 10–21, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2010.11.005>

- IBGE. **Produção Agrícola Municipal – 2017.** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018a. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613#resultado>>.
- IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura – PEVS.** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018b. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados>>.
- ITAI, Y. et al. Numerical and experimental assessment of a downdraft gasifier for electric power in Amazon using açaí seed (*Euterpe oleracea* Mart.) as a fuel. **Renewable Energy**, v. 66, p. 662–669, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.007>
- JACOBO-VELÁZQUEZ, D. A.; HERNÁNDEZ-BRENES, C. Biochemical changes during the storage of high hydrostatic pressure processed avocado paste. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 6, p. 264–270, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01654.x>
- JENSEN, G. S. et al. In vitro and in vivo antioxidant and anti-inflammatory capacities of an antioxidant-rich fruit and berry juice blend. Results of a pilot and randomized, double-blinded, placebo-controlled, crossover study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 8326–8333, 2008. <https://doi.org/10.1021/jf8016157>
- JESUS, A. L. T. de; LEITE, T. S.; CRISTIANINI, M. High isostatic pressure and thermal processing of açaí fruit (*Euterpe oleracea* Martius): Effect on pulp color and inactivation of peroxidase and polyphenol oxidase. **Food Research International**, v. 105, n. September 2017, p. 853–862, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.013>
- KADAKAL, Ç.; DUMAN, T.; EKINCI, R. Thermal degradation kinetics of ascorbic acid, thiamine and riboflavin in rosehip (*Rosa canina* L) nectar. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 667–673, 2018. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.11417>

- KAUSHAL, P.; HK, S. Concept of computational fluid dynamics (CFD) and its applications in food processing equipment design. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 03, n. 01, p. 1–7, 2011. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000138>
- KECHINSKI, C. P. et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 2, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01479.x>
- KENNEDY, J. et al. An investigation of the thermal inactivation of *Staphylococcus aureus* and the potential for increased thermotolerance as a result of chilled storage. **Journal of Applied Microbiology**, v. 99, p. 1229–1235, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02697.x>
- KNOCKAERT, G. et al. Carrot β-carotene degradation and isomerization kinetics during thermal processing in the presence of oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 10312–10319, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf3025776>
- KOBLITZ, M. G. B. **Bioquímica de Alimentos - Teoria e Aplicações Práticas**. 1. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan LTDA, 2013.
- KREITH, F.; MANGLIK, R. M.; BOHN, M. S. **Principles of Heat Transfer**. 7th. ed. Stamford (USA): Cengage Learning, 2011.
- KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D. Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. **International Journal of Food Properties**, v. 4, n. 2, p. 179–200, 2001. <https://doi.org/10.1081/JFP-100105186>
- KWOK, K.-C. et al. Effect of thermal processing on available lysine, thiamine and riboflavin content in soymilk. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 473–478, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199808\)77:4<473::AID-JSFA65>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199808)77:4<473::AID-JSFA65>3.0.CO;2-S)
- LAVELLI, V. et al. Tuning physical properties of tomato puree by fortification with grape skin antioxidant dietary fiber. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 8, p. 1668–1679, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1510-3>

LEMUS-MONDACA, R. A.; VEGA-GÁLVEZ, A.; MORAGA, N. O. Computational simulation and developments applied to food thermal processing. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 3–4, p. 121–135, 2011. <https://doi.org/10.1007/s12393-011-9040-x>

LEONG, S. Y.; OEH, I. Effect of endogenous ascorbic acid oxidase activity and stability on vitamin C in carrots (*Daucus carota* subsp. *sativus*) during thermal treatment. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 2075–2085, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.002>

LEVERRIER, C. et al. Influence of particle size and concentration on rheological behaviour of reconstituted apple purees. **Food Biophysics**, v. 11, n. 3, p. 235–247, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11483-016-9434-7>

LI, H. et al. Bioaccessibility, in vitro antioxidant activities and in vivo anti-inflammatory activities of a purple tomato (*Solanum lycopersicum* L.). **Food Chemistry**, v. 159, p. 353–360, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.023>

LING, B. et al. Kinetics of food quality changes during thermal processing: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 2, p. 343–358, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1398-3>

LOPES, A. M.; TORALLES, R. P.; ROMBALDI, C. V. Thermal inactivation of polyphenoloxidase and peroxidase in Jubileu clingstone peach and yeast isolated from its spoiled puree. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 150–156, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612014000100022>

MERCALI, G. D. et al. Physical properties of acerola and blueberry pulps. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 4, p. 283–289, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.010>

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147–148, n. C, p. 214–227, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.005>

MOELANTS, K. R. N. et al. Rheology of concentrated tomato-derived suspensions: Effects of particle characteristics. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 1, p. 248–264, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1070-3>

- MONGE-FUENTES, V. et al. Photodynamic therapy mediated by acai oil (*Euterpe oleracea* Martius) in nanoemulsion: A potential treatment for melanoma. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 166, p. 301–310, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.12.002>
- MURASAKI-ALIBERTI, N. D. C. et al. Thermal inactivation of polyphenoloxidase and peroxidase in green coconut (*Cocos nucifera*) water. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 12, p. 2662–2668, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02100.x>
- NINDO, C. I. et al. Rheological properties of blueberry puree for processing applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 292–299, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.10.003>
- NÓBREGA, A. A. et al. Oral transmission of chagas disease by consumption of Açaí palm fruit, Brazil. **Emerging Infectious Diseases**, v. 15, n. 4, p. 653–655, 2009. <https://doi.org/10.3201/eid1504.081450>
- NOGUEIRA, A. K. M.; SANTANA, A. C.; GARCIA, W. S. A dinâmica do mercado de açaí fruto no Estado do Pará: De 1994 a 2009. **Revista Ceres**, v. 60, n. 3, p. 324–331, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0034-737X2013000300004>
- NORTON, T.; SUN, D.-W. Computational fluid dynamics (CFD) - an effective and efficient design and analysis tool for the food industry: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, n. 11, p. 600–620, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.05.004>
- NORTON, T.; TIWARI, B.; SUN, D. W. Computational fluid dynamics in the design and analysis of thermal processes: A review of recent advances. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 53, n. 3, p. 251–275, 2013. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.518256>
- OLIVEIRA, P. A. A. C. de et al. In natura açaí beverage: quality, pasteurization and acidification. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 502–507, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612011000200035>

- OLIVEIRA, P. R. B. et al. *Euterpe oleracea* Mart.-derived polyphenols protect mice from diet-induced obesity and fatty liver by regulating hepatic lipogenesis and cholesterol excretion. **PLoS ONE**, v. 10, n. 12, p. 1–16, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0143721>
- PACHECO-PALENCIA, L. A.; MERTENS-TALCOTT, S. U.; TALCOTT, S. T. In vitro absorption and antiproliferative activities of monomeric and polymeric anthocyanin fractions from açaí fruit (*Euterpe oleracea* Mart.). **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 1071–1078, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.08.017>
- PASSOS, L. A. C. et al. Sobrevivência e infectividade do *Trypanosoma cruzi* na polpa de açaí: estudo in vitro e in vivo. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 21, n. 2, p. 223–232, 2012. <https://doi.org/10.5123/S1679-49742012000200005>
- PATANKAR, S. V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
- PEREIRA, E. A. et al. Influence of concentration on the steady and oscillatory shear behavior of umbu pulp. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, p. 87–90, 2008. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662008000100013>
- PERON, D. V.; FRAGA, S.; ANTELO, F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from juçara (*Euterpe edulis* Martius) and “Italia” grapes (*Vitis vinifera* L.), and the effect of heating on the antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 232, p. 836–840, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.088>
- PESSOA, J. D. C. et al. Characterization of açaí (*E. oleracea*) fruits and its processing residues. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 6, p. 1451–1460, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132010000600022>
- PHINNEY, D. M.; FRELKA, J. C.; HELDMAN, D. R. Composition-based prediction of temperature-dependent thermophysical food properties: reevaluating component groups and prediction models. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 1, p. 6–15, 2017. <http://doi.wiley.com/10.1111/1750-3841.13564>
- POZO-INSFRAN, D. Del; PERCIVAL, S. S.; TALCOTT, S. T. Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) polyphenolics in their glycoside and aglycone forms induce apoptosis of HL-

- 60 leukemia cells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 1222–1229, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/jf052132n>
- RAMASWAMY, H. S.; BASAK, S. Time dependent stress decay rheology of stirred yogurt. **International Dairy Journal**, v. 1, p. 17–31, 1991. [https://doi.org/10.1016/0958-6946\(92\)90041-J](https://doi.org/10.1016/0958-6946(92)90041-J)
- RAO, P. V. K. J.; DAS, M.; DAS, S. K. Changes in physical and thermo-physical properties of sugarcane, palmyra-palm and date-palm juices at different concentration of sugar. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 559–566, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.024>
- RAPEANU, G. et al. Thermal and high-pressure inactivation kinetics of polyphenol oxidase in Victoria grape must. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 2988–2994, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf0482515>
- RIBEIRO, J. C. et al. Evaluation of the genotoxic and antigenotoxic effects after acute and subacute treatments with açaí pulp (*Euterpe oleracea* Mart.) on mice using the erythrocytes micronucleus test and the comet assay. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 695, n. 1–2, p. 22–28, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2009.10.009>
- ROCHA, A. P. M. et al. Endothelium-dependent vasodilator effect of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) extracts in mesenteric vascular bed of the rat. **Vascular Pharmacology**, v. 46, n. 2, p. 97–104, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.vph.2006.08.411>
- SÁNCHEZ, C. et al. White guava fruit and purees: Textural and rheological properties and effect of the temperature. **Journal of Texture Studies**, v. 40, p. 334–345, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2009.00185.x>
- SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Effect of particle size on rheological properties of jaboticaba pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 566–570, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.005>

SCHULZ, M. et al. Juçara fruit (*Euterpe edulis* Mart.): Sustainable exploitation of a source of bioactive compounds. **Food Research International**, v. 89, p. 14–26, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.07.027>

SEDAP-PA. **Panorama Agrícola do Pará 2010/2017**. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e da Pesca, 2018. Disponível em: <http://www.sedap.pa.gov.br/file/1210/download?token=anlMO_OG>.

SHARMA, M. et al. Preparation of tamarind gum based soft ion gels having thixotropic properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 467–471, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.063>

SIGUEMOTO, É. S.; GUT, J. A. W. Validation of spectrophotometric microplate methods for polyphenol oxidase and peroxidase activities analysis in fruits and vegetables. **Food Science and Technology**, v. 37, n. suppl 1, p. 148–153, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-457x.36216>

SIGUEMOTO, É. S.; PEREIRA, L. J.; GUT, J. A. W. Inactivation kinetics of pectin methylesterase, polyphenol oxidase, and peroxidase in cloudy apple juice under microwave and conventional heating to evaluate non-thermal microwave effects. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 7, p. 1359–1369, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2109-2>

SIKORA, M. et al. Thixotropic properties of the normal potato starch - Locust bean gum blends. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 590–598, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.011>

SILVA, N. L.; CRISPIM, J. M. S.; VIEIRA, R. P. Kinetic and thermodynamic analysis of anthocyanin thermal degradation in acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) pulp. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 4, p. 1–7, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.043>

SILVA, R. C. et al. Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) seed flour prevents obesity-induced hepatic steatosis regulating lipid metabolism by increasing cholesterol excretion in high-fat diet-fed mice. **Food Research International**, v. 111, p. 408–415, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.043>

- SOUSA, M. A. da C. et al. Suco de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.): avaliação microbiológica, tratamento térmico e vida de prateleira. **Acta Amazonica**, v. 36, n. 4, p. 483–496, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672006000400010>
- STONER, G. D. et al. Multiple berry types prevent N-nitrosomethylbenzylamine-induced esophageal cancer in rats. **Pharmaceutical Research**, v. 27, n. 6, p. 1138–1145, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11095-010-0102-1>
- TANSAKUL, A.; CHAISAWANG, P. Thermophysical properties of coconut milk. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 3, p. 276–280, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.01.035>
- TATTIYAKUL, J.; RAO, M. A. Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 3, p. 215–222, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00160-0](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00160-0)
- TAVARES, G. S.; HOMMA, A. K. O.; MENEZES, A. J. E. A. Comercialização de Polpa de Açaí no Estado do Pará. **1º Simpósio SOBER Norte**. Belém-PA, 2017.
- TELIS-ROMERO, J. et al. Thermophysical properties of brazilian orange juice as affected by temperature and water content. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 27–40, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00107-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00107-1)
- TEREFE, N. S. et al. High pressure and thermal inactivation kinetics of polyphenol oxidase and peroxidase in strawberry puree. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 1, p. 52–60, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.08.009>
- TEREFE, N. S. et al. Blueberry polyphenol oxidase: Characterization and the kinetics of thermal and high pressure activation and inactivation. **Food Chemistry**, v. 188, p. 193–200, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.040>
- TEREFE, N. S.; DELON, A.; VERSTEEG, C. Thermal and high pressure inactivation kinetics of blueberry peroxidase. **Food Chemistry**, v. 232, p. 820–826, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.081>

- TONON, R. V. et al. Steady and dynamic shear rheological properties of açaí pulp (*Euterpe oleracea Mart.*). **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 4, p. 425–431, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.12.014>
- TOPALCENGIZ, Z.; DANYLUK, M. D. Thermal inactivation of acid adapted and non-adapted stationary phase Shiga toxin-producing *Escherichia coli* (STEC), *Salmonella* spp. and *Listeria monocytogenes* in orange juice. **Food Control**, v. 72, p. 73–82, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.07.014>
- TRIBESS, T. B.; TADINI, C. C. Inactivation kinetics of pectin methyl- esterase in orange juice as a function of pH and temperature/time process conditions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 1335, n. May, p. 1328–1335, 2006. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2512>
- TUCKER, G. S. et al. A sterilisation time–temperature integrator based on amylase from the hyperthermophilic organism *Pyrococcus furiosus*. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 8, p. 63–72, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2006.07.003>
- UENOJO, M.; PASTORE, G. M. Pectinases: aplicações industriais e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 388–394, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200028>
- VERBEYST, L. et al. Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberries. **Food Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 269–274, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.027>
- VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics - The Finite Volume Method**. 2. ed. Glasgow-UK: Pearson Education Limited, 2007.
- WANG, B. et al. Anti-thixotropic properties of waxy maize starch dispersions with different pasting conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1130–1139, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.053>
- WANG, X. et al. Thermal inactivation and sublethal injury kinetics of *Salmonella enterica* and *Listeria monocytogenes* in broth versus agar surface. **International**

- Journal of Food Microbiology, v. 243, p. 70–77, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2016.12.008>
- WELTY, J. R. et al. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
- WROLSTAD, R. E. et al. **Handbook of Food Analytical Chemistry, volume 2 - Pigments, Colorants, Flavors, Texture, and Bioactive Food Components**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- WROLSTAD, R. E. et al. **Handbook of Food Analytical Chemistry, volume 1 - Water, Proteins, Enzymes, Lipids, and Carbohydrates**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- XIA, B.; SUN, D.-W. Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the food industry: A review. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 34, n. 1–3, p. 5–24, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0168-1699\(01\)00177-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1699(01)00177-6)
- XIE, C. et al. The açaí flavonoid velutin is a potent anti-inflammatory agent: Blockade of LPS-mediated TNF- α and IL-6 production through inhibiting NF- κ B activation and MAPK pathway. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 23, n. 9, p. 1184–1191, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnutbio.2011.06.013>
- YAMAGUCHI, K. K. D. L. et al. Amazon açaí: chemistry and biological activities: a review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137–151, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.055>
- YORUK, R.; MARSHALL, M. R. Physicochemical properties and function of plant polyphenol oxidase: a review. **Journal of Food Biochemistry**, v. 27, p. 361–422, 2003. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.2003.tb00289.x>
- ZHANG, Y. et al. Pasting and rheologic properties of potato starch and maize starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 63, n. 1, p. 11–16, 2011. <https://doi.org/10.1002/star.200900255>

ZHOU, L. et al. Change of the rheological properties of mango juice by high pressure homogenization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 82, p. 121–130, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.038>

ZHU, R. et al. Oxidative stress and liver disease. **Hepatology Research**, v. 42, n. 8, p. 741–749, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1872-034X.2012.00996.x>

APÊNDICE A

MÉTODO DE VOLUMES FINITOS

O princípio do método de volumes finitos aplicado na resolução dos problemas de fluidodinâmica será apresentado considerando-se algumas simplificações das equações diferenciais parciais de conservação de massa, momento e energia (Equações A.1 a A.3).

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot v = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \mathbf{T} + S_M \quad (\text{A.2})$$

$$\rho \frac{DU}{Dt} = -P \nabla \cdot v + \nabla \cdot q'' + \mu \Phi + S_U \quad (\text{A.3})$$

Em que: ρ : massa específica (kg/m^3); t : tempo (s); v : vetor velocidade (m/s); P : pressão (Pa); \mathbf{T} : Tensor de cisalhamento ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$); S_M : termo de geração de momento ($\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^2)$); U : energia térmica específica (J/kg); q'' : fluxo de calor (W/m^2); μ : viscosidade ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$); Φ : Dissipação de energia viscosa ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{m}^2)$); S_U : taxa de geração de energia (W/m^3).

Expandindo-se os termos das derivadas substanciais (D/Dt) e a equação de conservação de momento para as coordenadas x , y e z , considerando-se o escoamento de um fluido newtoniano, e adotando-se o termo de energia interna como sendo $U = cT$ (sólidos e líquidos – $c \approx c_p$; gases – $c \approx c_v$), tem-se as Equações A.4 a A.8 para as leis de conservação, em que os termos μ , c , T e k_T referem-se a viscosidade, calor específico, temperatura e condutividade térmica, respectivamente.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_x v) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \nabla \cdot (\mu \nabla v_x) + S_{Mx} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_y v) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \nabla \cdot (\mu \nabla v_y) + S_{My} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_z v) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \nabla \cdot (\mu \nabla v_z) + S_{Mz} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial(\rho c T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c T \mathbf{v}) = -P \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (k_T \nabla T) + \mu \Phi + S_U \quad (\text{A.8})$$

Os termos S_M representam as fontes de geração de momento, que ocorrem devido à ação de forças de campo, como o campo gravitacional (ρg). O termo Φ representa a dissipação de calor por forças viscosas, enquanto que S_U se refere às fontes de geração de calor, como o calor produzido (ou consumido) por uma reação química, ou a transformação de energia elétrica em energia térmica em um resistor.

Observando as equações apresentadas, verifica-se uma relevante similaridade entre elas. Introduzindo-se uma variável generalizada φ , a forma de todas as equações de conservação relacionadas ao escoamento de fluidos, incluindo quantidades escalares, tais como concentração de uma espécie química e temperatura, podem ser escritas conforme a Equação A.9. Ao lado esquerdo da igualdade, a derivada parcial em relação ao tempo representa a taxa de variação (ou acúmulo) da propriedade φ e o divergente significa o termo de transporte por advecção. Ao lado direito, o divergente representa o transporte por difusão (Γ significa o coeficiente de difusão) e o último termo representa a fonte de geração.

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\varphi \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \varphi) + S_\varphi \quad (\text{A.9})$$

Integrando-se a Equação A.9 para um volume de controle V , e aplicando-se o teorema da divergência de Gauss, as leis de conservação da propriedade φ podem ser representadas na forma integral pela Equação A.10:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \rho\varphi dV + \int_{SC} \mathbf{n} \cdot (\rho\varphi \mathbf{v}) dA = \int_{SC} \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \varphi) dA + \int_{VC} S_\varphi dV \quad (\text{A.10})$$

O Método de Volumes Finitos (MVF) consiste na divisão do domínio em diversos fragmentos, gerando uma malha, cujas unidades são denominadas de células ou elementos. Cada célula é um volume de controle discreto, o qual é formado por um ponto nodal (ou nó), geralmente centralizado (método de célula centralizada), cujas fronteiras são posicionadas ao meio entre os nós adjacentes.

Convencionalmente, em problemas bidimensionais, um ponto nodal geral é representado pela letra P e os nós vizinhos à esquerda e à direita, acima e abaixo são

representados pelas letras *W* (*west*), *E* (*east*), *N* (*north*) e *S* (*south*), respectivamente (Figura A.1). As faces à esquerda e à direita, acima e abaixo são identificadas como *w*, *e*, *n* e *s* respectivamente. As distâncias entre os nós *W* e *P* e entre *P* e *E* são δx_{WP} , δx_{PE} , enquanto que entre *N* e *P*, e *P* e *S* são, respectivamente, δy_{NP} , δy_{PS} . De modo análogo, as distâncias para com as faces são dadas por δx_{wP} , δx_{Pe} , δx_{we} , δy_{nP} , δy_{Ps} e δy_{ns} . Nos casos que envolvem domínios tridimensionais, os nós frontais e traseiros são representados pelas letras *T* (*top*) e *B* (*bottom*) cujas faces adjacentes são *t* e *b*, respectivamente.

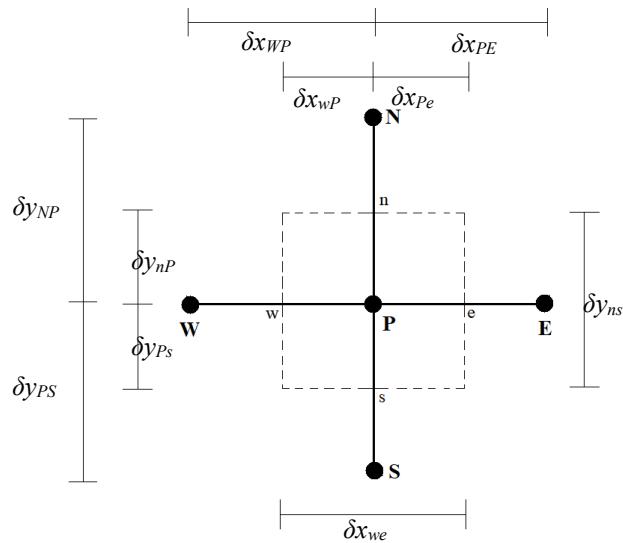


Figura A.1 – Identificação do nós e faces na discretização do domínio bidimensional para aplicação do Método de Volumes Finitos em uma malha regular.

Para exemplificar a aplicação do MVF, consideremos um caso particular, mais simples, em que o transporte convectivo-difusivo de φ ocorra em regime permanente, unidimensional e sem geração (Equações A.10 e A.11, Figura A.2).

$$\frac{d}{dx}(\rho v_x) = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d}{dx}(\rho v_x \varphi) = \frac{d}{dx} \left(\Gamma \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (\text{A.12})$$

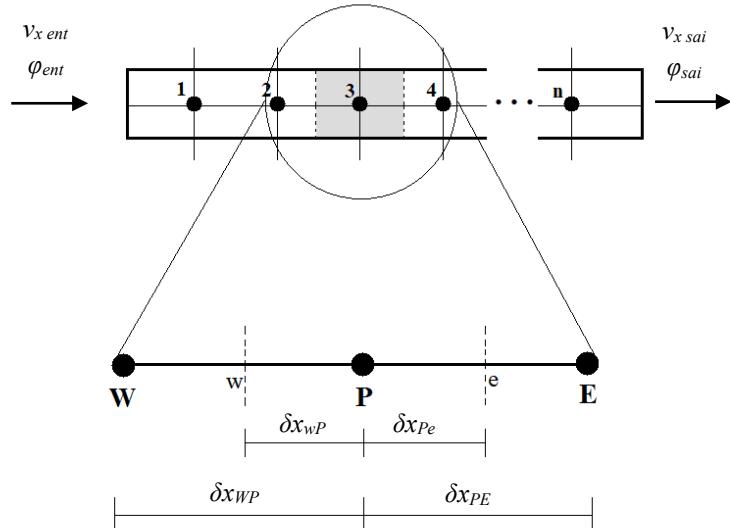


Figura A.2 – Discretização do domínio para o transporte convectivo-difusivo unidimensional da propriedade física φ .

Aplicando o teorema da divergência de Gauss nas Equações A.11 e A.12, e resolvendo as integrais, têm-se para o volume de controle em torno do ponto nodal P (Equações A.13 e A.14), em que A representa a área transversal ao vetor velocidade:

$$(\rho v_x A)_e - (\rho v_x A)_w = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$(\rho v_x A \varphi)_e - (\rho v_x A \varphi)_w = \left(\Gamma A \frac{d\varphi}{dx} \right)_e - \left(\Gamma A \frac{d\varphi}{dx} \right)_w \quad (\text{A.14})$$

O coeficiente de difusão (Γ), assim como os gradientes (d/dx) devem ser estabelecidos em cada fronteira. Os valores de φ e Γ são definidos e avaliados em cada ponto nodal e são calculados por uma distribuição aproximada entre cada nó. Existem diferentes métodos numéricos que podem ser utilizados para o cálculo destes gradientes e para um simples caso de exemplificação, estes podem ser dados por uma aproximação linear, definida como Diferença Central, que quando aplicada para uma malha uniformemente distribuída ($A_e = A_w = A$; $\delta x_{PE} = \delta x_{WP} = \delta x$), fornece as Equações A.15 a A.18.

$$\varphi_e = \frac{\varphi_P + \varphi_E}{2} \quad (A.15)$$

$$\varphi_w = \frac{\varphi_W + \varphi_P}{2} \quad (A.16)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\varphi}{dx} \right)_e = \Gamma_e A \left(\frac{\varphi_E - \varphi_P}{\delta x_{PE}} \right) = \Gamma_e A \left(\frac{\varphi_E - \varphi_P}{\delta x} \right) \quad (A.17)$$

$$\left(\Gamma A \frac{d\varphi}{dx} \right)_w = \Gamma_w A \left(\frac{\varphi_P - \varphi_W}{\delta x_{WP}} \right) = \Gamma_w A \left(\frac{\varphi_P - \varphi_W}{\delta x} \right) \quad (A.18)$$

É conveniente que se adotem duas variáveis, F e D (Equações A.19 e A.22), as quais representam, respectivamente, o fluxo de massa difusivo e a condutância difusiva.

$$F_w = (\rho v_x)_w \quad (A.19)$$

$$F_e = (\rho v_x)_e \quad (A.20)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} = \frac{\Gamma_w}{\delta x} \quad (A.21)$$

$$D_e = \frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} = \frac{\Gamma_e}{\delta x} \quad (A.22)$$

Aplicando as Equações A.15 a A.22 nas Equações A.13 e A.14 e dividindo-se os termos por A , tem-se a Equação A.23, que com um pouco de algebrismo pode ser rearranjada conforme a Equação A.24:

$$\frac{F_e}{2}(\varphi_P + \varphi_E) - \frac{F_w}{2}(\varphi_W + \varphi_P) = D_e(\varphi_E - \varphi_P) - D_w(\varphi_P - \varphi_W) \quad (A.23)$$

$$\left[\left(D_w + \frac{F_w}{2} \right) + \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right) + (F_e - F_w) \right] \varphi_P = \left(D_w + \frac{F_w}{2} \right) \varphi_W + \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right) \varphi_E \quad (A.24)$$

Identificando os coeficientes das variáveis φ_P , φ_W e φ_E como a_p , a_w e a_E , a equação algébrica resultante para o exemplo convectivo-difusivo, unidimensional, em regime permanente é dada pelas Equações A.25 a A.28.

$$a_p \varphi_P = a_w \varphi_W + a_E \varphi_E \quad (A.25)$$

$$a_w = D_w + \frac{F_w}{2} \quad (A.26)$$

$$a_e = D_e - \frac{F_e}{2} \quad (A.27)$$

$$a_p = a_w + a_e + F_e - F_w \quad (A.28)$$

Estas expressões, quando aplicadas a cada ponto nodal da malha, juntamente com as devidas condições de contorno resultam em um sistema de equações algébricas, cuja solução possibilita a obtenção da distribuição da propriedade φ em cada nó do domínio. Apesar disso, a fluidodinâmica computacional utiliza de métodos de interpolação de modo que um perfil contínuo da propriedade φ é apresentado para todo o volume de controle.

A precisão do resultado depende de diversos fatores, principalmente da qualidade da malha gerada e do(s) método(s) numérico(s) aplicado(s) na resolução das equações algébricas. Portanto, existem diversos aspectos inerentes ao MVF na resolução dos problemas de CFD, porém não é objetivo deste trabalho discutir as diferentes particularidades desta metodologia. Maiores detalhes sobre o assunto podem ser obtidos em Patankar (1980) e em Versteeg e Malalasekera (2007).

APÊNDICE B

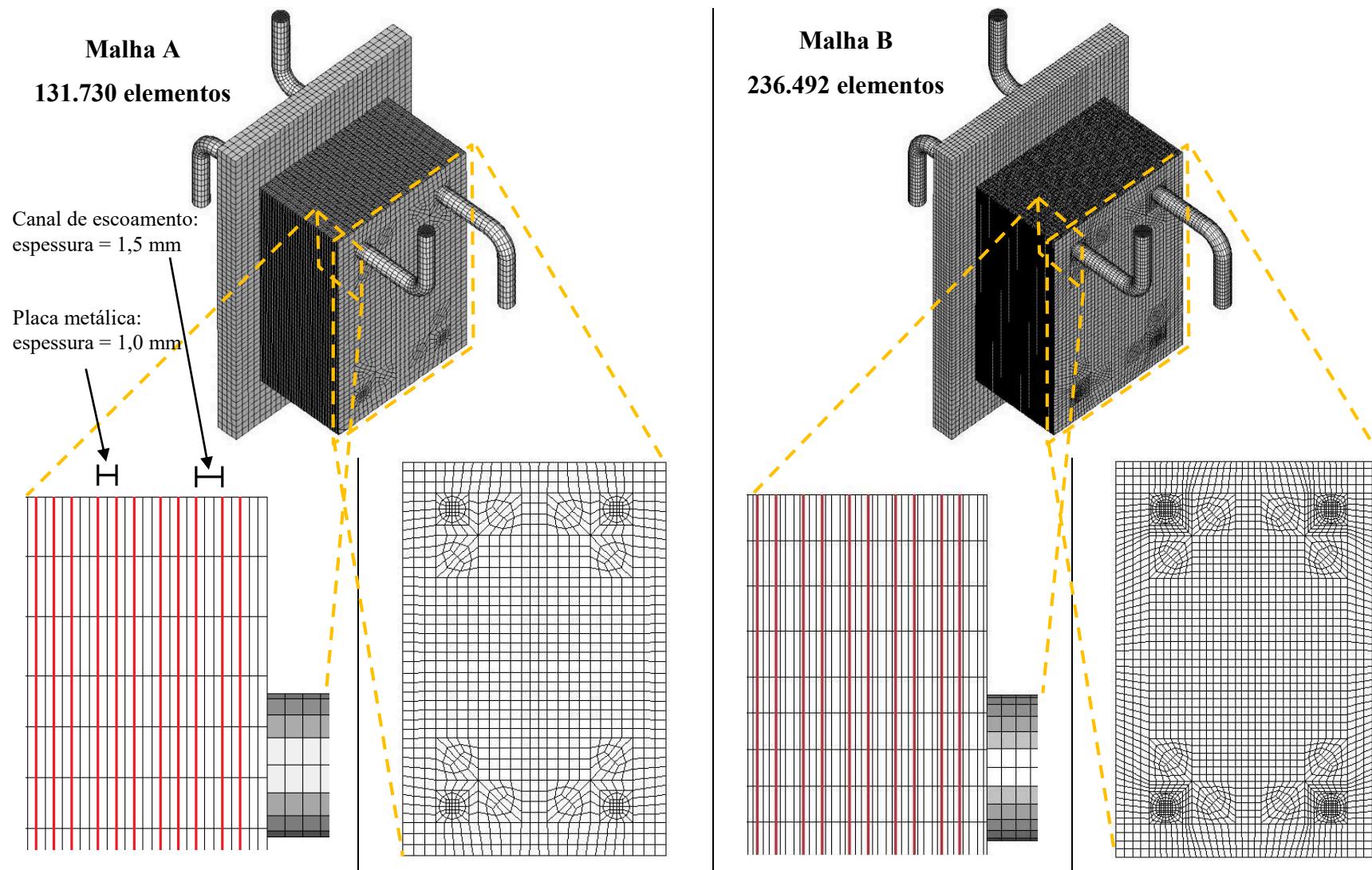


Figura B.1 – Malhas aplicadas ao trocador de calor a placas para o estudo do teste de independência de malhas.

(continua)

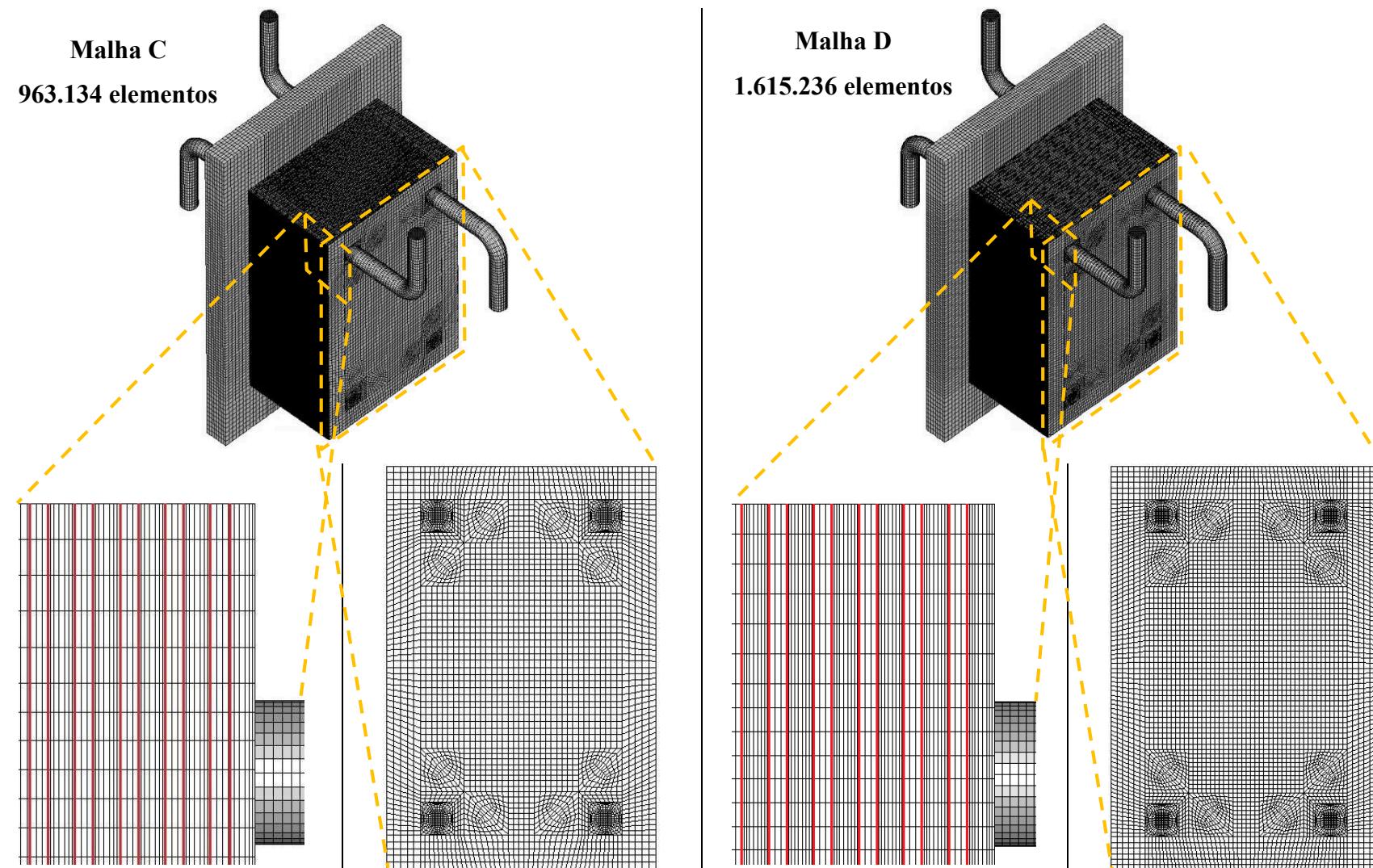


Figura B.1 (continuação) – Malhas aplicadas ao trocador de calor a placas para o estudo do teste de independência de malhas.

(conclusão)

Tabela B.1 – Características das malhas aplicadas ao trocador de calor a placas em relação ao parâmetro *Equisize skew*.

Parâmetro de qualidade	Malha A		Malha B		Malha C		Malha D	
	<i>Equisize Skew</i>	Número de elementos	% em relação ao total	Número de elementos	% em relação ao total	Número de elementos	% em relação ao total	Número de elementos
0-0,1	93970	71,34	236492	51,63	507186	52,66	896793	55,52
0,1-0,2	4896	3,72	56368	12,31	126608	13,15	190043	11,77
0,2-0,3	5824	4,42	73360	16,01	140476	14,59	256360	15,87
0,3-0,4	3264	2,48	43344	9,46	93656	9,72	150720	9,33
0,4-0,5	10608	8,05	25008	5,46	59136	6,14	78400	4,85
0,5-0,6	13168	10,00	23504	5,13	36072	3,75	42920	2,66
0,6-0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
0,7-0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
0,8-0,9	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	131730	100,00	458076	100,00	963134	100,00	1615236	100,00

Tabela B.2 – Dados de saída nas simulações numéricas de troca de calor na seção de aquecimento do TCP, realizadas com as mesmas condições de entrada em malhas com diferentes refinos.

Fluido	Variável	Condições de contorno de entrada	Saída*			
			Malha A	Malha B	Malha C	Malha D
	Q (L/h)	25	25	25	25	25
	T (°C)	21	86,0	86,0	86,2	86,2
Açaí	A_1 (%)	83,90	74,72	71,36	68,80	68,79
	A_2 (%)	16,10	16,07	16,01	15,95	15,95
	D (%)	0,00	9,21	12,63	15,25	15,26
Água	Q (L/h)	41,2	41,2	41,2	41,2	41,2
	T (°C)	95,2	55,4	55,0	55,1	55,1

*Os dados reportados representam os valores médios de cada variável nas faces dos contornos de saída para as simulações realizadas em regime transiente após observar-se uma condição de estado permanente. Maiores detalhes sobre as condições aplicadas nas simulações numéricas estão reportados no item 6.4.3.

APÊNDICE C

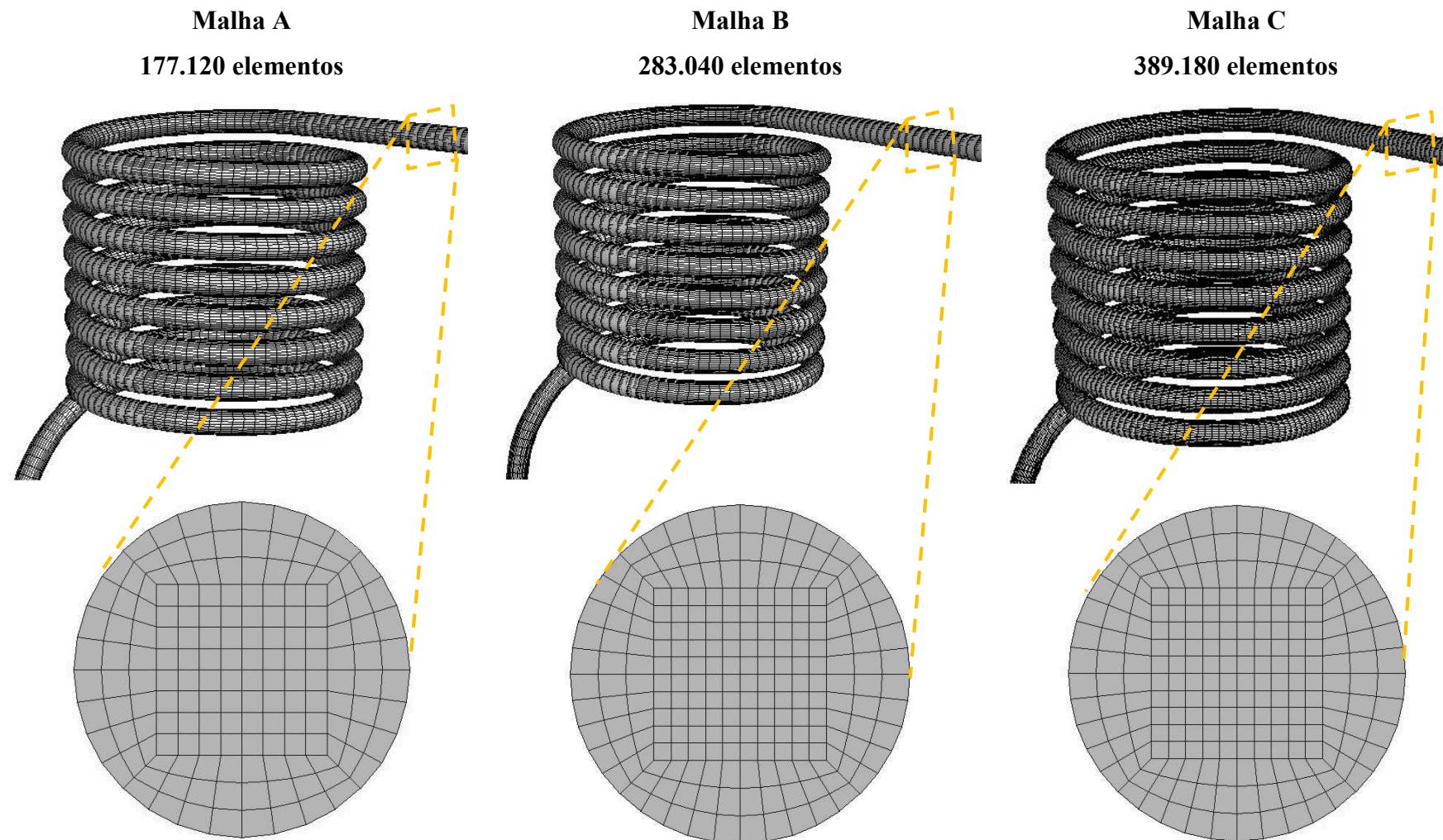


Figura C.1 – Malhas aplicadas à seção de retenção do pasteurizador para o estudo do teste de independência de malhas.

Tabela C.1 – Características das malhas aplicadas à seção de retenção do pasteurizador em relação ao parâmetro *Equisize skew*.

Parâmetro de qualidade	Malha A		Malha B		Malha C	
	<i>Equisize Skew</i>	Número de elementos	% em relação ao total	Número de elementos	% em relação ao total	Número de elementos
0-0,1	89395	50,47	143577	50,73	220552	56,67
0,1-0,2	51576	29,12	82017	28,98	100613	25,85
0,2-0,3	10239	5,78	16000	5,65	23489	6,04
0,3-0,4	15641	8,83	25224	8,91	27213	6,99
0,4-0,5	4040	2,28	6640	2,35	7750	1,99
0,5-0,6	6221	3,51	9574	3,38	9555	2,46
0,6-0,7	8	< 0,01	8	< 0,01	8	< 0,01
0,7-0,8	0	0	0	0	0	0
0,8-0,9	0	0	0	0	0	0
TOTAL	177120	100,00	283040	100,00	389180	100,00

Tabela C.2 – Dados de saída nas simulações numéricas de troca de calor na seção de retenção do pasteurizador, realizadas com as mesmas condições de entrada em malhas com diferentes refinos.

Fluido	Variável	Condições de entrada	Saída		
			Malha A	Malha B	Malha C
Açaí	Q (L/h)	30	30	30	30
	T (°C)	77,1	72,6	72,6	72,6
	A_1 (%)	82,94	82,07	82,07	82,07
	A_2 (%)	16,09	16,09	16,09	16,09
	D (%)	0,97	1,84	1,84	1,84

*Os dados reportados representam os valores médios de cada variável nas faces dos contornos de saída para as simulações realizadas em regime transitório após observar-se uma condição de estado permanente. Maiores detalhes sobre as condições aplicadas nas simulações numéricas estão reportados no item 6.4.3.