

**PÓS OBTIDOS DA POLPA DE PEQUI
(*Caryocar brasiliense Camb.*) LIOFILIZADA:
HIGROSCOPICIDADE E
MICROESTRUTURA**

CIBELE CRISTINA DE OLIVEIRA ALVES

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CIBELE CRISTINA DE OLIVEIRA ALVES

**PÓS OBTIDOS DA POLPA DE PEQUI (*Caryocar brasiliense Camb.*)
LIOFILIZADA: HIGROSCOPICIDADE E MICROESTRUTURA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Alves, Cibele Cristina de Oliveira.

Pós Obtidos da Polpa de Pequi (*Caryocar Brasiliense Camb.*) Liofilizada:
Higroscopicidade e Microestrutura/ Cibele Cristina de Oliveira Alves. -- Lavras:
UFLA, 2007.

168p.: il.

Orientador: Jaime Vilela de Resende.

Dissertação (Mestrado) - UFLA.

Bibliografia.

1. Pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*). 2. Carotenóides. 3. Isotermas. 4.
Microestrutura. 5. Liofilização. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD- 664.8046

CIBELE CRISTINA DE OLIVEIRA ALVES

**PÓS OBTIDOS DA POLPA DE PEQUI (*Caryocar brasiliense Camb.*)
LIOFILIZADA: HIGROSCOPICIDADE E MICROESTRUTURA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 28 de fevereiro de 2007

Prof. Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas UFLA

Profª. Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado UFLA

Profª. Dra. Andréa Lúcia Teixeira Charbel UNI-BH

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

DEDICO

*A minha amada Família: Lani, Oli,
Cíntia e Nélio.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, acalmando o meu coração e me dando forças para seguir adiante.

A Universidade Federal de Lavras e aos Departamentos de Ciência dos Alimentos e de Fitopatologia, por me concederem a oportunidade de realizar meus estudos de Pós-Graduação e o espaço físico para a execução deste trabalho.

A Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo custeio financeiro nos últimos 2 anos.

Ao Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende, meus sinceros agradecimentos, pela honrosa orientação e confiança em mim depositada.

Aos professores Mário Lúcio Vilela de Resende, Eduardo Valério de Barros Vilas Boas, Eduardo Alves e Soraia Vilela Borges, que tantas vezes me atenderam gentilmente, pelos ensinamentos, atenção, paciência, amizade e ajuda com a disponibilização de recursos físicos para a execução deste trabalho.

As Professoras Mônica Prado e Andréa Charbel, pela ajuda, ensinamentos, atenção e por enriquecer meu trabalho.

A todos os professores do Departamento de Ciência dos Alimentos, principalmente à Dra. Fabiana de Queiroz, pelos ensinamentos transmitidos, que contribuíram sobremaneira para a melhoria de minha formação profissional.

A todos os colegas da UFLA, principalmente aqueles com quem formamos equipe, fizemos disciplina ou simplesmente convivemos, em especial, Aline, Priscilla, Alexandra, Heloísa, Clarissa, Fabiano, Tatiana, Ana Carla, Fabiano de Carvalho, Luiz, Nélio, Bel, Juliana Audi, Sabrina, Livia e Daniella.

As laboratoristas mais que especiais, Tina, Sandra, Creuza e Heloísa, que não apenas me ajudaram a resolver problemas práticos, mas que também foram verdadeiras amigas.

A Verônica Yumi e Daniel Furtado, pela ajuda nas análises estatísticas.

Especialmente aos queridos amigos(as) Gustavo, Júlia, Ludmila, Maria Leandra, Márcia, Neide, Prof. Dr. José Guilherme, Ana Flávia Mendes, Jordana e Jussara, pela incansável ajuda nos momentos mais difíceis e pelos conselhos. Espero que nossa amizade, mesmo de longe, permaneça para sempre em nossos corações. Adoro vocês.

Aos queridos companheiros de trabalho e amigos(as) Helena Lima, Rafael Cruvinel, Márcio e Ludimila, que tanto me ajudaram.

A minha tia Lili, que tanto amo e me incentiva.

Ao meu tio Orci e família, que sempre estão por perto, prontos para ajudar.

A minha prima querida, Pauline que, além da amizade, também me ajudou na execução deste trabalho.

Aos colaboradores e funcionários da UFLA que cuidam com tanto carinho para que possamos usufruir de um ambiente de trabalho mais agradável e familiar.

A todos que, embora não citados, contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

Em especial às pessoas a quem devo esse mestrado, porque, sem o incentivo e a ajuda de vocês, eu não estaria escrevendo esses agradecimentos, meus pais Oli e Lani, minha irmã Cíntia e meu noivo Nélio. Amo vocês!

Ao meu noivo, em especial, pela compreensão, paciência, incansável ajuda, incentivo, companheirismo e amor. Você me faz uma pessoa melhor.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE SÍMBOLOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT.....	iv
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	04
2.1 O fruto do pequi.....	04
2.1.1 Morfologia do fruto.....	05
2.1.2 Caracterização dos principais constituintes nutricionais do pequi.....	06
2.2 Desidratação de alimentos.....	08
2.2.1 Liofilização.....	09
2.2.1.1 Degradação de carotenóides e perda do valor de vitamina A durante a liofilização.....	10
2.3 Atividade de água	13
2.3.1 Higroscopicidade e suas implicações	19
2.3.1.1 Fatores que interferem no potencial higroscópico.....	20
2.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de umidade.....	24
2.3.2.1 Importância e aplicação das isotermas.....	36
2.3.2.2 Formas de isotermas de adsorção.....	38
2.3.3 Cinética de adsorção	39
2.3.3.3 Atividade de água de soluções de sais.....	40
2.4 Estado vítreo ou amorfo.....	42
2.5 Estado cristalino	45
2.6 Transição vítrea versus desidratação.....	46
2.6.1 Transição vítrea versus liofilização.....	50
2.7 Indução da cristalização de açúcares.....	54
2.8 Retenção de voláteis.....	57
2.9 Propriedades funcionais de alimentos em pó.....	58
2.9.1 Fluidez de pós.....	59
2.10 Microscopia	59
3 MATERIAL E MÉTODOS	62
3.1 Preparo das amostras e tratamentos pré-congelamento.....	62
3.2 Liofilização dos extratos.....	62
3.2.1 Etapa de congelamento.....	62
3.2.2 Liofilização.....	62
3.3 Análise do teor de carotenóides totais.....	63
3.4 Análise de cor.....	64
3.5 Determinação do comportamento higroscópico.....	65

3.5.1 Ambientes de umidade relativas controladas.....	65
3.5.2 Determinação das características de sorção dos sistemas	66
3.5.2.1 Determinação da cinética de adsorção de água	66
3.5.2.2 Determinação das isotermas de sorção de água	67
3.6 Análises microestruturais.....	68
3.6.1 Microscopia fotônica.....	68
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	69
3.7 Determinação das características textuométricas.....	69
3.8 Delineamento experimental e análise estatística.....	69
3.8.1 Primeiro grupo: Superfície de Resposta	69
3.8.2 Segundo grupo: Regressão não linear	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 Análise do teor de carotenóide	73
4.2 Cor.....	76
4.3 Umidade inicial dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada.....	83
4.4 Cinética de sorção de água dos pós obtidos da polpa de pequi liofiliza.....	84
4.5 Isotermas de sorção de água dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada.....	103
4.6 Microscopia fotônica.....	111
4.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	111
4.8 Caracterização textuométrica dos pós de pequi liofilizados.....	124
5 CONCLUSÃO	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
ANEXOS.....	147

LISTA DE SÍMBOLOS

a_w	Atividade de água
P	Pressão de vapor de água no alimento na temperatura T
P_0	Pressão de vapor de água pura na temperatura T
U. R	Umidade relativa (%)
m	Teor de umidade (g de água/100g de sólidos)
m_0	Teor de umidade na monocamada (g de água/100g de sólidos)
C_{BET}	Constante de BET que está relacionada ao calor de sorção da camada molecular
Y	Umidade, g água/g sólidos secos
X_m	Conteúdo de umidade na monocamada molecular, decimal
A, B, C	Constantes
P_b	Ponto de Brunauer
P_e	Ponto de equilíbrio
P_{cr}	Ponto crítico
URE	Umidade relativa de equilíbrio
S_n	Inclinação das retas das isotermas dos componentes
w_n	Peso de sólidos dos componentes
Tg	Temperatura de transição vítrea
C (mg%)	Concentração de carotenóides em mg/100mL da amostra original
A	Absorbância
L	Comprimento da célula em cm;
W	Quantidade da amostra original (mL), no volume final da diluição (mL)
da_w/dt	Variação da atividade de água, em função do tempo
a, b, K	Parâmetros de ajuste
R^2	Coefficiente de determinação

P	Erro relativo (%)
C_{GAB} e K_{GAB}	Constantes de adsorção de GAB relacionadas com as interações energéticas entre moléculas da monocamada e as subseqüentes, em um dado sítio de sorção
M_i	Valores obtidos experimentalmente
M_{pi}	Valores preditos pelo modelo
n	Número de dados experimentais

RESUMO

ALVES, Cibele Cristina de Oliveira. **Pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.): higroscopicidade e microestrutura.** 2007. 168p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal Lavras, Lavras, MG*

Pós obtidos a partir da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) liofilizada, elaborados com adição de álcoois (etanol e isopropanol), em concentrações de 0%, 5% e 10% e de açúcares (sacarose e frutose), em concentrações de 0%, 5% e 10%, foram desenvolvidos neste trabalho e a sua estabilidade, quanto à retenção de carotenóides e ao comportamento higroscópico durante o armazenamento, foi avaliada. O teor de carotenóides foi avaliado por espectrofotometria. As características de sorção de água foram analisadas, a partir dos parâmetros cinéticos, por medidas da variação da atividade de água dos pós, em função do tempo, quando colocados em ambientes de umidade relativa controlada. As isotermas obtidas a 25°C, relacionando a atividade de água de equilíbrio do produto com as umidades relativas do ambiente, foram traçadas e o modelo de Oswin foi o que proporcionou o melhor ajuste. Análises microestruturais por microscopia fotônica e microscopia eletrônica de varredura dos pós de pequi liofilizados foram efetuadas para se visualizar o grau de cristalinidade destes pós. Também foram feitas medidas da adesividade dos pós obtidos de diferentes tratamentos. Os resultados mostraram que a higroscopicidade dos pós apresentou diferenças características. A combinação sacarose e etanol foi a que apresentou menor variação da atividade de água, estruturas cristalinas, menores valores de adesividade e razoável retenção de carotenóides. Tratamentos com frutose e isopropanol produziram pós tipicamente amorfos, com ocorrência do fenômeno de *caking*.

* Comitê Orientador: Jaime Vilela de Resende – UFLA (orientador).

ABSTRACT

ALVES, Cibele Cristina de Oliveira. **Freeze-dried obtained from the pequi pulp (*Caryocar brasiliense*) powder's: Hygroscopicity and microstructure.** 2007. 168p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal Lavras, Lavras, MG*

Food powders from the freeze-dried pequi pulp were developed in this work. These food powders were made with the addition of alcohol (ethanol and isopropyl alcohol) at concentrations of 0%, 5% and 10% and sugars (sucrose and fructose) at concentrations of 0%, 5% and 10% and its stability for the carotenoids retention and water adsorption during storage was evaluated. The carotenoid content was evaluated by measures of the water activity variation of the powders as related with time when put in controlled relative humidity environments. Isotherms obtained at 25 °C related with the equilibrium water activity of the product with the environment relative humidity were plotted and the Oswin model was the one which gave the best adjustment. Microstructural analyses by photonic microscopy and scanning electron microscopy of the freeze-dried pequi powders were done to visualize the powders crystallinity degree. Also, powders adhesiveness obtained from different treatments were measured. The results showed that the powders hygroscopicity presented characteristic differences. Sucrose and ethanol combination the one was which presented less variation of water activity, crystalline structures, lower adhesiveness values and reasonable carotenoids retention. Treatments with fructose and isopropyl alcohol yielded typically amorphous powders with the occurrence of the caking phenomenon.

* Guidance Committee: Jaime Vilela de Resende – UFLA (adviser).

1 INTRODUÇÃO

O bioma cerrado ocupa 22% do território nacional e é caracterizado pela alta biodiversidade. Cerca de 90% deste total situa-se nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso, Goiás e Bahia.

O cerrado é muito fértil e sua flora é a mais rica entre as savanas do mundo, com mais de seis mil espécies de plantas. Dentre estas, 774 são árvores e arbustos, dos quais 429 ocorrem apenas no bioma cerrado, onde várias espécies de plantas do cerrado sofrem o risco de serem extintas devido, principalmente, à expansão agrícola, pecuária e demográfica.

Conforme institui o Programa Nacional de Apoio aos Produtos Nativos do Cerrado de 2003, são incentivados o estudo e a industrialização do pequi e demais frutos do Cerrado, a fim de recuperar a biodiversidade das terras públicas e devolutas localizadas em áreas que tenham sido objeto de contratos de arrendamento, comodato ou outros instrumentos congêneres e utilizados em projetos agrícolas, pecuários ou florestais.

Portanto, uma alternativa para preservar e aumentar o aproveitamento desse alto potencial vegetativo do cerrado, seria propor a comercialização de produtos típicos. Sendo assim, o produtor rural, além de conscientizar da importância nutritiva e econômica que se encontra nesta fauna, estaria incentivado a produzir com os recursos naturais disponíveis desta vegetação.

O pequi (*Caryocar brasiliense*) é uma planta da Família Caryocaraceae típica do cerrado, encontrando-se bem distribuído, principalmente no estado de Minas Gerais, representando a principal fonte de renda para a população do Norte de Minas. O fruto e os produtos derivados são muito utilizados na culinária regional, devido ao seu sabor peculiar.

O pequi também é conhecido pelo alto valor energético e nutritivo, sendo uma excelente fonte de vitaminas A, C e E, sais minerais (fósforo,

potássio e magnésio) e carotenóides, que evitam a formação de radicais livres no corpo e previnem tumores e o desenvolvimento de doenças cardiovasculares.

Entretanto, a utilização dessa riqueza abundante do cerrado está restrita ao período de safra. A sazonalidade é um fator que limita a comercialização e o acesso da população ao pequi.

A desidratação seria uma excelente alternativa para conservar e garantir o comércio desse fruto em períodos de entressafra. Contudo, pouco se estudou a respeito da desidratação e das técnicas de secagem que melhor asseguram as características sensoriais deste alimento.

Dentre os métodos de desidratação para o pequi, a liofilização apresenta vantagens concernentes à obtenção da qualidade sensorial e funcional superior dos produtos em relação às demais técnicas. Tal fato é explicado pela baixa temperatura em que todo o processo é conduzido, o que reduz significativamente a contração, a decomposição térmica, as perdas de voláteis, as ações enzimáticas, a desnaturação de proteínas e as alterações da morfologia inicial do produto.

A liofilização minimiza a maioria dos problemas obtidos durante a secagem de produtos. Além do mais, o material desidratado apresenta estrutura porosa e pode ser reconstituído quase que instantaneamente.

Este método reduz a disponibilidade de água do produto aumentando sua durabilidade, contudo, provoca certas mudanças estruturais nos açúcares como o alto grau de amorfismo, tornando o produto altamente higroscópico e sensível às mudanças físicas, químicas e microbiológicas, as quais prejudicam sua vida de prateleira e estabilidade.

A obtenção de pós no estado cristalino é fundamental para a estabilidade dos mesmos. O estado cristalino é caracterizado pelo arranjo tridimensional ordenado das moléculas, sendo, por isso, um estado de alta estabilidade.

Dessa forma, a adição de alguns solventes orgânicos, tais como álcoois, antes do congelamento, reduz significativamente a solubilidade do açúcar constituinte e promove a sua cristalização pela supersaturação do sistema (Almeida & Cal-Vidal, 1997; Sing et al., 1991, Carlos et al., 2005).

Outra alternativa para auxiliar na indução da cristalização seria a adição de pequenos cristais de açúcares que atuam no processo de nucleação heterogênea. A adição de açúcares em pós de frutas liofilizados também tem função de reter compostos aromáticos durante o processamento (Cal-Vidal, 1974; Illy & Viani, 1996).

A obtenção de pós comestíveis a partir da polpa do pequi (mesocarpo interno) permite a ampliação do comércio do fruto com a utilização do produto liofilizado em diversos nichos do mercado, como, por exemplo, elaboração de temperos, bebidas e doces, dentre outros, gerando maior valor agregado ao alimento.

O presente trabalho teve como objetivos principais: a) obtenção de pós-liofilizados comestíveis a partir da polpa do pequi; b) caracterizar os pós obtidos da polpa de pequi liofilizada quanto ao teor de carotenóides, cor e parâmetros texturométricos para adesividade; c) Realizar análises dos efeitos da adição de álcoois e açúcares anterior à etapa de congelamento sobre o grau de cristalização dos pós liofilizados; d) determinar e comparar o comportamento higroscópico e a estimativa do período e condições de armazenamento do produto e e) analisar a sua microestrutura, por técnicas de microscopia fotônica e eletrônica de varredura.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O fruto do pequizeiro

A palavra pequi, como é conhecido o fruto do pequizeiro, é proveniente do dialeto indígena e significa "casca espinhenta".

O fruto do pequizeiro é uma drupa com epicarpo verde-claro e levemente amarelo, quando maduro e endocarpo espinhoso. O mesocarpo interno é amarelo-alaranjado, oleaginoso e aromático e pode apresentar de 1 a 6 putâmens no seu interior, sendo o mais comum apresentar dois (Barradas, 1973).

De acordo com Almeida et al. (1998), a espécie *Caryocar brasiliense* ocorre no cerradão distrófico e mesotrófico, cerrado denso, cerrado senso restrito e cerrado ralo. Distribui-se pelos estados da Bahia, Ceará, Distrito Federal, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Piauí, Rio de Janeiro, São Paulo e Tocantins.

Conforme estudos de Almeida et al. (1998), o pequizeiro é tido como árvore ornamental devido ao seu porte e à beleza das flores, que atraem diversos tipos de abelhas e, por isso, é considerada como árvore melífera. A espécie pode ser, também, uma árvore oleaginosa, com fins alimentares e industriais.

De modo geral, a sua floração se dá de agosto a novembro, coincidindo com o período das chuvas, com pico em setembro; já a frutificação ocorre de novembro a fevereiro (Almeida et al., 1998).

Para o pequi, não existe uma padronização e um consenso sobre o estágio de maturação ideal para a coleta dos frutos. Os pequis são normalmente colhidos após a sua abscisão da planta. O estágio de maturação em que os frutos são colhidos determina a qualidade final do fruto a ser oferecido ao consumidor. Os frutos colhidos imaturos apresentam pobre qualidade, tanto sensorial quanto nutricional. Por outro lado, quando colhidos muito maduros, entram rapidamente em senescência (Rodrigues, 2005).

O pequi é uma espécie que tem ampla utilização pelos sertanejos do Cerrado e todas as suas partes têm um emprego específico (Marques, 2001).

De todos os usos o de maior destaque é o do fruto, na alimentação. O grande consumo de pequi pelos sertanejos deve-se também ao seu alto valor nutricional (Marques, 2001). Franco (2002) relacionou alguns componentes nutricionais em 100 gramas da polpa do pequi fresco, que são: 20.000µg de vitamina A, 12mg de vitamina C, 30µg de tiamina, 463µg de riboflavina e 387µg de niacina. Outros estudos mostraram que 100 gramas da polpa do fruto apresentam 271,1 calorias (Almeida & Silva, 1995). Ribeiro (2000) mostrou que o percentual de proteínas na polpa do pequi (13,5%) é superior ao encontrado em vários frutos, além do arroz e da batata, razão pela qual é conhecido como “carne dos pobres”, no Norte de Minas Gerais.

2.1.1 Morfologia do fruto

A unidade de dispersão do pequi é o caroço ou putâmen, que é um termo, em latim usado pelos botânicos, e que significa caroço.

Segundo Barradas (1973), os frutos maduros são constituídos de exocarpo ou pericarpo; mesocarpo externo e interno; endocarpo e semente.

O exocarpo é de coloração esverdeada ou marrom-esverdeada. O mesocarpo externo, chamado de polpa branca, é de coloração pardo-cinza, multilenticeloso e separa-se facilmente dos caroços quando o fruto está maduro. O mesocarpo interno, chamado de polpa amarela, é constituído de massa butirosa é amarelo ou branco-amarelado a amarelo-alaranjado, cuja camada interna envolve a parte externa do endocarpo. É a porção comestível do fruto.

O endocarpo é constituído de uma parte externa, uma média e uma interna. A externa é formada por prolongamentos que penetram no mesocarpo interno e constituem os espinhos ou acúleos finos, rijos e penetrantes. Esses espinhos apresentam saliências pontiagudas orientadas para a sua base.

A semente ou amêndoa é reniforme de coloração branca, revestida por tegumento, geralmente fino, de cor marrom-escura. É também uma porção comestível do fruto.

O epicarpo e o mesocarpo externo são responsáveis por cerca de 84% do peso total, enquanto a polpa (mesocarpo interno) representa 10% e o caroço aproximadamente 6% (Ferreira et al. 1988).

A Figura 1 mostra os constituintes do fruto do pequi:



FIGURA 1 Constituintes do fruto do pequi.

2.1.2 Caracterização dos principais constituintes nutricionais do pequi

Nas plantas, a pró-vitamina A está contida em um número de carotenóides, os quais são metabolicamente convertidos à vitamina A após a absorção pela ingestão animal. Os carotenóides são pigmentos amplamente distribuídos na natureza, tanto no reino animal quanto no vegetal; neste último, estão presentes em folhas, em outros tecidos verdes e em frutos maduros. A importância de alguns carotenóides como precursores da vitamina A na nutrição humana é bastante conhecida e a mais potente provitamina é o β -caroteno (Fenema, 1976).

No Brasil, a deficiência de vitamina A é um problema nutricional das populações das regiões mais pobres. Além da importância nutricional, os carotenóides também são considerados por outras funções, tais como: prevenção de determinados tipos de câncer, ação inibidora nas mucosas contra úlceras gástricas, prevenção contra certas doenças de pele e alguns tipos de infecção (Ramos, 1991).

Segundo Ribeiro (2000), o pequi é o fruto no qual foi encontrado o maior teor de vitamina A, sendo este valor quase vinte vezes superior ao da cenoura e da pupunha, e duas vezes ao do dendê.

A castanha do pequi é rica em zinco e em vitamina C, os quais protegem contra a formação dos radicais livres e auxiliam no retardamento da velhice (Gomes, 2005). Uma enorme variação nos teores de vitamina C é observada entre as frutas do Cerrado, novamente, o pequi se destaca, entre as espécies nativas, por apresentar 78,72 mg de vitamina C por 100 g, valor este superior ao de frutas tradicionalmente cultivadas e consumidas pela população brasileira, como a laranja (40,9 mg.100 g⁻¹) e o limão (26,4 mg.100 g⁻¹) (Sano & Almeida, 1998).

Um dos subprodutos do pequi é o óleo retirado da polpa comestível dos putâmens. O teor de gordura compara-se ao do abacate, do açai e do buriti. O óleo de pequi é um produto de relevada importância, tanto em suas virtudes medicinais como no variado uso na culinária, substituindo outros tipos de óleo (Vilela, 1998).

Almeida et al. (1998) relatam que, entre as várias espécies nativas do Cerrado brasileiro analisadas (araticum, baru, buriti, cagaita, jatobá e mangaba), o pequi se destaca com 2,64% de proteína, valor inferior apenas ao jatobá (6%) e ao baru (3,87%).

No Sul de Minas Gerais, a polpa do pequi apresenta, 49,2% de umidade, 20,5% de lipídeos, 4,2% de proteínas, 18,9% de glicídios, 6,8% de fibras, 9,4% de minerais e 0,9 a 2,0% de acidez titulável (Vilas Boas, 2004).

2.2 Desidratação de alimentos

A secagem é a eliminação da água do material por meio da evaporação ou da sublimação.

Características do produto final, como adsorção de água, porosidade e cor, dependem do método de desidratação empregado (Yang & Atallah, 1985).

Para a desidratação de alimentos, a operação mais usual é a secagem convencional, embora este método requeira altas temperaturas e longos tempos de duração. O produto final é caracterizado por baixa porosidade e valores de densidade aparentemente altos.

A desidratação a vácuo é aplicada, principalmente, a alimentos mais sensíveis ao calor, como algumas frutas e vegetais. Materiais desidratados a vácuo apresentam características sensoriais superiores, pela maior retenção dos aromas e dos nutrientes. Contudo, o custo do processo é alto.

Aquecimento por microondas resulta numa maior rapidez e uniformidade no processo de secagem. A uniformidade no processo e a redução do tempo e da carga microbiana, bem como dos nutrientes, se devem à energia de microondas em lugar do efeito térmico (Schiffmann, 1995).

A liofilização, sem dúvida, é um dos métodos de desidratação mais avançados. Além de promover um produto desidratado, o alimento liofilizado apresenta estrutura porosa e, por isso, pode ser reconstituído quase que instantaneamente antes do consumo. Ao mesmo tempo, há

uma grande retenção tanto dos aromas como dos nutrientes do produto, preservando, assim, muitas características do alimento fresco.

Sendo assim, na desidratação de alimentos, é primordial a escolha do método mais adequado de secagem bem como o controle do processo para a obtenção de um produto final de alta qualidade e boa aceitabilidade.

2.2.1 Liofilização

A liofilização constitui um processo de desidratação em que a água do produto, submetida ao prévio congelamento, passa diretamente do estado sólido para o gasoso (sublimação), em condições especiais de temperatura e pressão. Para que isso ocorra, é necessário que a pressão de vapor e a temperatura da camada de gelo sublimável estejam abaixo do ponto tríplice da água. O vapor libertado pela sublimação é captado pelo condensador, que deve estar a uma temperatura mais baixa do que a do produto a ser liofilizado (Jornal Suplemento, 1971, King, 1988).

A liofilização tem como objetivo estabilizar alimentos por meio das múltiplas operações que o material é submetido durante as operações de congelamento, sublimação e secagem a vácuo, além do armazenamento do material seco, sob condições controladas. Dessa forma, obtêm-se produtos de mais alta qualidade, de reconstituição instantânea e que possuem longa vida de prateleira.

A liofilização é uma operação que envolve tanto a transferência de massa como de calor, e a maior ou menor capacidade de tais transferências irá depender das características de permeabilidade e condutividade, respectivamente, da camada seca formada durante o processo (Carvalho, 1983).

O processo de liofilização pode ser dividido em três fases, segundo Rey (1964):

- a) pré-congelamento: o produto a ser desidratado é congelado à temperatura suficientemente baixa para conseguir-se a total cristalização;
- b) primeira fase: ocorre a sublimação de toda a água cristalizada;
- c) segunda fase: retirada da água absorvida ao material.

O congelamento, para o processo de liofilização, é de suma importância, visto que esse pode provocar mudanças microestruturais no alimento. O controle adequado do congelamento é necessário para a obtenção de um produto final de qualidade. Um congelamento lento, por exemplo, produz grandes cristais de gelo que formam, por sua vez, grandes poros e tem-se uma maior facilidade de transferência de massa durante o processo de liofilização. Já um congelamento rápido produz pequenos cristais de gelo que dificultam a transferência de massa, mas que resultam num produto com melhores qualidades devido a estes pequenos cristais que não causam injúria às células (Carvalho, 1983).

As vantagens de se utilizar o processo de liofilização são várias, dentre as quais se tem: a facilidade na conservação do produto; estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo; proteção contra degradação enzimática e oxidativa; redução do seu peso; economia de energia por não necessitar de refrigeração e a disponibilidade do produto durante qualquer época do ano.

2.2.1.1 Degradação de carotenóides e perda do valor de vitamina A, durante a liofilização

Os carotenóides estão entre os pigmentos mais encontrados na natureza com uma estimativa de produção de 100 milhões de toneladas por ano (Fraser & Bramley, 2004). Eles estão presentes em todos os organismos fotossintéticos e são responsáveis por muitas das cores, que vão do amarelo ao vermelho, de muitas frutas, flores, hortaliças, animais (pássaros, insetos, peixes e crustáceos) e microrganismos (leveduras).

A estrutura básica dos carotenóides é de um tetraterpeno (C₄₀), formado por oito unidades isoprenóides (C₅H₈) unidas por ligações tipo “cabeça-cauda”, com exceção da posição central, em que a ligação é do tipo “cauda-cauda” (Pfander, 1987). Essa estrutura pode ser modificada de várias maneiras, por meio de hidrogenação, dehidrogenação, ciclização, migração de dupla ligação, encurtamento ou extensão da cadeia, rearranjo, isomerização, introdução de substituintes ou combinações de processos, resultando nos mais de 600 carotenóides naturais até hoje isolados e identificados (Rodriguez-Amaya, 1993).

Os carotenóides constituídos apenas de carbono e hidrogênio são chamados de carotenos. Esses hidrocarbonetos podem ser acíclicos, como o licopeno ou cíclicos, como α -caroteno e β -caroteno (Figura 2).

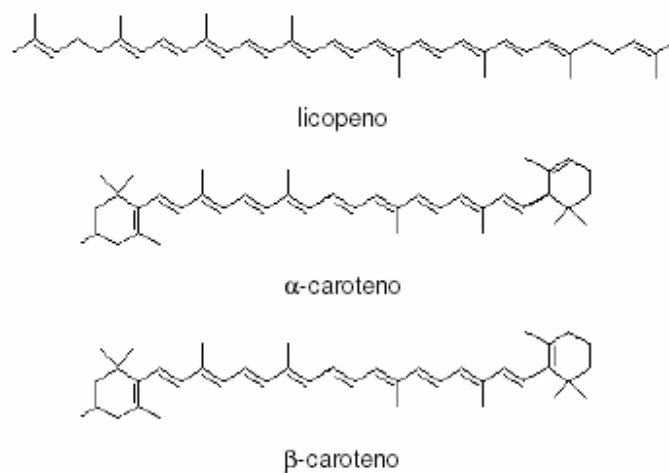


FIGURA 2 Estruturas de carotenóides acíclicos e cíclicos.

Os carotenóides são compostos extremamente susceptíveis às reações oxidativas, devido ao alto grau de insaturação das ligações. Nas frutas e hortaliças “in natura”, a estrutura celular e a complexação com proteínas lhes

conferem certa estabilidade. Durante as várias etapas do processamento, essa ultra-estrutura e os complexos podem ser quebrados, expondo os carotenóides a fatores adversos, levando-os à destruição. A estabilidade varia largamente no processamento e na estocagem, dependendo da temperatura, disponibilidade de oxigênio, exposição à luz, atividade de água, acidez, presença de metais e da própria estrutura (Godoy & Rodriguez-Amaya, 1998).

A isomerização de *trans*-carotenóides para *cis*-carotenóides, promovida pelo contato com ácidos, pelo tratamento térmico e pela exposição à luz, diminuem a cor e altera sua atividade biológica. Geralmente, não na mesma extensão que a oxidação enzimática e a não enzimática, as quais dependem da disponibilidade de oxigênio e da estrutura do carotenóide, sendo estimulada por luz, calor, metais, enzimas e peróxidos e inibida por antioxidantes.

A degradação dos carotenóides durante o processamento e a estocagem dos alimentos aumenta com a destruição da estrutura celular dos alimentos, o aumento da área superficial ou porosidade, período ou severidade das condições de processamento, tempo e temperatura de estocagem, exposição à luz e permeabilidade da embalagem ao oxigênio. O processamento também influencia a biodisponibilidade dos carotenóides, conduzindo à isomerização e ao rompimento da estrutura celular.

Dos vários tipos de processamento, a desidratação é considerada a mais prejudicial, em termos de carotenóides. Devido ao aumento da superfície de contato e a diminuição da quantidade de água, o alimento fica mais exposto à ação de agentes externos como o oxigênio (Kimura, 1992).

A quantidade de água é crítica na estabilização dos carotenóides. O decréscimo de umidade tende a estabilizar os carotenóides até um valor limite, a partir do qual essa estabilidade decresce rapidamente. Admite-se a hipótese de que, quando um alimento desidratado possui um filme d'água, este age como

barreira para o oxigênio, aumentando, assim, a estabilidade dos pigmentos (Kimura, 1992).

Na maioria dos trabalhos da literatura, pode-se observar que as maiores perdas ou mudanças ocorrem durante e pelas condições de estocagem e não tanto pelo processamento, tanto na liofilização como na desidratação.

Em goiaba liofilizada, a perda de β -caroteno, durante o processamento e após 18 meses de estocagem, foi de 0,63% e 61,7% respectivamente (Nogueira et al. 1978).

Mudanças no conteúdo de vitaminas de frutas e hortaliças liofilizadas foram estudadas por Lempka & Prominski (1967). Esses autores observaram que o teor de carotenóides não foi afetado pelo processamento, porém, produtos estocados por diferentes tempos, sem vácuo, tiveram perda alta.

2.3 Atividade de água

Em 1887, Van't Hoff anunciou a relação entre pressão osmótica e peso molecular de solutos e Raoult mostrou que o peso molecular de solutos poderia ser determinado medindo-se a pressão de vapor de soluções. Nascia, então, o estudo das propriedades coligativas das soluções e o conhecimento científico de “retenção” de água pelos solutos.

A atividade de água (a_w), ao contrário do teor de umidade do alimento, é que indica a disponibilidade de água (água livre) para o crescimento microbiano (deteriorantes ou não) e para a ocorrência de reações deteriorantes, como, por exemplo, escurecimento, oxidação e hidrólise, dentre outras (Vitali, 1987).

A prática do controle de água presente nos alimentos é uma das técnicas mais antigas para a preservação dos alimentos (Prior, 1979).

A forma quantitativa é representada como sendo proporcional à umidade relativa do ar em equilíbrio com o produto (Vitali, 1987).

Existem várias formas de se controlar a “água livre”. Ela pode ser removida por secagem, solidificada por congelamento ou indisponibilizada pela adição de eletrólitos como o NaCl ou não-eletrólitos, como a sacarose. Os microrganismos não conseguem desenvolver-se se não houver “água livre” no alimento e o alimento torna-se, então, estável contra a deterioração microbiana (Karmas, 1980).

Nos alimentos, a água existe sob duas formas: água livre e ligada (Karmas, 1980).

Ainda não existe uma definição formal sobre o que pode ser considerado como “água ligada”, mas uma de suas propriedades mais importantes é a de que ela não é congelável. Outras propriedades são: baixa pressão de vapor, alta energia de ligação, não disponibilidade como solvente, reduzida mobilidade molecular e propriedades dielétricas diferentes da água livre.

O grau em que a água interage com os componentes químicos presentes e contribui para a textura do alimento é definido como atividade de água.

O principal fator na estabilidade de um alimento não é, portanto, o teor de umidade desses, mas, sim, a disponibilidade da água para o crescimento de microrganismos e reações químicas. O conceito da atividade de água é, hoje em dia, universalmente adotado por cientistas e tecnólogos na área de alimentos para quantificar a sua disponibilidade (Ditchfield, 2000).

O gráfico da Figura 3 mostra que as reações têm sua velocidade relativa reduzida com a diminuição da a_w , até que, numa a_w abaixo de 0,2, todas as reações estejam praticamente inibidas, com exceção da oxidação de lipídios. A oxidação de lipídios passa por um mínimo e depois, sofre uma rápida elevação (Van Den Berg & Bruin, 1981).

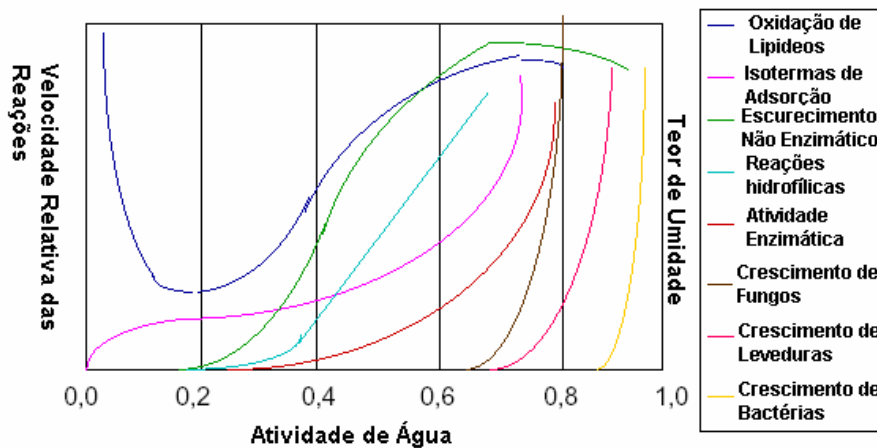


FIGURA 3 Taxa generalizada de reações de deterioração em alimentos como função da atividade de água em temperatura ambiente.

É importante notar que o gráfico da Figura 3 serve apenas como indicação de comportamento provável das reações num determinado alimento. Para se conhecer o comportamento real dessas reações no alimento, é necessário que sejam realizadas experiências para efetivamente se levantarem essas curvas.

Os fungos são os microrganismos mais resistentes à diminuição de água, sendo os principais responsáveis pela deterioração de alimentos na faixa de a_w de 0,6–0,7. Isso se deve ao fato de que nessa faixa não há competição de bactérias.

A *Food and Drug Administration* ou FDA, o órgão americano de regulamentação de alimentos e remédios, define a severidade do tratamento térmico em alimentos enlatados com base em sua a_w e em seu pH. Os valores considerados limites, ou seja, abaixo dos quais não há crescimento de bactérias patogênicas, são de 0,85, para a_w e de 4,5, para o pH. Assim, os alimentos podem ser classificados, segundo Jhonston & Lin, (1987) em quatro categorias principais que são:

1. $a_w < 0,85$ e $pH < 4,5$
2. $a_w < 0,85$ e $pH > 4,5$
3. $a_w > 0,85$ e $pH < 4,5$
4. $a_w > 0,85$ e $pH > 4,5$

Essas categorias são definidas pela possibilidade de crescimento de bactérias patogênicas, principalmente o *Clostridium botulinum*. Os alimentos da categoria 4 precisam ser esterilizados em autoclaves ou sofrer um processo combinado de pasteurização e acidificação (Ditchfield, 2000).

Boa parte dos alimentos tradicionais, preservados pelo abaixamento de atividade de água, é desidratada, e encontra-se em uma faixa de a_w relativamente baixa. Em alguns casos (principalmente em produtos cárneos), a desidratação até estes níveis induz mudanças drásticas irreversíveis nos constituintes e na estrutura do material, o que resulta num alimento cujas características físicas e sensoriais não são aceitáveis, após o preparo, pelo consumidor (Vitali, 1987).

O conhecimento mais detalhado das técnicas de preservação de alimentos tem levado aos processos de desidratação mais brandos, com retirada da água até certos níveis que minimizam as mudanças irreversíveis, produzindo um alimento de características aceitáveis. Esses processos produzem alimentos com atividade de água mais elevada e implicam nas combinações de outros fatores para a prevenção do desenvolvimento microbiológico (Vitali, 1987).

Scott & Bernard (1983) fizeram um estudo que buscava verificar se a influência da temperatura na medida da a_w era realmente significativa. As medidas foram realizadas num higrômetro eletrônico acoplado a um termopar. A temperatura era controlada com uma incubadora. A faixa de trabalho escolhida foi de 20°-30 °C, por ser a mais utilizada na indústria de alimentos. Os resultados indicaram que, para uma a_w maior, o efeito da temperatura tende a ser menor. Para alguns produtos, até 0,94% da variação total da a_w pode ser explicada pela

temperatura. Os autores concluíram que a temperatura é um fator muito importante na comparação dentre valores críticos. A temperatura padrão sugerida para a medida da a_w é de 30°C, pois essa é mais fácil de controlar e, normalmente, não requer um banho com capacidade de refrigeração.

O uso mais importante da atividade de água tem sido para garantir a estabilidade de alimentos e controlar o crescimento de microrganismos deterioradores e causadores de intoxicação e infecção alimentar. No entanto, Ruegg & Blanc (1981) mostraram que é possível a utilização desses dados para controle do crescimento de microrganismos em processos de fermentação.

A textura de um alimento é afetada pela sua atividade de água. No momento do consumo, a maior parte dos alimentos tem uma atividade de água superior a 0,8, o que garante que o alimento está tenro e úmido, o que facilita a mastigação, além de ser mais agradável ao paladar. Porém, alimentos nessa faixa de a_w ($>0,8$) estão sob risco de desenvolvimento de microrganismos. Se a a_w for reduzida até um ponto em que não haja a possibilidade de desenvolvimento microbiano, o alimento torna-se desagradável ao paladar, como pode ser visto na Figura 4 (Bourne, 1987).

Segundo Bourne (1987), uma forma de controlar o problema é armazenar o alimento por longo prazo numa forma seca, portanto, estável, mas não comestível (Ex.: arroz, feijão, sopa desidratada). O alimento é transformado depois, normalmente pelo cozimento, para uma forma úmida, perecível e comestível. O armazenamento após a transformação é de curto prazo.

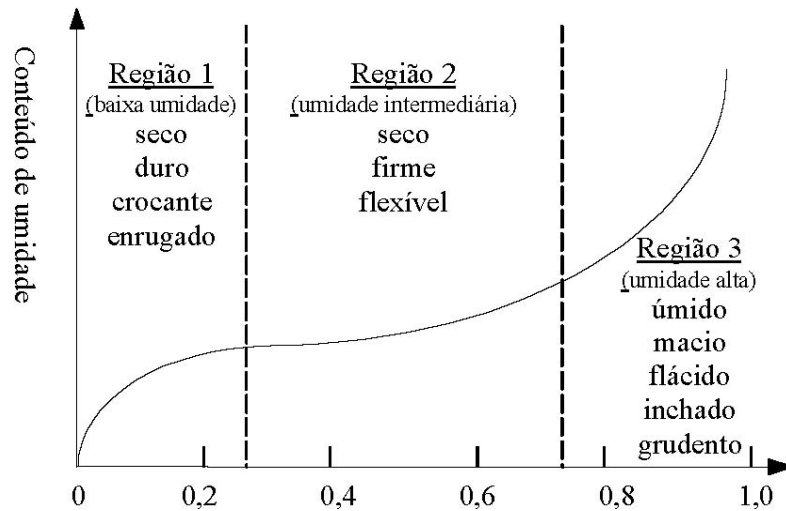


FIGURA 4 Textura dos alimentos como função da atividade de água (Ditchfield, 2000).

Alguns alimentos, como os petiscos, bolachas e biscoitos, precisam ter uma menor a_w para ser crocante. Katz & Labuza (1981), estudaram a pipoca, a batata frita, a bolacha de água e sal e o petisco de milho extrusado, correlacionando-lhes a textura crocante com a a_w . A conclusão obtida foi a de que existe uma a_w máxima, geralmente entre 0,35-0,50, a partir da qual o alimento começa a amolecer e deixa de ser agradável ao paladar.

Ainda assim, esses alimentos devem hidratar-se rápido quando em contato com a saliva, para facilitar a mastigação.

As aplicações da atividade de água são muitas e podem sempre ser usadas para melhorar a qualidade de um produto alimentício, facilitando e uniformizando sua fabricação. Ainda existem muitas áreas em que há possibilidade de desenvolvimento de correlações entre as diversas propriedades dos alimentos e a a_w (Ditchfield, 2000).

2.3.1 Higroscopicidade e suas implicações

O termo higroscopicidade é empregado, principalmente, com dois significados distintos na literatura. Alguns autores o empregam para indicar a quantidade de água retida por um produto, quando em equilíbrio com uma determinada umidade relativa. Dentro desse conceito, o trigo é mais higroscópico do que o sal, pois a 70% UR, o teor de umidade relativa do trigo é bem mais alto que o do sal. Outros utilizam o termo para indicar mudanças físicas facilmente perceptíveis, tais como a aglomeração e a liquefação (deliquescência). Com essa definição, o sal de cozinha é mais higroscópico que o trigo, pois, a 70% UR, apresenta sinais evidentes de aglomeração, enquanto o trigo não mostra transformações visíveis (Quast, 1987).

As interações entre água-alimento constituem importantes aspectos a serem analisados, pois estão diretamente implicadas nas modificações das propriedades dos alimentos (autoaglomeração ou “caking”, transição do estado amorfo dos açúcares, reações deteriorativas, etc.) (Borges, 1988).

A higroscopicidade em alimentos desidratados, notadamente em frutas, é uma das propriedades de maior importância, tanto do ponto de vista industrial quanto comercial, pois exerce influência em setores de embalagem (autoaglomeração e perda de fluidez) e também está intimamente associada à estabilidade química, física e microbiológica destes produtos. Portanto, torna-se imprescindível o conhecimento do comportamento higroscópico de tais produtos, bem como das variáveis que o influenciam, para uma posterior otimização das condições de desidratação, condicionamento e armazenamento dos mesmos (Borges, 1988).

2.3.1.1 Fatores que interferem no potencial higroscópico

O potencial higroscópico em alimentos é um fenômeno complexo e multifatorial, o qual está relacionado com as características intrínsecas do produto e condições ambientais em que o mesmo está exposto (Borges, 1988).

Vega-Mercado et al. (2001), avaliando o desempenho de várias técnicas e instrumentos usados na desidratação de alimentos, concluíram que, para se estabelecer a melhor técnica e aparelho, é necessário que se tenha conhecimento das características do produto para saber qual se aplica melhor.

Labuza (1983) propôs a teoria de que, a uma dada temperatura e atividade de água constante, a quantidade total de água absorvida pelo alimento seja resultante de uma média ponderada, envolvendo porcentagens do constituinte no alimento e sua capacidade adsortiva quando isolado. Iglesias et al (1980) comprovaram-na em diferentes sistemas binários. Boa correlação também foi encontrada por Lang & Steinberg (1981) em alimentos mais complexos (carne) na faixa de atividade de água de 0,33-0,90.

Com relação à composição química de frutas desidratadas foram verificados em vários trabalhos, que os açúcares são os principais responsáveis pela alta higroscopicidade dos mesmos, devido à capacidade dos grupos hidroxílicos interagirem com as moléculas de água, principalmente por meio da formação de pontes de hidrogênio. Outros tipos de forças intermoleculares estão envolvidas, como forças de Van der Waals e interações dipolo-dipolo. Cabe ressaltar que o potencial higroscópico dos açúcares presentes nos alimentos difere entre si e possivelmente estarão implicados na maior ou menor higroscopicidade dos mesmos. Verifica-se, pela Figura 5, que os açúcares redutores, principalmente a frutose, são mais higroscópicos que a sacarose (Audu et al., 1978).

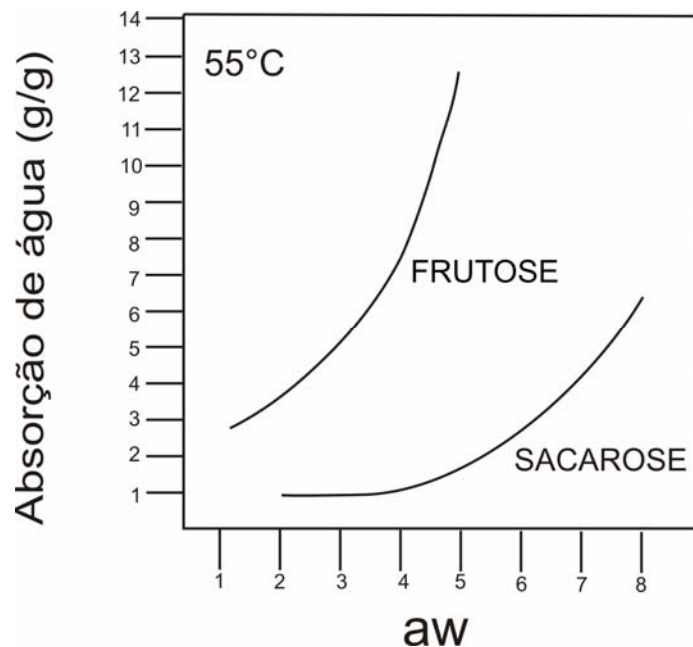


FIGURA 5 Isotermas de adsorção de água da sacarose e frutose a 55°C

O potencial higroscópico de alimentos em pó que contêm açúcares está intimamente ligado ao estado destes. Conforme o grau de cristalinidade dos mesmos, os alimentos terão maior ou menor afinidade com a água. Sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água que sólidos cristalinos a baixas atividades de água e somente em altas atividades de água é que ambos absorvem quantidades similares de água (Sloan & Labuza, 1975). Estas diferenças devem-se essencialmente, à área superficial interna do sólido disponível para o contato com as moléculas de água que no caso, é maior em sólidos amorfos. Também há de se considerar a habilidade da água em romper a rígida estrutura ligada por pontes de hidrogênio nos cristais de açúcares, as quais são menos regulares em

sólidos amorfos, conferindo-lhes, pois, uma maior interação com a água absorvida (Karel, 1975).

A sacarose amorfa absorve maior quantidade de água que a sacarose cristalina, quando exposta à mesma umidade relativa. Segundo White & Cakebread (1966), a forma amorfa de açúcares é extremamente higroscópica e absorve umidade. Isso contribui para a sua instabilidade porque a absorção d'água aumenta a velocidade de cristalização dos açúcares.

Ainda sobre este aspecto, merece ser mencionado que a própria absorção de água por sólidos amorfos (açúcares) pode induzir uma transição deste estado para o estado cristalino, pois, durante o processo de absorção, as moléculas de açúcar adquirem suficiente mobilidade para reestruturarem-se sob forma de uma rede cristalina mais estável, portanto, menos higroscópica. No decorrer dessa etapa de cristalização, a qual depende do conteúdo de umidade do material e da temperatura, há liberação de água. Essa água de recristalização, não podendo ser mantida pelos cristais assim formados (falta de espaço na rede cristalina), deve ser absorvida por proteínas, sais ou restante de açúcares amorfos; também pode ser perdida em decorrência dos diferenciais de pressões de vapor de água no alimento e no ambiente (Borges, 1988).

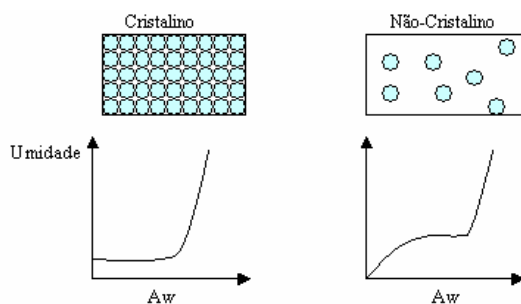


FIGURA 6 Isotermas de adsorção de água de um sistema alimentício cristalino e não cristalino .

Fatores, como porosidade do material, também estão relacionados com as diferenças em higroscopicidade de alimentos desidratados (Saravaco, 1967). Segundo este autor, uma maior porosidade favorece uma maior difusividade do vapor de água no material. A absorção de água nesses poros se deve à ação de forças ativas de superfície presentes na parede do poro e sua velocidade é dependente do tamanho do poro, da temperatura e da pressão ambientais. As condições ambientais já mencionadas (temperatura e pressão de vapor de água) exercem consideráveis influências sobre a absorção de água.

Segundo as pesquisas de Cal-Vidal (1982), com maracujá liofilizado, somente materiais cuja taxa de congelamento foi lenta apresentaram leves diferenças em higroscopicidade. Em temperaturas elevadas de liofilização observou-se maior absorção de água em faixas de atividades de água mais altas. Já Iglesias et al. (1980) verificaram efeito oposto para a carne liofilizada, exposta a baixas atividades de água e atribuíram este efeito a uma possível redução de sítios polares absorptivos em proteínas, com o aumento da temperatura de secagem.

Borges & Cal-Vidal (1994) avaliaram o comportamento higroscópico de frutas desidratadas (mamão, banana e manga) tomando por base a isoterma e cinética de adsorção d'água em várias condições ambientais de temperatura (10°C, 20°C e 40°C) e umidade relativa (33%-87%). Os resultados mostraram influência dos açúcares redutores sobre o teor de umidade de equilíbrio a 10°C, nos níveis de 75-87% de umidade relativa. Estes produtos apresentaram estrutura porosa e a taxa de adsorção de água pela banana e pela manga foi influenciada pela temperatura e pela umidade relativa ambiental e pela quantidade de água adsorvida.

Outro fator que pode influenciar na cinética de adsorção de água é o tamanho das partículas. Góis & Cal-Vidal (1986) estudaram o efeito da quantidade de água absorvida sobre a velocidade de adsorção d'água em mamão liofilizado em pó e em grânulos, sob diferentes umidades relativas e temperaturas. Concluíram, que além da natureza química dos componentes orgânicos do produto, forças intemoleculares e o tamanho das partículas também são importantes na cinética da adsorção d'água.

2.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de umidade

As isotermas são representações gráficas da umidade relativa de equilíbrio, ou da pressão parcial de vapor de um produto em função de seu teor de umidade a uma determinada temperatura. Elas podem ser de adsorção ou de dessorção.

O conceito das isotermas pode ser expresso por meio da seguinte relação:

$$aw = P/P_0 = U.R/100 \quad (1)$$

em que: aw = atividade de água (adimensional)

P = pressão de vapor d'água no alimento na temperatura T

P_0 = pressão de vapor d'água pura na temperatura T

$U. R$ = umidade relativa (%)

A isoterma de adsorção é obtida colocando-se um material completamente seco em contato com várias atmosferas de umidades relativas crescentes e medindo-se o ganho de massa após atingido o equilíbrio; já a isoterma de dessorção é obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob umidades relativas decrescentes e, nesse caso, medindo-se a perda de massa após equilíbrio (Labuza, 1968).

Os processos de adsorção e dessorção não são completamente reversíveis. Assim, uma distinção pode ser feita entre as isotermas pela determinação do nível de umidade no interior do produto, se está aumentando ou diminuindo (Al-Muhtaseb et al., 2004).

Dentre as muitas utilizações das isotermas de adsorção, elas são úteis para se ter uma idéia mais nítida acerca das propriedades higroscópicas integradas dos numerosos constituintes de um sistema alimentar. Outra finalidade importante é que elas servem para discutir a influência do estado da água no alimento sobre as mudanças de suas propriedades, particularmente interações água-constituintes do alimento, as quais estão implicadas com a estabilidade química, física e microbiológica desses produtos.

É muito comum haver diferenças entre as isotermas de adsorção e de dessorção para um mesmo produto e em condições idênticas de determinação, sendo este fenômeno conhecido como histerese.

No caso da determinação de isotermas de adsorção, as amostras devem ser previamente desidratadas ao máximo, procurando-se atingir o ponto zero de umidade, para se evitar, ao longo das determinações, o efeito da histerese. No caso da isoterma de dessorção, pelo mesmo motivo, deve-se procurar hidratar ao máximo as amostras. Na adsorção, deve-se tomar muito cuidado na preparação de amostras, que devem ser secadas a baixa temperatura, para evitar transformações físico-químicas nos componentes do alimento, que alteram sua capacidade de adsorção de umidade. Na dessorção, os cuidados devem se concentrar mais na deterioração das amostras, por estarem em condições de alta umidade e também porque a deterioração microbiológica altera as condições das determinações (Teixera Neto, 1987).

A isoterma divide-se em várias regiões, segundo a quantidade de água presente. No gráfico da Figura 7 podem ser observadas três regiões: Região A, que corresponde à adsorção da camada monomolecular (ou monocamada) de

água; região B, onde se tem a adsorção de camadas adicionais sobre a monocamada, e a região C, que corresponde à condensação da água nos poros do alimento, seguida pela dissolução do material solúvel presente (Borges, 1988).

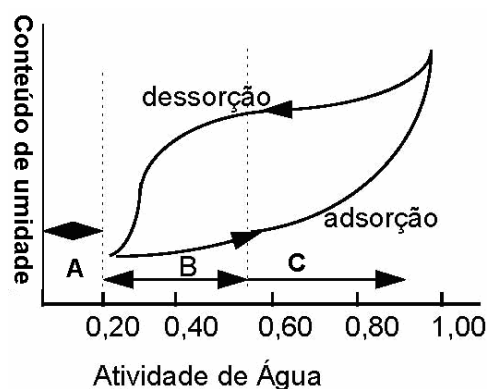


FIGURA 7 Isoterma genérica de adsorção e dessorção (Borges, 1988).

Segundo Van Den Berg & Bruim (1981), Labuza (1984) e Rockland (1960) citados por Borges (1988) os níveis de interação água-alimento são três:

Nível 1

Neste nível ($aw = 0-0,25$) a atividade da água é reduzida drasticamente, pois a água se encontra fortemente ligada aos sítios absorptivos polares das proteínas, carboidratos (açúcares, amido) e sais presentes, por meio de pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo (forças atrativas de Van der Waals), forças eletrostáticas e outras. Esta água é conhecida como água ligada ou não congelável e esta faixa é denominada região de adsorção monomolecular. Alimentos cuja atividade de água se encontra nesta faixa são considerados estáveis, salvo algumas restrições.

Nível 2

A atividade da água neste nível compreende a faixa de 0,25-0,75; seu conteúdo energético é inferior ao do primeiro nível, devido ao fato de a água estar menos firmemente ligada aos solutos presentes. Os tipos de interações envolvidas são pontes de hidrogênio entre a água-soluto e entre água-água, constituindo uma região de adsorção multimolecular. Nesta faixa, os produtos estão sujeitos a reações deteriorativas de diversas naturezas.

Nível 3

A atividade da água é ligeiramente reduzida (aw acima de 0,75) e os tipos de interações água soluto são variados, ocorrendo apreciáveis condensações do vapor d'água nos capilares (poros) presentes no alimento. A água é denominada “livre” e o nível energético nessa região aproxima-se ao da água pura. Há, nesta faixa, ocorrência de reações deteriorativas e crescimento de fungos nos alimentos.

Muitos modelos matemáticos têm sido propostos para a obtenção das isotermas de adsorção de alimentos. No entanto, a maioria dos diferentes modelos, empíricos, semi-empíricos ou teóricos, apenas é precisa num limitado intervalo de aw ou para alguns tipos de alimentos (Lang & Steinberg, 1981).

Por exemplo, a equação de Brunauer; Emmett; Teller ou BET (1938) tem sido empregada mais freqüentemente para caracterizar a região da monocamada de água.

A equação geral para a isoterma de BET. é:

$$\frac{aw}{(1-aw)m} = \frac{1}{m_0c} + \frac{(c-1)aw}{m_0c} \quad (2)$$

em que: m = teor de umidade (g de água/100g de sólidos), m_0 = teor de umidade na monocamada (g de água/100g de sólidos), c = constante.

Este modelo apresenta dois parâmetros de ajuste (c e m_0), que são calculados plotando-se $\{aw/[(1-aw)m]\}$ versus aw .

Esta equação dá uma isoterma sigmoideal, similar à observada experimentalmente em materiais biológicos.

Aguerre et al. (1989a, 1989b) apresentaram duas modificações para essa equação, a fim de abranger valores maiores de aw . E se basearam na hipótese de que o calor de sorção para as camadas adsorvidas sobre a monocamada é maior, menor ou igual ao calor latente de evaporação-condensação. Se o calor de sorção para as camadas acima da monocamada for menor que o calor latente de evaporação-condensação (equação 3), então, a isoterma descrita estará acima da isoterma BET; por outro lado, se for maior, a isoterma estará abaixo (equação 4).

$$m = \frac{cm_0aw}{(1-aw)(1-c \ln(1-aw))} \quad (3)$$

$$m = \frac{cm_0aw(1+aw)}{(1-aw)[(1-aw)^2 + caw]} \quad (4)$$

em que: m = teor de umidade (g de água/100g de sólidos), m_0 = teor de umidade na monocamada (mesma unidade de m), c = constante de BET.

C_{BET} está relacionada ao calor de sorção da camada molecular, sendo:

$$C_{BET} = K \exp\left[\frac{\Delta H_{BET}}{RT}\right] \quad (5)$$

Aguerre et al. (1989a, 1989b) aplicaram as 2 equações em 74 isotermas, obtidas experimentalmente de diferentes fontes, de determinados grupos de alimentos. Com a equação 2, conseguiram ajustar os dados de equilíbrio de carnes, amiláceos, proteínas, condimentos, nozes e sementes oleaginosas. Frutas, produtos derivados do leite e alguns vegetais, cuja capacidade de adsorção resultaram muito maiores que a isoterma BET para as atividades de água acima de 0,45, foram adequadamente correlacionados pela equação 4. Segundo os autores, o fato de a equação 3 correlacionar uma grande variedade de alimentos deve-se à tendência de a maioria dos alimentos apresentar uma menor capacidade de adsorção do que a prevista pela teoria BET, para alta aw .

Segundo Bell & Labuza (2000), a isoterma de BET apresenta ajuste satisfatório para dados de sorção com aw entre 0,45 e 0,5.

O modelo de BET linearizado, considerando infinito o número de camadas moleculares, proporciona uma ferramenta útil na análise de isotermas em alimentos (Labuza, 1968; Okos, 1986).

$$Y = \frac{X_m C_{BET} aw}{(1 - aw)[1 - (C_{BET} - 1)aw]} \quad (6)$$

em que:

Y = umidade, g água/g sólidos secos;

aw = atividade de água, adimensional;

X_m - conteúdo de umidade na monocamada molecular, decimal;

O modelo de Guggenheim, Aderson e De Bôer ou GAB é recomendado pelo projeto COST 90. Segundo Bizot (1983), esse modelo de três parâmetros pode ser considerado com uma extensão do modelo BET; na maioria dos casos,

ele consegue aproximar muito bem até uma atividade de água de 0,9. A equação pode ser escrita como:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{CKaw}{(1 - Kaw)(1 - Kaw + CKaw)} \quad (7)$$

em que: m = teor de umidade em base seca, m_0 = teor de umidade correspondente à saturação de todos os sítios primários de adsorção por uma molécula da água (chamado de monocamada na teoria de BET), C = constante de Guggenheim = $c \cdot \exp[(H_1 - H_0)/RT]$, K = fator de correção das propriedades das moléculas da multicamada em relação à do líquido médio = $K \cdot \exp[(H_1 - H_q)/RT]$, H_1 = o calor de condensação do vapor da água pura, H_0 = calor total de sorção da primeira camada de água nos sítios primários, H_q = calor total de sorção das moléculas de água da multicamada, R = constante dos gases e T = temperatura de equilíbrio em escala absoluta (K).

Iglesias & Chifre (1995) apresentam uma série de referências de isotermas experimentais que são usadas na comparação entre o método de GAB e um outro método.

A isoterma de sorção ajustada pelo modelo de GAB permite prever o efeito da umidade relativa na temperatura de transição vítrea (T_g) de alimentos de umidade baixa e intermediária com facilidade. É uma equação triparamétrica que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. Essa relação é um importante critério no estabelecimento das condições de estocagem e da embalagem dos produtos. A limitação desse método é a de que a relação é dependente da temperatura, devido às mudanças na atividade e sorção da água com a temperatura (Baroni, 2004).

Halsey (1948), considerando a adsorção física sobre superfícies uniformes, definiu a seguinte equação:

$$aw = \exp\left(\frac{A}{Y^B}\right) \quad (8)$$

em que:

Y = umidade, g água/g sólidos secos;

aw = atividade de água, adimensional;

A e B = constantes

Segundo Saravacos et al. (1986) que estudaram as isotermas de adsorção de uva-passa, esta equação apresentou resultados satisfatórios para um maior raio de temperaturas e atividade de água que o modelo de GAB, por levar em consideração a adsorção dos açúcares presentes no produto.

A equação de Oswin (1946) é uma equação de dois parâmetros, apresentada como:

$$Y = A \left(\frac{aw}{1-aw} \right)^B \quad (9)$$

em que:

y = umidade em base seca, g água/g sólidos secos;

aw = atividade de água, adimensional

A , B = constantes

Iglesias et al. (1980) estudaram a viabilidade de serem calculadas isotermas de adsorção de água de sistemas alimentícios compostos de misturas de vários componentes não solúveis, a partir do comportamento de adsorção de cada um dos seus componentes. Para tanto, assumiram que a quantidade de água adsorvida em qualquer umidade relativa é derivada da porcentagem, em peso de

cada componente multiplicada pela quantidade que ele adsorveria quando sozinho. Os resultados obtidos foram satisfatórios para alguns casos, mas, em outros o teor de umidade no equilíbrio previsto foi significativamente mais alto que os valores experimentais. A conclusão dos autores foi que, mesmo na presença de constituintes solúveis, a predição de isotermas compostas não pode sempre ser dada como certa. De acordo com eles, os componentes interagem alterando as propriedades de adsorção de cada componente, levando as diferenças significativas entre os valores teóricos e os valores medidos.

Correa & Vega (1989) analisaram vários métodos de predição da atividade de água em soluções de eletrólitos fortes e indicaram quais os melhores métodos para cada tipo de situação. Kim et al. (1994) usaram o método ZSR (Zadanovskii, Stokes & Robinson) para estimar a atividade de água de misturas de sulfato de amônio e ácido sulfúrico e compararam-na com dados experimentais. Kabiri-Badr & Zafarani-Moattar (1995) aplicaram a correlação de Pitzer para prever a atividade de água num sistema com água, K_2HPO_4 e KH_2PO_4 .

Existem várias publicações sobre isotermas e sua importância na área de alimentos, desde sua relação com reações de oxidação, estabilidade de vitaminas, escurecimento, até métodos de processamento e embalagem e controle de qualidade por meio do estudo das isotermas.

Segundo Gal (1983), no processamento de alimento, é importante definir alguns pontos principais na isoterma de sorção, para que essa seja aplicada corretamente. O ponto inicial P_i pode estar em qualquer lugar da isoterma e representa o ponto em que o alimento se encontra ao final do seu processamento (normalmente o ponto final da secagem ou resultante de uma operação de mistura).

O P_b , ou ponto de Brunauer, é aquele em que o alimento apresenta maior estabilidade com relação à oxidação de lipídios, à reação de Maillard

(escurecimento não enzimático) e à atividade enzimática. Para a maior parte dos alimentos, P_b está entre uma a_w de 0,15 a 0,25.

O P_e é o ponto de equilíbrio com o ambiente que cerca o alimento. Seu uso principal é em cálculos de embalagem. Finalmente, o P_{cr} é o ponto crítico a partir do qual as mudanças químicas, físicas e biológicas são tão rápidas que o alimento se deteriora antes de atingir o período desejado de armazenamento. O ponto crítico é determinado para cada produto separadamente, pois depende das reações que vão ocorrer primeiro no alimento. Na Figura 8, pode ser vista uma representação esquemática de uma isoterma com seus pontos principais.

No processo de secagem, as isotermas são usadas na escolha do ponto final de processamento e no dimensionamento do próprio secador. Esta é uma das aplicações mais importantes das isotermas de sorção. Uma a_w muito alta ao final do processo implica numa estabilidade reduzida do alimento, enquanto que uma muito baixa requer um alto gasto de energia. A isoterma também é usada no cálculo do tempo de secagem. O primeiro passo para o dimensionamento de qualquer secador é levantar a isoterma de sorção e usar um modelo conveniente (normalmente o de GAB) para aproximar a curva e possibilitar a execução dos cálculos (Ditchfield, 2000).

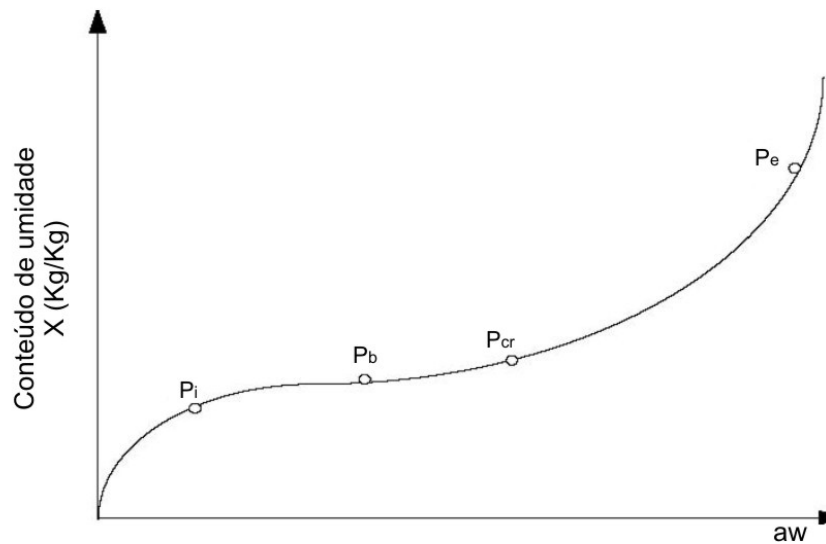


FIGURA 8 Esquema de uma isoterma de sorção com os pontos principais marcados (Gal, 1983).

Quando ocorre a mistura de vários componentes, ela tende ao equilíbrio. Dessa forma, os componentes de aw mais alta perdem umidade, de acordo com suas isotermas de adsorção e dessorção. É importante saber o ponto de equilíbrio final da mistura, para poder prever-se sua estabilidade (Gal, 1983).

Existem vários métodos analíticos que permitem o levantamento desse histórico de relações entre a atividade de água e o teor de umidade de um produto, sempre em condições de temperatura constante. Sendo assim, para efeito de simplificação, podem-se dividir estes métodos, segundo o princípio de medição, em duas categorias, conforme apresentado esquematicamente na Figura 9: 1) métodos nos quais se mede a pressão parcial de vapor ou umidade relativa de equilíbrio de amostras do produto com teor de umidade previamente conhecido e 2) métodos nos quais se mede o teor de umidade do produto em situações de equilíbrio a diferentes umidades relativas (Fennema, 2001).

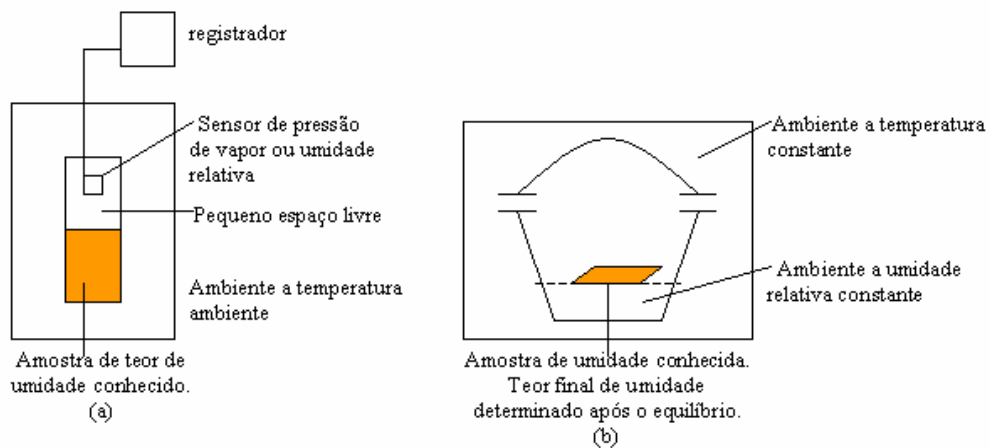


FIGURA 9 Representação esquemática dos princípios envolvidos em dois métodos básicos de medida de isotermas de sorção de umidade.

Enquadram-se na primeira categoria aqueles em que a pressão parcial de vapor do produto é medida manometricamente ou aqueles em que a umidade relativa de equilíbrio (URE) é medida diretamente por sensores, que podem ser do tipo de higrômetros elétricos, células de ponto de orvalho, psicrômetros de cabelo e outros (Teixeira Neto, 1987).

Na segunda categoria de métodos estão aqueles em que se efetua a determinação do teor de umidade das amostras após o equilíbrio e, geralmente, gravimetricamente. Nestes casos, os ambientes com diferentes umidades relativas para equilíbrio das amostras são preparados em dessecadores ou frascos herméticos. A umidade relativa do ambiente é dada por diferentes tipos de soluções de sais, ácidos ou outras substâncias, como o glicerol. Dá-se preferência geralmente, a soluções saturadas de sais, uma vez que elas permitem a manutenção da umidade relativa constante com maior facilidade, pois, mesmo que absorvam ou percam umidade, a umidade relativa não se altera, desde que as soluções ainda sejam saturadas (Teixeira Neto, 1987).

2.3.2.1 Importância e aplicação das isotermas

As isotermas de sorção de umidade em alimentos têm inúmeras aplicações. Por exemplo, na concentração e na desidratação de alimentos, elas são importantes para o desenho do processo e dos equipamentos, uma vez que a maior ou a menor facilidade de remoção de água do produto dependem da sua pressão parcial de vapor e da energia de ligação da água. Este fato explica a necessidade de um maior dispêndio de energia ao final dos processos de secagem de materiais biológicos (Teixera Neto, 1987).

Outra aplicação importante da isoterma é a determinação do valor da monocamada de água ligada ao alimento, valor este que parece estar relacionado com o início de uma série de reações químicas de deterioração do alimento, além de representar, como já visto, o ponto de maior dispêndio de energia para a eliminação de água do alimento. Essa determinação se faz pela transformação dos dados da isoterma normal do alimento numa isoterma de BET, que é dada pela equação 3, já mostrada.

Uma aplicação importante também se refere ao fato de que os diferentes níveis de atividade de água de um alimento, devido ao seu teor de umidade, delimitam uma série de transformações físicas, químicas e microbiológicas que poderão ocorrer ou não no alimento e, em função disso e das características da isoterma do alimento, se pode projetar uma embalagem adequada à sua melhor conservação (Teixera Neto, 1987). A embalagem de um alimento deve protegê-lo de perda ou ganho de umidade, que pode influenciar sua durabilidade. O tempo máximo de armazenamento para uma determinada embalagem pode ser calculado ou, dado o tempo de armazenamento desejado, pode-se calcular qual deve ser a permeabilidade da embalagem (Ditchfield, 2000).

Uma aplicação útil está, também, para mistura de diferentes materiais, como, por exemplo, balas recheadas, mistura de frutas desidratadas e sopas

desidratadas, dentre outros. A isoterma de cada um dos componentes individuais da mistura permite prever o que ocorrerá após algum tempo da mistura, no que tange à migração de umidade de um componente para outro, sendo possível até que um componente com maior umidade continue a roubar umidade de outros, se a sua atividade de água for menor, pois a força matriz para o transporte de umidade é dada pela pressão de vapor da água no componente e não pelo seu teor de umidade (Teixera Neto, 1987).

No caso de misturas de componentes bastante secos, como, por exemplo, na preparação de sopas desidratadas, é possível prever a condição final da atividade de água do produto após equilíbrio, de forma aproximada, pela utilização das isotermas de cada componente. Este método, que foi desenvolvido por Salwin & Slawson, procura utilizar as partes lineares das isotermas dos componentes, calculando-se a aw da mistura pelo uso da seguinte equação:

$$aw = \frac{aw_1 S_1 w_1 + \dots aw_n S_n w_n}{S_1 w_1 + S_2 w_2 + \dots S_n w_n} \quad (10)$$

em que: $aw_1 \dots aw_n$ = atividade de água dos componentes

$S_1 \dots S_n$ = inclinação das retas das isotermas dos componentes

$w_1 \dots w_n$ = peso de sólidos dos componentes

A umidade do ar que circula na fábrica e nas áreas de armazenamento pode ser escolhida pela isoterma de sorção, para garantir a máxima durabilidade do alimento. As isotermas de sorção são ferramentas muito importantes na caracterização dos alimentos e na previsão de comportamento de um alimento antes, durante e depois do seu processamento. Não se deve trabalhar com um alimento sem levantar sua isoterma de sorção (Ditchfield, 2000).

2.3.2.2 Formas de isotermas de sorção

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, que apresentam cinco tipos e que estão mostrados nos gráficos da Figura 10. As isotermas dos tipos I, IV e V não são de interesse para a área de alimentos, de acordo com Brunauer, Emmett e Teller (1938).

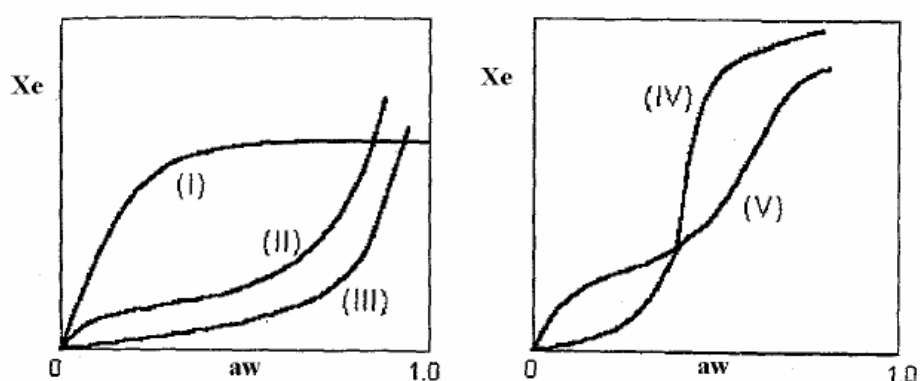


FIGURA 10 Tipos de formatos de isotermas de adsorção (segundo BET, 1938)

O formato da isoterma constitui um subsídio capaz de proporcionar uma melhor caracterização dos principais componentes do alimento responsáveis pela absorção d'água. Observa-se, pelos gráficos da Figura 11, que a forma da isoterma varia de acordo com a composição do alimento. Geralmente, os alimentos ricos em proteína apresentam isotermas do tipo sigmoidal e os ricos em açúcares do tipo exponencial. Nas isotermas do tipo II, a primeira inflexão da curva depende do valor numérico de C_{BET} , e o ângulo se torna menos agudo quando o valor da constante diminui. Quando C_{BET} tem um valor positivo menor que 2, o resultado é uma curva com formato de isoterma tipo III, a curva agora é inteiramente convexa em relação ao eixo de atividade de água. Nestes alimentos,

os sólidos solúveis (na maioria açúcares) adsorvem pouca água a baixa umidade relativa e a sorção é, principalmente, atribuída aos polímeros que, geralmente, acompanham os açúcares. Com o aumento da umidade relativa, a sorção aumenta consideravelmente, levando à dissolução dos açúcares (Brunauer, Emmett e Teller, 1938; Salwin, 1963).

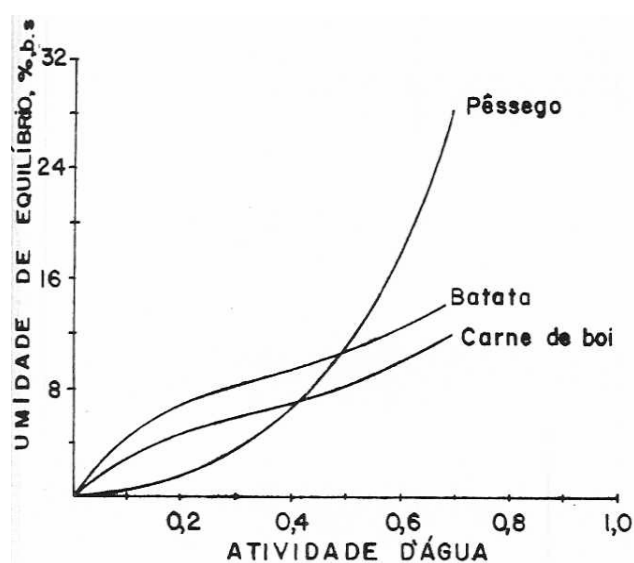


FIGURA 11 Isotermas típicas para diferentes grupos de alimentos.

2.3.3 Cinética de adsorção

Os objetivos de se realizar um estudo cinético sobre a adsorção d'água são similares aos da construção de isotermas.

A taxa de adsorção tem sido descrita em função das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), do conteúdo de umidade e dos aspectos estruturais do material (Borges, 1988).

Poucos trabalhos têm sido feitos a respeito da influência da temperatura sobre a taxa de adsorção. Saravacos & Stinchifield (1965) encontraram relações positivas entre aumento da temperatura com a taxa de adsorção. Gois & Cal-Vidal (1986) encontraram efeitos contrários em umidades relativas acima de 60%.

Quanto ao efeito da umidade relativa sobre a taxa de adsorção, verificou-se nos trabalhos de Góis & Cal-Vidal (1986), que, em umidades relativas mais altas, tem-se maior taxa de adsorção.

Saravacos (1965) e Góis & Cal-Vidal (1981) verificaram aumento da taxa de absorção a menores conteúdos de umidade em materiais liofilizados. O inverso ocorreu com materiais secos ao ar. Essas disparidades foram analisadas por King (1988), mediante o estabelecimento de mecanismos nos quais processos de transferência de calor e massa interagem para governar o fenômeno cinético em materiais porosos. No caso de alimentos liofilizados, os quais apresentam estrutura muito porosa, o coeficiente de difusão é grande e o processo é governado pela transferência de calor externo. Alimentos secos ao ar são menos porosos e, conseqüentemente, o coeficiente de difusão de vapor é pequeno, sendo o processo de adsorção controlado pela transferência de massa.

2.3.3.3. Atividade de água de soluções saturadas de sais

As soluções saturadas de sais são consideradas como as mais adequadas porque podem liberar ou absorver água sem sofrer alteração da sua umidade relativa de equilíbrio, apesar de não haver concordância unânime entre os pesquisadores quanto ao valor exato da a_w de muitos sais.

Alguns autores recomendam alguns cuidados no preparo de soluções saturadas. Labuza (1984) diz que o sal e a água devem ser puros; o sal deve ser P.A, a água destilada e a mistura deve ser feita num recipiente limpo. Algumas soluções são cáusticas, tais como o cloreto de potássio, o hidróxido de sódio e de

potássio, o fluoreto de potássio, o nitrato de chumbo, o cloreto de cobalto, o brometo de lítio, o cloreto de bário, o cromato de potássio e o cloreto de lítio, e devem ser manipuladas com o devido cuidado.

Se o alimento for utilizado para uma posterior análise sensorial, é preciso considerar que sais tóxicos podem contaminá-lo e que outros sais podem modificá-lo, como é o caso do acetato de potássio, que pode deixá-lo com gosto de vinagre, e do nitrito de sódio, que catalisa a oxidação de lipídios. O nitrito de sódio possui um valor limite em alimentos que consta da legislação.

Soluções alcalinas (por exemplo, o carbonato de potássio) podem vir a absorver dióxido de carbono, com o passar do tempo, o que diminui a *aw*. Outras soluções se degradam como os acetatos e iodetos, modificando suas características.

A solução deve ser uma pasta com excesso de cristais (Labuza, 1984). Todo o fundo do recipiente deve ser coberto pela solução. Os cristais não podem estar acima da camada de líquido e essa, por sua vez, não deve ter espessura maior do que 1,5-2mm. A solução deve ser preparada à temperatura igual ou maior que a do levantamento da isoterma, pois a solubilidade de muitos sais aumenta significativamente com a temperatura e uma solução aparentemente saturada pode ter sua *aw* alterada com o aumento da temperatura.

Spiess & Wolf (1987) prepararam uma tabela com as quantidades de sal e água destilada que devem ser misturadas para se obter uma solução supersaturada a 25°C (ver Tabela 1). Depois de realizada a mistura, segundo eles, o recipiente deve ser fechado e deixado por uma semana, devendo a solução ser agitada uma vez por dia. É importante frisar que essa recomendação é válida apenas para a temperatura de 25°C, não devendo ser usada para ensaios em outras temperaturas, principalmente superiores a 25°C .

TABELA 1 Recomendação para preparação de soluções saturadas de sais a 25°C.

Sal	Umidade Relativa (%)	Quantidade	
		Sal (g)	Água (ml)
LiCl	11,15	150	85
CH ₃ COOK	22,60	200	65
MgCl ₂	32,73	200	25
K ₂ CO ₃	43,80	200	90
Mg(NO ₃) ₂	52,86	200	30
NaBr	57,70	200	80
SrCl ₂	70,83	200	50
NaCl	75,32	200	60
KCl	84,32	200	80
BaCl ₂	90,26	250	70

2.4 Estado vítreo ou amorfo

O estado vítreo ou amorfo é caracterizado por um estado desordenado em que não há repetição de formas geométricas. No plano energético, é um estado metaestável já que um pequeno ganho de energia levará a mudar para um estado mais estável, ou seja, para o estado líquido ou cristalino. No entanto, no plano cinético, o estado vítreo é considerado um estado mais estável (Gein & René, 1995).

De acordo com Goff (1992), o estado vítreo ou amorfo é caracterizado como um líquido com viscosidade elevada de 10^{12} a 10^{14} Pa.s, que flui com uma velocidade de difusão molecular muito lenta. A substância amorfa carece de forma geométrica natural e de uma estrutura interna regular, sendo suas partículas distribuídas irregularmente, como nos líquidos (Figura 12). Por isso, os corpos amorfos são considerados um estado como líquidos sobre fundidos e

se caracterizam, principalmente, pela falta de uma temperatura nítida de fusão. Segundo Cheftel & Cheftel (1992), o estado vítreo pode ser obtido por: fusão térmica de alguns açúcares cristalinos, seguidos de resfriamento; congelamento rápido de uma solução e concentração de uma solução à temperatura elevada seguida de resfriamento durante a secagem de alimentos por processo como *drum-drier*, liofilização, *spray drying*, etc.

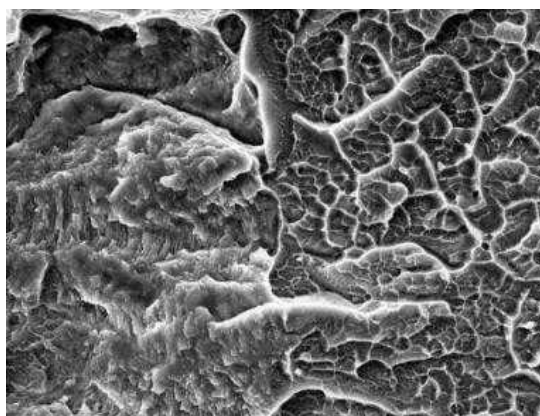


FIGURA 12 Fotomicrografia de açúcares no estado amorfo.

O estado vítreo não é estável acima de uma faixa de temperatura chamada “transição vítrea”. A viscosidade diminui e o açúcar pode cristalizar conforme Figura 13. Com o desaparecimento do estado vítreo ocorre uma variação brusca de várias propriedades físicas, dentre elas o calor específico (Cheftel & Cheftel, 1992).

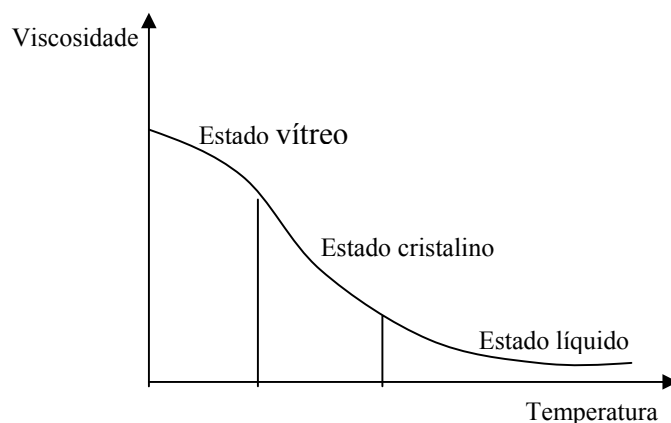


FIGURA 13 Transição do açúcar do estado vítreo ao estado cristalino (Cheftel & Cheftel, 1992).

Roos et al. (1996) citam que a estrutura amorfa ou parcialmente amorfa dos alimentos é formada em processo que envolve a remoção de umidade como, por exemplo, a liofilização. Durante o processamento e o manuseio dos alimentos desidratados, principalmente ricos em açúcares, podem ocorrer fenômenos como aglomeração, *stckness* e *caking*, devido a mudanças físicas do ambiente circundante, os quais comprometem a vida de prateleira e a qualidade do produto final.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos, a respeito da influência do estado amorfo sobre as propriedades funcionais do produto. Schubert (1987) reportou que os fenômenos de higroscopicidade e *caking* em alimentos em pó são atribuídos ao estado amorfo dos açúcares.

2.5 Estado cristalino

O cristal constitui o estado mais estável, possuindo a menor energia livre, ou seja, a menor energia disponível (Bunn, 1972). Tal estado caracteriza-se pelo fato de suas partes componentes (átomos, moléculas ou íons) estarem arranjadas nas chamadas redes espaciais, sendo as distâncias entre os átomos de um cristal de quaisquer materiais constantes e características do mesmo. A cristalização é um processo de separação no qual partículas sólidas são formadas a partir de uma fase homogênea. Para que ocorra a cristalização, primeiramente, a solução é concentrada e logo resfriada, até que a concentração do soluto seja superior à sua solubilidade. O processo de cristalização ocorre por meio da nucleação e do desenvolvimento do cristal, ou seja, o núcleo primeiro se forma e depois cresce; a força motriz desse processo é a supersaturação (Geankoplis, 1998). A supersaturação, de acordo com Hartel (1993), pode ser desenvolvida por: evaporação de parte do solvente, aumentando assim a concentração; diminuição da temperatura de uma solução que esteja no limite da saturação, isto é, quaisquer soluções concentradas, ocorrendo assim, a diminuição da solubilidade de açúcares ou pela adição de um terceiro componente, usualmente um solvente (álcool).

Gein & René (1995) citam que a mudança para o estado cristalino ocorre a uma temperatura específica para cada produto, denominada temperatura de cristalização (T_c). De acordo com Rosenberg (1982), um macrocristal é constituído pela repetição, em três dimensões, de uma unidade básica de átomos, íons ou moléculas, dispostos geometricamente, como se observa na Figura 14. De acordo com Foust et al. (1982), a rede cristalina é regular, com distância e ângulos fixos entre as partículas e fornece uma figura característica de difração de raio-x. Quando um cristal cresce sem impedimento de outros cristais ou de outros sólidos, a sua forma poliédrica pode manter-se fixa. É o que se chama de um cristal invariante. O cristal se apresenta como uma repetição ao infinito de

formas geométricas idênticas unidas entre si por ligações de alto nível energético (ligações covalentes), que lhe conferem alta estabilidade.

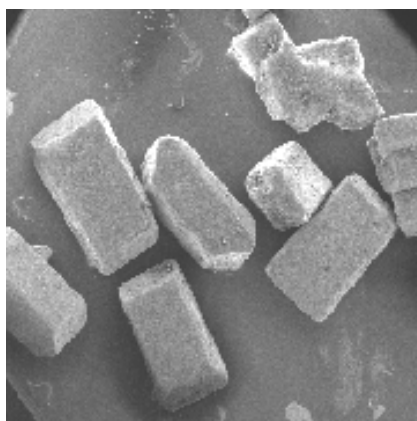


FIGURA 14 Fotomicrografia de cristais de açúcares.

2.6 Transição vítrea versus desidratação

Produtos secos obtidos da maioria dos processos comuns de secagem estão predominantemente no estado vítreo. A mobilidade da matriz sólida deste estado é altamente limitada. Para o produto ser estável por longos períodos de armazenamento, este estado físico não deve ser alterado com o tempo. A matriz amorfa pode existir como uma estrutura vítrea altamente viscosa ou como uma estrutura gomosa mais líquida, e a mudança do estado vítreo para o estado gomoso ocorre a uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é específica do produto e é função do teor de umidade (Roos & Karel, 1991; Slade & Levine, 1991; Ahmed et al. 2005).

A maior consequência da transição vítrea é o aumento da mobilidade molecular e do volume livre acima da temperatura de transição vítrea (T_g), podendo resultar em mudanças físicas e físico-químicas significativas nos produtos (Slade & Levine, 1991).

Secagem é uma das operações de processamento de alimentos mais utilizadas. Existem diversas técnicas de secagem, das quais as principais são: uso de ar quente (leitões fixos ou fluidizados), *spray drying* (atomização) e liofilização. Nas condições em que ocorrem os processos de desidratação, uma quantidade significativa de material permanece no estado amorfo, provocado pela rápida remoção da água e um tempo insuficiente para a cristalização ocorrer. Dependendo da taxa de secagem, o produto desidratado pode ser constituído de algum material cristalino e assim, será influenciado pelas condições de processamento, composição e propriedades dos constituintes presentes (Bhandari et al., 1997).

Os métodos tradicionais de desidratação, quando aplicados a materiais com natureza biológica, provocam uma série de modificações indesejáveis, do seguinte tipo: a) colapso estrutural pronunciado do material sólido remanescente, b) migração de constituintes solúveis à superfície do sólido durante a secagem, c) formação de uma camada superficial impermeável na superfície do material sólido, afetando as características de desidratação e reconstituição, d) perda excessiva de constituintes voláteis e degradação dos componentes termossensíveis, e) redução da capacidade de rehidratação e instantaneização em consequência das modificações descritas. A maioria destes problemas é resolvida pelo processo de liofilização (Harper & Tappel, 1957).

A T_g varia significativamente de um sistema para outro como apresentado na Tabela 2 e pode variar um pouco conforme a propriedade física utilizada para a medição. Vê-se também que, dentro de um grupo, a temperatura, de transição aumenta conforme o aumento do peso molecular e que esta

temperatura em soluções de açúcares, é menor que em açúcares desidratados. Esses sistemas são estáveis somente se mantidos abaixo das temperaturas indicadas (Cheftel, 1992).

TABELA 2 Temperatura de transição vítrea.

Substância	Temperatura de transição vítrea (°C)
Água	-150 a -125
Álcool etílico	-183 a -177
Álcool n-propil	-172
Álcool isobutil	-155
Glicerol	-93 a -83
Glicose (Dextrose)	20 a 35
Sacarose	67
Lactose	>20
Frutose	-35 a -43

Muitos atributos de qualidade estão relacionados ao estado físico dos ingredientes no produto desidratado. Componentes minoritários, tais como “flavours”, vitaminas, enzimas e microrganismos no produto desidratado são encapsulados em uma matriz de ingredientes amorfos maiores. Qualquer mudança no estado físico do produto tem a possibilidade de afetar as características físico-químicas destes componentes menores, assim como dos componentes principais do produto. Dois fatores que causam estas mudanças estruturais das partes amorfas da estrutura são armazenamento em altas umidades (o aumento da umidade do material provoca a redução da Tg -

temperatura de transição vítrea - deste) e a temperatura do produto. Quando o produto está acima da sua T_g, a sua estrutura de sólido vítreo amorfo começa a mudar para um estado gomoso, mudança esta que influencia o processo e a qualidade físico-química dos produtos (Noel et al., 1990; Roos & Karel, 1991, Bhandari et al., 1997; Collares, 2002).

A retenção de aromas durante a secagem e o armazenamento de materiais secos pode ser relacionada a mudanças estruturais e, especialmente, ao colapso durante liofilização, *spray drying* e armazenamento de materiais desidratados (Bhandari et al., 1997).

Materiais desidratados amorfos com grandes áreas internas superficiais, tais como alimentos desidratados por *spray-dryer* e liofilizados, são higroscópicos, o que causa dificuldades durante processamento e armazenamento.

Açúcares na forma amorfa possuem instabilidades elevadas, capazes de sofrer o fenômeno de recristalização mediante a adsorção de pequenas quantidades de água. O conhecimento das características de adsorção de água dos açúcares e das condições que governam a transformação do seu estado amorfo em cristalino é de grande importância para se ter uma melhor compreensão dos mecanismos que provocam a perda de fluidez e a formação de aglomerado de alta rigidez (*caking*) em alimentos em pó com alto teor de sólidos solúveis (Bhandari et al., 1997).

De acordo com Roos & Karel (1991) e Levine & Slade (1989), a temperatura de transição vítrea é usada como um indicador do *stickiness* em alimentos com altos teores de açúcares. Esta teoria afirma que a matriz amorfa, durante a desidratação pode existir como uma massa vítrea com viscosidade elevada ou como uma estrutura líquida gomosa.

2.6.1 Transição vítrea versus liofilização

No processo de liofilização, o alimento a ser desidratado é inicialmente congelado, para que a remoção posterior da água ocorra por sublimação. Este é um processo à baixa temperatura e tem sido considerado superior aos outros métodos de secagem, em termos da qualidade do produto (aroma e sabor), embora seja relativamente caro. Durante o processo, a temperatura deve ser mantida a níveis suficientemente baixos para evitar-se a fusão da fase congelada. Tal condição é obtida ao mesmo tempo em que se mantém um “alto vácuo” na câmara de secagem, normalmente a uma pressão de vapor inferior a que corresponde à da superfície do gelo à mesma temperatura. O processo de liofilização somente pode ser executado quando a pressão de vapor do gelo e a temperatura do sistema estiverem abaixo do ponto triplo (Figura 15). Com vistas a obter-se a máxima velocidade de liofilização, é fundamental que sejam favorecidas as condições de suprimento de calor de sublimação nas condições de alto vácuo consideradas (Cal-Vidal, 1982).

Enquanto ocorre a sublimação da umidade, o produto torna-se mais poroso em natureza e a estrutura sólida deve ser capaz de manter esta estrutura porosa. Se a temperatura do produto poroso sendo liofilizado está acima de T_g, a viscosidade do material sólido pode não ser suficiente para suportar a estrutura e colapsa, ou seja, ocorre a redução do volume (*shrinkage*). Para manter o volume original, a temperatura do produto não deve estar acima de T_g. Isso significa que a taxa de colapso aumenta quando a viscosidade da matriz sendo liofilizada diminui abaixo de 10⁷ Pas, o que ocorre acima de T_g. Esta redução do volume estrutural leva a uma pobre retenção de aroma, pobres características de reidratação e uma secura desigual. Para vários líquidos alimentícios, durante a liofilização, a temperatura de colapso pode variar entre -5°C a -60°C dependendo de sua composição (Fennema, 2001).

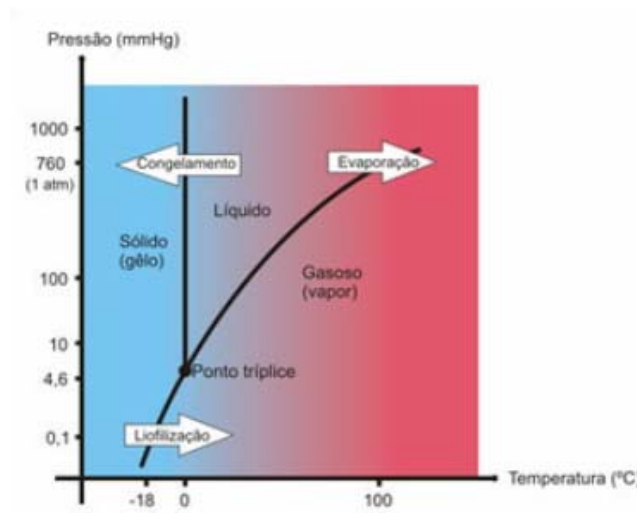


FIGURA 15 Ponto triplice da água e o processo de liofilização.

Alimentos que possuem teores de açúcares elevados, como sucos de frutas, irão ter valores de Tg baixos e, conseqüentemente, temperaturas de colapso baixas. Portanto é importante conhecer a temperatura de colapso para que o processo de secagem ocorra sem a perda da qualidade do produto. A temperatura de colapso de produtos ricos em açúcares pode ser aumentada pela adição de compostos moleculares de elevado peso molecular, em que o aumento da temperatura de colapso é diretamente relacionado ao aumento da temperatura de transição vítrea do material.

Apesar do sucesso obtido na liofilização de pós de sucos, alguns problemas podem ocorrer. Esses produtos se caracterizam por possuírem um teor de sólidos solúveis elevado com uma porção apreciável destes no estado amorfo, que os torna altamente higroscópicos e sujeitos às mudanças físicas indesejáveis. Entre estas alterações, tem-se uma forte tendência a formar

agregados de alta rigidez, fenômeno *caking*, que provoca uma perda acentuada da fluidez do pó e de sua solubilidade. A alta higro-sensibilidade de sucos liofilizados em pó é uma das principais limitações técnicas que reduzem o seu maior alcance industrial. A perda de fluidez em produtos derivados da desidratação de sucos de frutas deve-se, principalmente, à alta higroscopicidade dos açúcares no estado amorfo contido nestes.

Uma dificuldade encontrada na liofilização de sucos de frutas é a dificuldade de crescimento dos cristais de gelo em presença de concentração polarizada. Os cristais de gelo podem rejeitar os solutos dissolvidos e o material suspenso, freqüentemente, tende a incorporar-se à estrutura do cristal. Tal realidade exige que estas substâncias se difundam no meio, de modo a deixar a superfície do cristal de gelo livre para receber moléculas adicionais de água cristalizável. Quando tal processo de difusão se torna difícil, em razão da baixa temperatura do meio e elevadas viscosidades, tamanho molecular do soluto suspenso e o desenvolvimento de altas concentrações, tem-se a formação de uma concentração polarizada adjacente à superfície do cristal em formação, que poderá afetar em grau considerável o seu próprio crescimento. Assim, quando a concentração de sólidos solúveis de uma solução ultrapassa certos limites, esta se torna praticamente impossível de liofilizar. Assim, soluções de açúcares contendo teores de 66% a 70% não podem ser congeladas e, conseqüentemente, liofilizadas (Cal-Vidal, 1982).

Os carboidratos têm uma alta solubilidade em água e, facilmente, promovem colapso. As gorduras, quando presentes em grande quantidade, podem formar fases líquidas com a propriedade de vedar os poros ou canais de transferência do vapor de água durante a liofilização. Esses componentes tendem a facilitar a oxidação em alimentos liofilizados de origem animal, devido à grande superfície externa, de fácil acesso para o oxigênio.

Quando um material congelado é colocado na câmara de liofilização, sob vácuo, o gelo localizado na superfície começa a sublimar, deixando uma frente de material seco e uma zona congelada nas regiões mais internas. O calor de sublimação é aplicado à zona congelada por condução através da camada seca. A superfície mais externa deve ser mantida a uma temperatura superior à da superfície da zona congelada para que haja transferência de calor. O vapor que resulta da sublimação deixa a superfície congelada, percorrendo os capilares formados na sublimação do gelo intersticial. A chamada temperatura de colapso, que pode ser uma faixa de temperatura de 2°C a 3°C, corresponde à temperatura a partir da qual uma condição de fluidez pode ocorrer na camada amorfa concentrada permitindo o colapso da matriz liofilizada. Tem-se a obstrução dos capilares, uma significativa diminuição na velocidade de liofilização e a formação de “pufing” ou expansão física da matriz. O fenômeno, além de irreversível, é autopromovível pois, ao reduzir a permeabilidade ao vapor de água na matriz, esta eleva a sua temperatura, favorecendo as condições de colapso adicional (Roos & Karel, 1991).

A temperatura durante a liofilização deve ser mantida suficientemente baixa para evitar colapso estrutural da matriz liofilizável. O colapso confere ao produto uma pobre retenção de aroma, dificuldade de reidratação e produz uma secagem desigual, como já citado. De acordo com resultados de estudos sobre o fenômeno do colapso em soluções de açúcar, Tsourouflis (1975) citado por Carvalho (1983), encontrou que o teor de umidade da amostra, concentração inicial da solução antes do congelamento, a velocidade do congelamento e a viscosidade da solução inicial afetam, de algum modo, a temperatura de colapso das soluções de carboidratos e de sucos de fruta. De acordo com seus resultados, foram encontrados as seguintes temperaturas de colapso: sacarose = -51,7°C, suco de laranja = -51,7°C e suco de maçã = -42,8°C.

Agentes antiaglomerantes (*anti-caking agents*) atuam inibindo ou diminuindo a tendência à compactação por meio de vários mecanismos.

Jaya & Das (2003) avaliaram os efeitos da maltodextrina, do glicerol monoesterato e do tricalcio fosfato nas propriedades (higroscopicidade, grau de *caking*, dispersibilidade, fluidez, temperatura do ponto de colapso) de pós de mangas liofilizadas. Eles observaram que a higroscopicidade do produto aumentava com a diminuição dos teores de maltodextrina, tricálcio fosfato e glicerol monoesterato, sendo a maltodextrina de efeito mais pronunciado. O autores concluíram ainda que os mesmos ingredientes também diminuíram o grau de *caking* do pó de manga

Segundo Mathlouthi & Rogé (2003), em estudos de alguns fatores que afetam o *caking* em açúcar cristalino, a presença de finas partículas e a distribuição do tamanho do grão são particularmente importantes para o controle e a prevenção da compactação do açúcar.

Os agentes antiaglomerantes consistem de pós muito finos, adicionados em níveis de até 2%. Conforme legislação, têm-se, como exemplos: sacarose, sais de cálcio, silicatos, fosfato, gomas e amidos.

2.7 Indução da cristalização de açúcares

O processo de cristalização é constituído de duas etapas: a nucleação e o desenvolvimento do cristal. Na primeira ocorre, uma condensação do material devido à colisão das partículas e, na segunda, verifica-se o aumento em tamanho do núcleo e a formação do cristal. A nucleação é a reunião de moléculas em uma partícula ordenada de tamanho suficiente para sobreviver e servir como suporte para o desenvolvimento do cristal. De acordo com Garside (1987), é a formação de uma fase a partir de outra, em condições nas quais existe uma barreira de energia livre. Para que ocorram a nucleação e o crescimento do cristal, é necessário ultrapassar a barreira de energia livre (energia de ativação). De

acordo com McCabe (1966), para ocorrerem a nucleação e o crescimento do cristal, este aglomerado deverá superar o chamado tamanho crítico, que representa uma barreira de energia que deve ser superada pelo núcleo para se tornar estável.

Segundo Hartel (1993), a velocidade de crescimento de cristais de sacarose depende de fatores como supersaturação, temperatura, viscosidade da solução, grau de agitação, pH, densidade de cristais e presença de aditivos e impurezas. Uma vez que a supersaturação excede o ponto ótimo para o crescimento de cristais, seja por uma concentração muito alta ou por uma redução da temperatura, a velocidade de crescimento do cristal diminui até zero, no ponto da transição vítrea, devido ao aumento da resistência à transferência de massa das moléculas de açúcar em solução.

A indução da cristalização de açúcares pode ser feita mediante o uso de solventes orgânicos ou aditivos químicos, conforme citam diversos trabalhos. Alguns solventes orgânicos, tais como os álcoois, pelo fato de apresentarem a capacidade de seqüestrantes, aceleram a cristalização de açúcares, uma vez que aumentam a supersaturação. De acordo com Hartel (1993), a adição de um segundo solvente em que o açúcar não seja solúvel, associada à diminuição de temperatura, favorece a obtenção da supersaturação, propiciando, assim, a formação de uma fase sólida a partir da solução-mãe do sistema.

Maron & Pruton (1970) citam que o etanol e o isopropanol são completamente miscíveis em água, uma vez que suas moléculas são ligadas pelos mesmos tipos de forças moleculares que as da água, competindo, assim, com as moléculas de açúcares pela interação com o solvente. Almeida & Cal-Vidal (1997) induziu a cristalização de açúcares durante o congelamento em sistema-modelo de sacarose e frutose, adicionando etanol, isopropanol e suas misturas. Análises do grau de cristalinidade dos açúcares no material liofilizado mostraram que a ação do álcool, em condições controladas de temperatura,

induziu à formação de estruturas cristalinas e a uma conseqüente redução de higroscopicidade do material liofilizado.

A inclusão de pequenos cristais de açúcares “semeadura” em sistemas alimentares leva à formação de cristais, pois estes agem como núcleos. Segundo Jancic & Grootscholten (1984), existem vários tipos de nucleação, conforme ilustrado na Figura 16. A nucleação homogênea é aquela que ocorre em sistemas puros, nos quais os núcleos são exclusivamente formados pela fase sólida pura disposta em um padrão tridimensional. A nucleação heterogênea ocorre quando partículas sólidas atuam como sítios para a formação do cristal. A presença de partículas estranhas catalisa o processo de nucleação e dá origem à chamada nucleação heterogênea primária, na qual as moléculas do soluto se agregam, formando um arranjo cristalino sobre o nucleante. A nucleação heterogênea secundária ocorre apenas na presença de material já cristalizado.

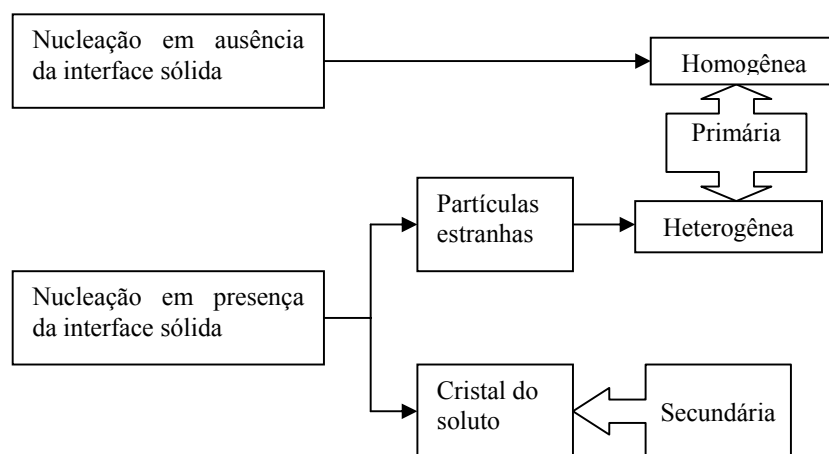


FIGURA 16 Classificação do processo de nucleação (Jancic & Grootscholten, 1984).

Assim, Mead (1973), estudando a cristalização de sacarose, encontrou que, sob certas condições, a adição de porções cristalinas da mesma espécie de açúcar presente em solução é essencial para que se obtenha sacarose cristalina.

Flood et al. (1996) citam que a cristalização em solução aquosa da frutose é dificultada, devido a sua alta solubilidade na água. Durante o processo de cristalização da frutose, foram utilizados álcoois (etanol) para concentrar a solução e, com isso, diminuir a solubilidade e a viscosidade da solução, aumentando, dessa forma, o processo de cristalização.

2.8 Retenção de voláteis

A retenção de aromas durante a secagem e o armazenamento de materiais secos pode estar relacionada a mudanças estruturais, e especialmente ao colapso e a aderência durante a liofilização, *spray drying* e a cristalização durante o armazenamento de materiais secos. Na perda destes voláteis a temperatura crítica é a temperatura do colapso e do ponto de “*sticky*” que, de forma similar à temperatura de transição vítrea, diminui com o aumento do teor de umidade. Ambos, o colapso e a aderência dependem da temperatura, do teor de umidade e do tempo. As perdas de voláteis são elevadas acima de um teor de umidade crítico. O controle da temperatura e da plastificação da água podem ser empregado para controlar a liberação de voláteis. No estado vítreo, os voláteis estão encapsulados no vítreo amorfo. Acima da temperatura de transição vítrea, o colapso e, algumas vezes, a cristalização ocorrem liberando os voláteis encapsulados. Excedendo a temperatura de transição vítrea pelo aumento da temperatura ou do teor de umidade, aumenta-se o coeficiente de difusão que aumenta a perda de voláteis e, possivelmente, aumenta a taxa de reações, assim como a de escurecimento (Roos & Karel, 1991).

Desse modo, se a temperatura de transição vítrea é conhecida, o teor de umidade ou as condições de armazenamento devem ser ajustados para garantir

que a temperatura de armazenamento esteja abaixo da temperatura de transição vítrea. O armazenamento abaixo da temperatura de transição vítrea também é necessário para evitar a oxidação do óleo aprisionado na matriz amorfa (Roos & Karel, 1991).

Krokida & Philippoulou (2006) avaliaram os efeitos da secagem convencional e da secagem por liofilização no “flavor” de maçãs. Os resultados mostraram que a secagem por liofilização garantiu produtos com qualidade de “flavor” altamente superior aqueles secados por método convencional.

A retenção de aromas é influenciada por inúmeros fatores, incluindo a pressão de vapor de cada composto, volatilidade, temperatura de secagem e a característica sensorial do alimento (Saravacos e Mareelis, 2001)

Apesar da liofilização assegurar maior retenção de voláteis quando comparada com outras técnicas, ainda há perda destes, muitas vezes influenciada pela mudança estrutural.

Cal-Vidal (1974) ao avaliar os efeitos da sacarose (20, 30 e 40%) na qualidade de suco de abacaxi liofilizado, observou que as soluções exerceram efeito pronunciado na retenção de voláteis, sendo que a solução de 40% reteve 121% a mais comparada com a de 20%.

2.9 Propriedades funcionais de alimentos em pó

A atração da água pelos carboidratos é uma de suas básicas e úteis propriedades físicas. Esta hidrofília deve-se à presença de numerosos grupos hidroxilas, os quais interagem com as moléculas da água, formando pontes de hidrogênio, levando à solvatação e ou solubilização dos açúcares e de muitos de seus polímeros. Outros tipos de forças intermoleculares estão envolvidas, como força de Van der Waals e interação dipolo-dipolo. A estrutura do carboidrato, assim como a sua concentração, afeta significativamente a velocidade de ligação

com a água. A retenção de água é dependente de interações açúcar-água e influencia certas propriedades físicas dos alimentos, como absorção, colapso, dispersibilidade, solubilidade e viscosidade (Fennema, 2001).

2.9.1 Fluides de pós

Os alimentos em pó incluem uma ampla faixa de pós que diferem em grande parte, com respeito à composição química e características físicas. Dentre os fatores que afetam a fluidez de um pó, podemos citar: propriedades de superfície, tamanho, distribuição do tamanho e geometria do sistema físico (Peleg, 1977). Por meio da física tem sido comprovado que as propriedades de fluxo de pós devem-se à presença de líquido entre as partículas, filmes ou pontes líquidas (Scoville & Peleg, 1981). A presença de líquido entre as partículas pode causar aglomeração espontânea das mesmas. Já a formação de um filme líquido com a superfície das partículas, notadamente em pós solúveis ou parcialmente solúveis, pode causar dificuldades de fluidez e de aparecimento do fenômeno de “caking” em casos extremos. Tal fenômeno ocorre pela formação de pontes líquidas, evidenciadas pela redução do volume (shrinkage) da matriz. Essas pontes líquidas, de acordo com Makower & Dye (1956), se transformam em pontes sólidas pela recristalização dos açúcares, com conseqüente liberação d’água.

2.10 Microscopia

Por meio do conhecimento da estrutura de produtos alimentares, é possível obter conclusões sobre a natureza e as propriedades dos mesmos. Uma grande variedade de técnicas de microscopia ótica encontra-se disponível à elucidação da microestrutura de alimentos desidratados. Esta estrutura pode ser observada e avaliada por meio da microscopia ótica e eletrônica (Pereira, 2000).

A microscopia ótica se limita ao exame da superfície dos pós e materiais similares, em consequência da pobre profundidade focal. Ela é usada na identificação e na descrição de propriedades óticas de materiais cristalinos, na determinação do tamanho e na morfologia de cristais de açúcares (White & Shelton, 1980). Luyet (1960), citado por Flink & Gejl-Hansen (1972), indica o uso da microscopia para o estudo da evolução da cristalização e liofilização de sistemas biológicos.

O fenômeno de recristalização de açúcares, influenciado pela temperatura ambiental e a atividade de água do alimento é de grande significância econômica em muitos produtos alimentícios. Sendo assim, este fenômeno vem sendo objeto de estudos microscópicos (Wursch et al., 1984).

O microscópio eletrônico de varredura ou SEM, do inglês *scanning electron microscope*, tem como grande vantagem a capacidade de apresentar exames de alta resolução tridimensional da topologia da superfície do material analisado. Esta técnica é mais adequada para a avaliação da morfologia das partículas em pó, podendo oferecer importantes conclusões sobre a influência da composição, parâmetros de processamento e armazenamento.

O alto grau de amorfismo da sacarose foi observado por meio da microscopia eletrônica de varredura, por Oh (1974) em suco de abacaxi liofilizado. Entre os trabalhos nessa área, pode-se citar também o de Cal-Vidal (1982), que verificou o grau de amorfismo de açúcares contidos em suco de maracujá liofilizado. Saito (1985) registrou a estrutura cristalina da lactose obtida a partir do leite integral após a secagem por *spray-drying* em leite em pó desnatado. Maia (1988), observando amostras de sucos de frutas cítricas liofilizadas, constatou a presença de plaquetas arredondadas, características de sacarose amorfa. Borges (1988), por meio de análise em microscópio eletrônico de varredura, ou SEM, obteve aspectos sobre a superfície tridimensional de frutas desidratadas. Este autor verificou que, após a secagem do material, grande

proporção dos açúcares se encontrava no estado amorfo e observou, ainda, a intensificação do fenômeno de auto-aglomeração com a absorção d'água para a banana desidratada em pó. Almeida & Cal-Vidal (1997) verificou, por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, a indução da formação de estruturas cristalinas em soluções modelo de sacarose e frutose, utilizando álcoois como o etanol, isopropanol e suas misturas, em condições controladas de temperatura.

A sacarose cristalina caracteriza-se por uma estrutura tridimensional ordenada de moléculas na qual há periodicidade e simetria. Mudanças no seu estado físico durante a absorção d'água foram observadas por Gejh-Hansen & Flink (1976), em uma mistura de sacarose-xarope de milho liofilizado, utilizando microscopia ótica de luz polarizada. Estes autores observaram que a sacarose permaneceu amorfa durante três dias exposta em ambiente de 43% de umidade relativa. Após três dias, foram detectados pequenos cristais de sacarose dentro da fase amorfa.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparo das amostras e tratamentos pré-congelamento

Foram utilizados frutos do pequizeiro (*Caryocar brasiliense Camb.*) obtidos no município de Sete Lagoas, MG, provenientes de matrizes próximas, no intuito de diminuir a variabilidade genética. Os frutos foram lavados, sanificados e acondicionados em sacos plásticos opacos, para, em seguida, serem transportados e armazenados sob refrigeração no Laboratório de Microestrutura e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Lavras.

Os frutos foram despolpados para a elaboração dos extratos contendo 30% de polpa do fruto (mesocarpo interno) e volume final de, aproximadamente, 40mL. Aos extratos contendo a polpa do fruto foram adicionados, açúcares (frutose ou sacarose) e ou álcoois (etanol ou isopropanol), em concentrações de 5% e 10% (mL/100mL de extrato), tanto para os açúcares como para os álcoois. Para se completar as proporções dos extratos até volume de 40mL adicionou-se água destilada. Os extratos foram em seguida, homogeneizados e filtrados.

3.2 Liofilização dos extratos

3.2.1 Etapa de congelamento

Os extratos foram colocados em placas de Petri de vidro com capacidade de 30mL e submetidas a congelamento em ar estático em congelador (ultrafreezer Coldrag), à temperatura de $-60 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.2.2 Liofilização

Os extratos congelados foram conduzidos a um liofilizador piloto (Liobras-L101), que consiste de uma câmara de vácuo, condensador, unidade de refrigeração e bomba de vácuo (Figura 17). O tempo médio para a liofilização

das amostras foi de 72 horas. Em seguida, os produtos provenientes da liofilização foram homogeneizados.



FIGURA 17 Liofilizador piloto Liobras L101 que consiste de uma câmara de vácuo, condensador, unidade de refrigeração e bomba de vácuo.

3.3 Análise do teor de carotenóides totais

Nos pós obtidos a partir do mesocarpo interno do pequi foram realizadas as análises de carotenóides totais.

O processo de extração baseou-se no procedimento descrito pela AOAC (1984), com algumas modificações. Cerca de cinco gramas de cada amostra foram pesados e adicionados de 30mL de álcool isopropílico e 10mL de hexano para, em seguida, serem homogeneizados em microtritador. A solução homogeneizada foi transferida para um funil de separação, em que foram adicionados 80mL de água. Cada fração foi lavada com água por 3 vezes, num

intervalo de 30 minutos. O material foi filtrado com auxílio de algodão contendo sulfato de sódio (para a retenção do excesso de água). Ao balão volumétrico contendo o filtrado foram adicionados 5mL de acetona e hexano, até completar o volume de 50mL. A leitura foi feita num espectrofotômetro a 450nm.

A concentração de carotenóides (mg/100mL amostra) foi calculada usando a seguinte equação:

$$C(\text{mg}\%) = \frac{(A.100)}{(250.L.W)} \quad (11)$$

em que:

C = concentração de carotenóides em mg/100mL da amostra original

A = absorvância

L = comprimento da célula em cm

W = quantidade da amostra original (mL), no volume final da diluição (mL)

3.4 Análise de cor

A determinação dos parâmetros para análise de cor dos pós liofilizados foi feita usando um colorímetro (Minolta-modelo CR400) (Sistema Lab Hunter e illuminate “c” com uma distribuição espectral próxima à luz média do dia). O iluminante C possui temperatura de cor equivalente a 6.774 K.

O sistema Lab Hunter é um sistema de coordenadas retangulares que define a cor em termos do valor **L**, **a** e **b**, em que a coordenada **L** representa quão claro ou escuro é o fruto, com valores entre 0 (totalmente preto) e 100 (totalmente branco). A coordenada **a** pode assumir valores entre -80 a +100, cujos extremos correspondem, respectivamente, ao verde e ao vermelho. A coordenada **b** pode variar de -50 a +70, com intensidade do azul ao amarelo.

Os testes de cor foram realizados para o parâmetro **L** (claridade) e **b**, por serem os de maior interesse para a cor do pequi, que varia do amarelo ao alaranjado.

3.5 Determinação do comportamento higroscópico

3.5.1 Ambientes de umidades relativas controladas

Ambientes de umidades relativas controladas, necessários para a determinação do comportamento higroscópico dos pós liofilizados foram criados no interior de dessecadores, utilizando-se soluções salinas saturadas e vácuo parcial. Os valores das umidades relativas obtidas com a solução salina correspondente estão mostradas na Tabela 3. A aferição das umidades relativas foi realizada com auxílio de um higrômetro de ponto de orvalho (Aqualab-Decagon-modelo 3TE) e termo-higrômetro digital.

TABELA 3 Umidades relativas (%) obtidas por soluções saturadas de sais para a temperatura de 25°C.

Sais		UR (%) a temperatura de 25°C
Cloreto de lítio	LiCl	11,15
Acetato de potássio	CH ₃ COOK	22,60
Cloreto de magnésio	MgCl ₂ ·6H ₂ O	32,5
Nitrato de magnésio	Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	53,0
Cloreto de sódio	NaCl	75,32
Cloreto de potássio	KCl	84,32
Cloreto de bário	BaCl ₂	90,26

Fonte: Dhingra & Sinclair (1995)

3.5.2 Determinação das características de sorção dos sistemas

Após a liofilização, as amostras foram pesadas e distribuídas uniformemente em placas de Petri e levadas aos dessecadores contendo as soluções salinas saturadas.

A obtenção de dados para as análises da cinética de adsorção de água e das isotermas de sorção dos pós liofilizados foi feita por meio da variação da atividade de água em função do tempo (da_w/dt), à temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, para cada ambiente de umidade relativa controlada.

A determinação da a_w foi feita em um higrômetro de ponto de orvalho (Aqualab-Decagon-modelo 3TE), em intervalos de tempo de 24 horas, nos dois primeiros dias e de 48 horas nos demais, até atingir a_w de equilíbrio.

3.5.2.1 Determinação da cinética de sorção de água

A cinética de adsorção de água dos pós liofilizados obtidos da polpa de pequi para diferentes tratamentos foi obtida graficando as medições da a_w em função do tempo e as curvas resultantes ajustadas aplicando os seguintes modelos:

logística:

$$a_w = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-(kt)}} \quad (12)$$

monomolecular:

$$a_w = \frac{a}{1 - b \cdot e^{(-Kt)}} \quad (13)$$

em que:

a_w = atividade de água;

t = tempo de exposição (dias)

a, b, K = parâmetros de ajuste

Os critérios usados para a escolha do melhor ajuste foram determinados conforme as estimativas dos parâmetros, bem como os valores do erro padrão residual e do coeficiente de determinação (R^2).

As umidades de equilíbrio dos pós de pequi liofilizados foram determinadas por meio dos pontos de máximos encontrados nas curvas, quando o valor da tangente é igual a zero.

3.5.2.2 Determinação das isotermas de sorção de água

As isotermas foram obtidas em um gráfico, relacionando-se os valores das umidades de equilíbrio das amostras em função da a_w dos ambientes de umidade em que foram expostas.

Os dados experimentais foram submetidos aos modelos matemáticos de BET linearizado, GAB, Halsey e Oswin. O ajuste dos modelos de sorção foi feito utilizando-se o programa computacional Statistica versão 5.0, com um critério de convergência de 0,0001, por meio de regressão não linear, considerando-se a temperatura e a umidade relativa como variáveis independentes, para os modelos descritos na Tabela 4.

Os critérios usados para a escolha do melhor ajuste, dos modelos aos dados experimentais, foram determinados conforme as estimativas dos parâmetros, bem como os valores do erro padrão residual (P) e do coeficiente de determinação (R^2).

TABELA 4 Modelos utilizados e seus parâmetros.

Modelo	Equação
GAB	$y = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} aw}{(1 - K_{GAB} aw)(1 - K_{GAB} aw + C_{GAB} K_{GAB} aw)}$
BET linearizado	$y = \frac{X_m C_{BET} aw}{(1 - aw)[1 + aw(C_{BET} - 1)]}$
Halsey	$aw = \exp\left(\frac{A}{Y^B}\right)$
Oswin	$Y = A\left(\frac{aw}{1 - aw}\right)^B$

em que:

aw =atividade de água relativa aos ambientes, decimal;

y = umidade de equilíbrio expressa em base úmida, decimal;

X_m - conteúdo de umidade na monocamada molecular, decimal;

C_{BET} - constante de BET que está relacionada ao calor de sorção da camada molecular

C_{GAB} e K_{GAB} – constantes de adsorção de GAB relacionadas com as interações energéticas entre moléculas da monocamada e as subseqüentes, em um dado sítio de sorção.

A e B - parâmetros de ajuste

3.6 Análises microestruturais

3.6.1 Microscopia fotônica

A análise por microscopia fotônica dos pós de pequi liofilizados, após diferentes tratamentos, foi feita visualizando-se as amostras em um microscópio (MEIJI- MX4200L) acoplado a um sistema de vídeocaptura. As imagens foram obtidas em triplicata.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, os pós liofilizados foram colados com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio (*stubs*), recobertos com ouro em um evaporador (Bal-tec - SCDA50) e visualizados em um microscópio eletrônico de varredura (Mevleo-Evo40xvp) a uma tensão de aceleração de 20kV.

3.7 Determinação das características texturométricas

As características texturométricas dos pós de pequi liofilizados foram quantificadas por meio de um teste de compressão axial aplicado sobre as amostras colocadas em um suporte cilíndrico de vidro, usando uma máquina de teste universal (Stable Microsystems-TA-XT2i).

Medidas da adesividade do material foram obtidas com uma sonda cilíndrica de 3mm de diâmetro, velocidade de teste de 1,0mm/s.

3.8 Delineamento experimental e análise estatística

Os tratamentos que constituem o planejamento experimental estão mostrados na Tabela 5. O experimento foi conduzido em fatorial 3^3 .

3.8.1 Primeiro grupo: Superfícies de Resposta

O efeito dos tratamentos sobre o teor de carotenóides, cor e textura (adesividade) dos pós de pequi liofilizados, em função das concentrações de açúcares e de álcool, foi avaliado por meio da análise de regressão e do método de superfície de resposta, para os quais foi utilizado o software Statistica versão 7.0 (Statsoft[®]).

TABELA 5 Tratamentos dos pós de pequi liofilizados e seus respectivos álcoois e suas concentrações.

Tratamentos	Álcool
Sacarose 5%	Etanol 5% Etanol 10% Isopropanol 5% Isopropanol 10% Álcool 0%
Sacarose 10%	Etanol 5% Etanol 10% Isopropanol 5% Isopropanol 10% Álcool 0%
Frutose 5%	Etanol 5% Etanol 10% Isopropanol 5% Isopropanol 10% Álcool 0%
Frutose 10%	Etanol 5% Etanol 10% Isopropanol 5% Isopropanol 10% Álcool 0%
Açúcar 0%	Etanol 5% Etanol 10% Isopropanol 5% Isopropanol 10% Álcool 0%

3.8.2 Segundo grupo: regressão não linear

A regressão não linear foi adotada para ajustar os dados das análises do comportamento higroscópico dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada.

Para analisar a variável a_w (atividade de água) em função do tempo necessário para as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente circundante (cinética de adsorção) ajustou-se um modelo de regressão não linear logística (equação 12) para praticamente todos os tratamentos, exceto o tratamento constituído de sacarose 5% adicionado de isopropanol 5%, em que o modelo usado para o ajuste foi o monomolecular (equação 13).

Já para o caso da variável umidade de equilíbrio de acordo com a_w atividade de água (isoterma de sorção) os dados experimentais foram ajustados por meio de análise de regressão não linear pelo método Quasi-Newton e critério de convergência de 0,0001, aos modelos matemáticos de GAB, BET linearizado, Halsey e Oswin, descritos na Tabela 4.

Os critérios utilizados para avaliar o ajuste de cada equação aos dados experimentais foram:

- significância das estimativas dos parâmetros (nível de probabilidade de 5%);
- coeficientes de determinação (R^2) entre as respostas observadas e os valores previstos pelo modelo ajustado;
- o módulo do desvio médio relativo (P), definido como a média da porcentagem de diferença relativa entre valores experimentais e preditos (Lomauro et al., 1985). Segundo Wang & Brennan (1991), o parâmetro P é usado na literatura para avaliar o melhor ajuste de diferentes expressões matemáticas aplicadas em dados experimentais. E, geralmente, considera-se que valores de P abaixo de 10% indicam um ajuste razoável para o propósito prático. O valor de P foi obtido pela seguinte expressão (14):

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(M_i - M_{pi})|}{M_i} \quad (14)$$

em que:

M_i = valores obtidos experimentalmente, g

M_{pi} = valores preditos pelo modelo, g

n = número de dados experimentais

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se os softwares estatísticos R[®] v2.4.1 (R, 2006) e o Statistica versão 7.0 (Stasoft[®]).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise do teor de carotenóide

Na Figura 18 são mostradas superfícies de resposta obtidas após ajuste por regressão dos resultados do teor de carotenóides totais dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada para os tratamentos com sacarose, em função da concentração de etanol (Figura 18A) e de isopropanol (Figura 18B).

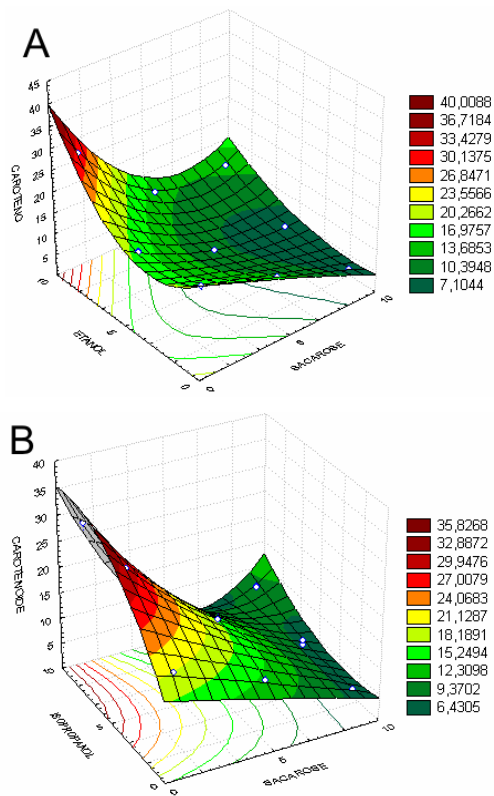


FIGURA 18 Superfícies de resposta para os teores de carotenóides dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de sacarose e da concentração de A) etanol e B) isopropanol.

Na Figura 19 são mostradas superfícies de resposta, obtidas pelo mesmo procedimento, do teor de carotenóides dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de frutose e da concentração de etanol (Figura 20A) e de isopropanol (Figura 20B).

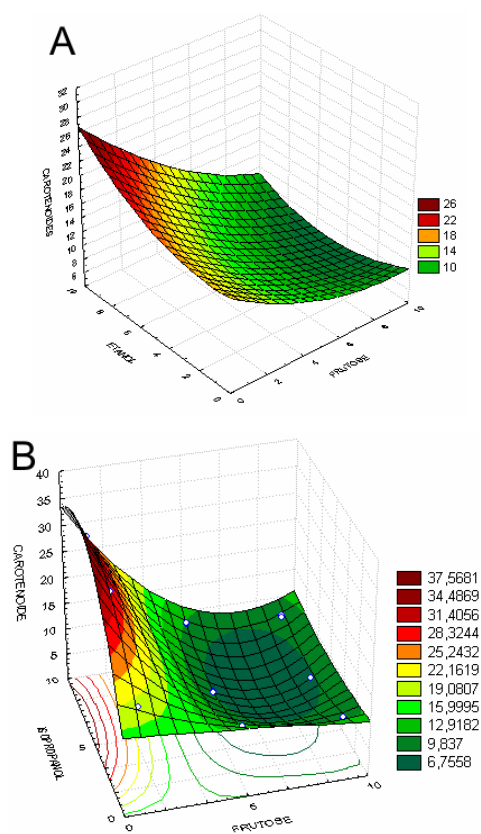


FIGURA 19 Superfícies de resposta para os teores de carotenóides dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de frutose e da concentração de A) etanol e B) isopropanol.

Os fatores considerados no planejamento experimental influenciaram significativamente o teor de carotenóides dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada (Tabela 1B em anexo).

Observa-se que os maiores valores de teor de carotenóides foram encontrados entre os tratamentos constituídos apenas de álcoois, sem adição de açúcar, principalmente para o tratamento com isopropanol. Nesses tratamentos verifica-se que a concentração do álcool interferiu na preservação dos carotenóides, resultados que variam proporcionalmente com a concentração do solvente. Os resultados indicaram que o álcool pode estar atuando como solvente, auxiliando na extração dos carotenóides. Por isso, quanto maior a concentração do álcool, maior será a sua interação com o carotenóide. Além disso, os álcoois influenciam a estabilidade do pó obtido pelo processo de liofilização, evitando perdas provenientes do colapso estrutural. Assim, os resultados demonstram o efeito protetor dos álcoois na elaboração dos extratos da polpa de pequi, antes do processo de liofilização.

Um comportamento diferente é observado nos tratamentos contendo açúcares (Figuras 18 e 19). O aumento das concentrações do açúcar nos pós de pequi liofilizado reduz os teores de carotenóides totais. Uma possível justificativa seria a de que o açúcar, além de estar contribuindo para a formação de estruturas amorfas no processo de liofilização, o que gera instabilidade no produto e o torna mais vulnerável a reações degradativas, poderia estar interagindo ou competindo quimicamente com demais componentes do sistema influenciando o processo de extração de carotenóides e interferindo nas leituras do espectrofotômetro.

Em estudo realizado por Shimizu et al. (2002) foi observado que caquis da variedade “Rama Forte”, tratados com álcool, alcançaram médias de coloração bem próximas ao máximo, que descrevem frutos totalmente

avermelhados, devido à predominância de carotenóides. Este resultado confirma a interação do álcool com estes compostos.

Durante os processos de desidratação ocorre a perda de carotenóides totais e vitamina A, em alimentos ricos nesses compostos. Mesmo sendo a liofilização sendo um método de desidratação que visa à integridade funcional e sensorial do alimento, as perdas de carotenóides são fatores preocupantes neste processo. Qualquer que seja o método de processamento escolhido, a degradação de carotenóides aumenta conforme o tempo, a temperatura, o tamanho e a desintegração das partículas do alimento. Durante as várias etapas do processo de liofilização, a estrutura celular e os complexos dos alimentos podem ser quebrados, expondo os carotenóides a fatores adversos, levando-os à sua destruição. Devido ao aumento da superfície de contato e à diminuição da quantidade de água, o alimento fica mais exposto à ação de agentes externos, como o oxigênio. Isso ocorre, principalmente, se não houver uma estabilidade estrutural dos produtos obtidos. Reduzindo-se o tempo de processamento e a temperatura, e o tempo entre o descascamento, o corte ou a desintegração e o processamento, a retenção melhora significativamente. Dessa forma, processamento com baixa temperatura e menor tempo é uma boa alternativa (Rodriguez-Amaya, 2002).

4.2 Cor

Na Figura 20 são apresentados os resultados de superfícies de resposta obtidos pelo ajuste dos dados experimentais para o valor L (claridade) das amostras dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, em função da concentração de sacarose e das concentrações de etanol (Figura 20A) e isopropanol (Figura 20B).

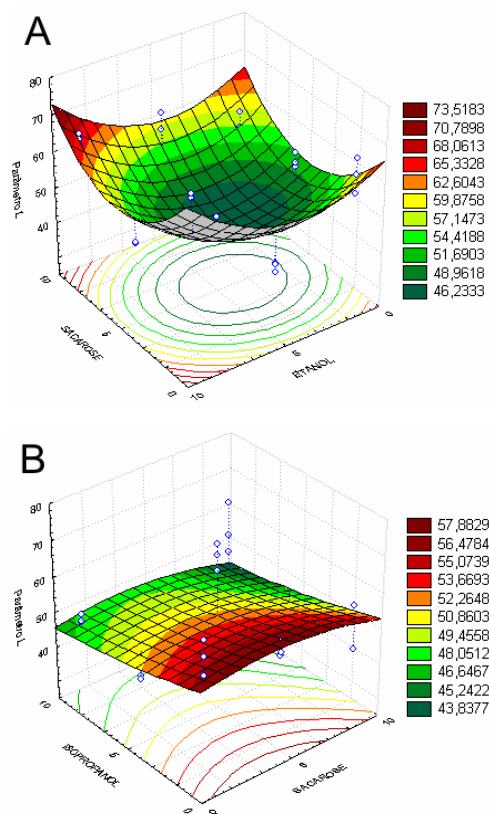


FIGURA 20 Superfícies de resposta para o parâmetro L da análise de cor dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de sacarose e da concentração de A) etanol e B) isopropanol.

Os fatores foram significativos sobre os valores do parâmetro L (Tabela 2B em anexo).

O valor L indica a claridade do produto, ou seja, quanto maior esse valor, mais claros serão os pós de pequi liofilizados.

Para as variáveis sacarose e etanol, observa-se que os maiores valores de L estão nos tratamentos com as maiores concentrações do açúcar. Esses

resultados expressam a influência, principalmente do açúcar, na degradação dos pigmentos, uma vez que os valores maiores para o parâmetro L indicam que o produto está mais claro em relação aos demais tratamentos.

Na Figura 21 são apresentadas as superfícies de resposta para o parâmetro L dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, em função da concentração de frutose e das concentrações de etanol (Figura 21A) e isopropanol (Figura 22B).

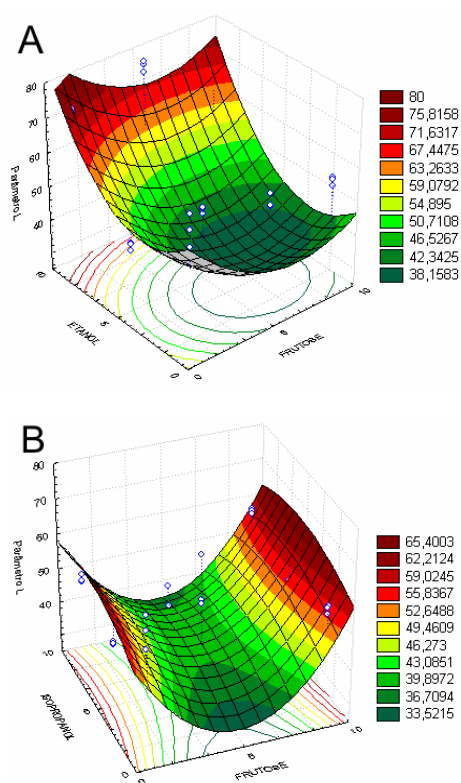


FIGURA 21 Superfícies de resposta para o parâmetro L da análise de cor dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de frutose e da concentração de A) etanol e B) isopropanol.

Para sistemas constituídos de sacarose e etanol, os melhores resultados são conseguidos com concentrações em torno de 5% de sacarose e 5% de etanol, verificados pelos menores valores do parâmetro L, que significa uma coloração mais escura, que pode ser atribuída à predominância de pigmentos.

Ao avaliar as variáveis isopropanol e sacarose, para o parâmetro L, observou-se uma tendência de os tratamentos constituídos apenas com sacarose apresentarem maiores resultados, sugerindo uma coloração mais esbranquiçada ao pequi. Isso, provavelmente, ocorre em resposta à perda de carotenóides, principalmente β -carotenos, os quais são pigmentos predominantes deste fruto, segundo Vilas Boas (2004).

Nos tratamentos com frutose, os valores maiores para o parâmetro L foram encontrados entre os tratamentos com maiores concentrações do etanol. Já na análise das variáveis frutose e isopropanol, observaram-se maiores resultados para os tratamentos contendo maiores concentrações do açúcar.

Na Figura 22 são apresentadas as superfícies de resposta pelo ajuste dos dados experimentais para o parâmetro b (intensidade da cor amarela) dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, em função da concentração de sacarose e das concentrações de etanol (Figura 22 A) e isopropanol (Figura 22B).

Os fatores foram significativos sobre os valores do parâmetro b de intensidade da cor amarela dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada (Tabela 3B em anexo).

Observou-se uma interação diferenciada, conforme o tipo de álcool e açúcar, entre os tratamentos analisados, segundo parâmetros de cor para coordenada b.

Para as variáveis etanol e sacarose, os menores valores encontrados para o parâmetro b estão entre a combinação do álcool e açúcar, em concentrações intermediárias de ambos. Quando o álcool é o isopropanol ocorre o inverso, indicando que, na combinação de etanol e sacarose, em concentrações

intermediárias, ocorre maior degradação do pigmento de cor amarela quando comparada com a combinação sacarose e isopropanol.

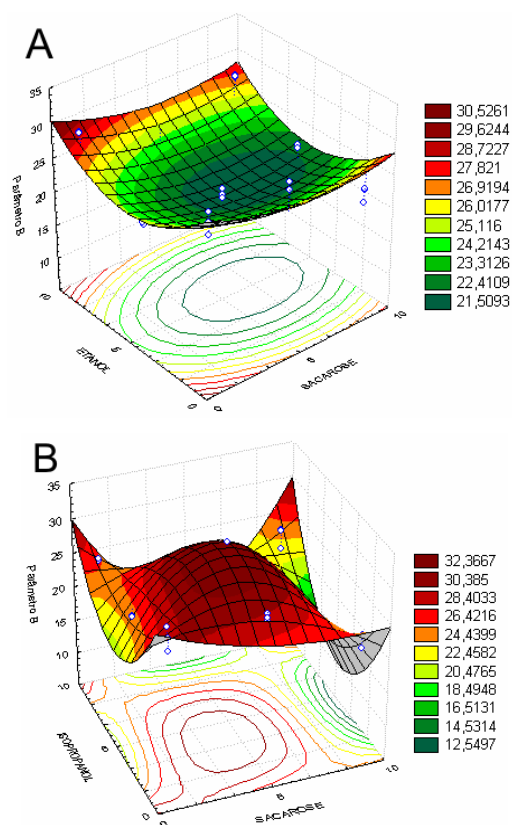


FIGURA 22 Superfícies de resposta para o parâmetro b da análise de cor dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de sacarose e da concentração de A) etanol e B) isopropanol.

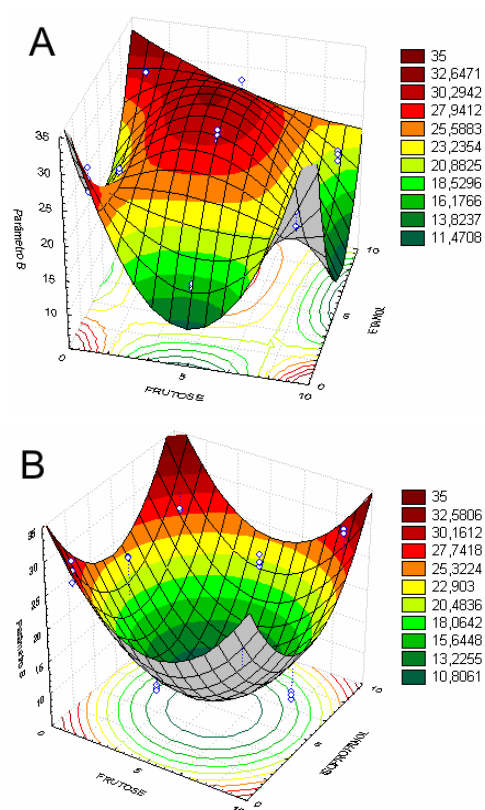


FIGURA 23 Superfícies de resposta para o parâmetro b da análise de cor dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada em função da concentração de frutose e da concentração de A) etanol e B) isopropanol.

O mesmo comportamento se repetiu nos tratamentos com frutose, porém, neste caso, é o açúcar que age de maneira contrária à sacarose, conforme o álcool. A frutose combinada com o etanol, ambos em concentrações intermediárias, apresenta os maiores resultados para o parâmetro b e, quando o álcool foi o isopropanol, ocorreu o oposto. Os resultados indicam que as

menores predominâncias da cor amarela estão nos tratamentos com frutose adicionados de isopropanol, nas concentrações em torno de 5% para os dois componentes e nos tratamentos com sacarose e etanol, também em concentrações intermediárias.

Contudo, para o parâmetro b, observa-se, em todos os casos, que, na maior concentração do açúcar e na combinação do açúcar e álcool, ambos em altas concentrações, houve maior intensidade da cor amarela.

O aumento do amarelo (b), segundo Mckeown (1963), pode ocorrer também devido à formação de compostos de degradação da cor amarela, o que pode alterar o resultado e gerar leituras que não apresentam uma relação direta com a análise do teor de carotenóides totais.

Esses resultados, apesar da alta variabilidade, podem ser justificados pela diferença na interação dos açúcares e álcoois nos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada.

Os álcoois (etanol e isopropanol) e os açúcares (frutose e sacarose) propositalmente foram selecionados, devido às diferenças em suas estruturas químicas. As diferenças estão no número de radicais livres expostos na estereo química e se a estrutura é de cadeia linear ou ramificada. Um estudo mais detalhado dos modelos de interação química entre os sistemas seria necessário para elucidar os mecanismos que proporcionam estes comportamentos adversos.

Vale ressaltar, ainda, que verificam-se variações nas amostras de um mesmo alimento, dadas as diferenças entre variedades, a maturidade da amostra, efeitos de solo ou clima, a porção da planta utilizada, o tratamento depois de colheita e o armazenamento. Essa pode ser, também, a causa da alta diferença entre as amostras, encontradas neste trabalho.

4.3 Umidade inicial dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada

Na Figura 24 são apresentados os valores das atividades de água iniciais dos pós de pequis obtidos logo após o processo de liofilização.

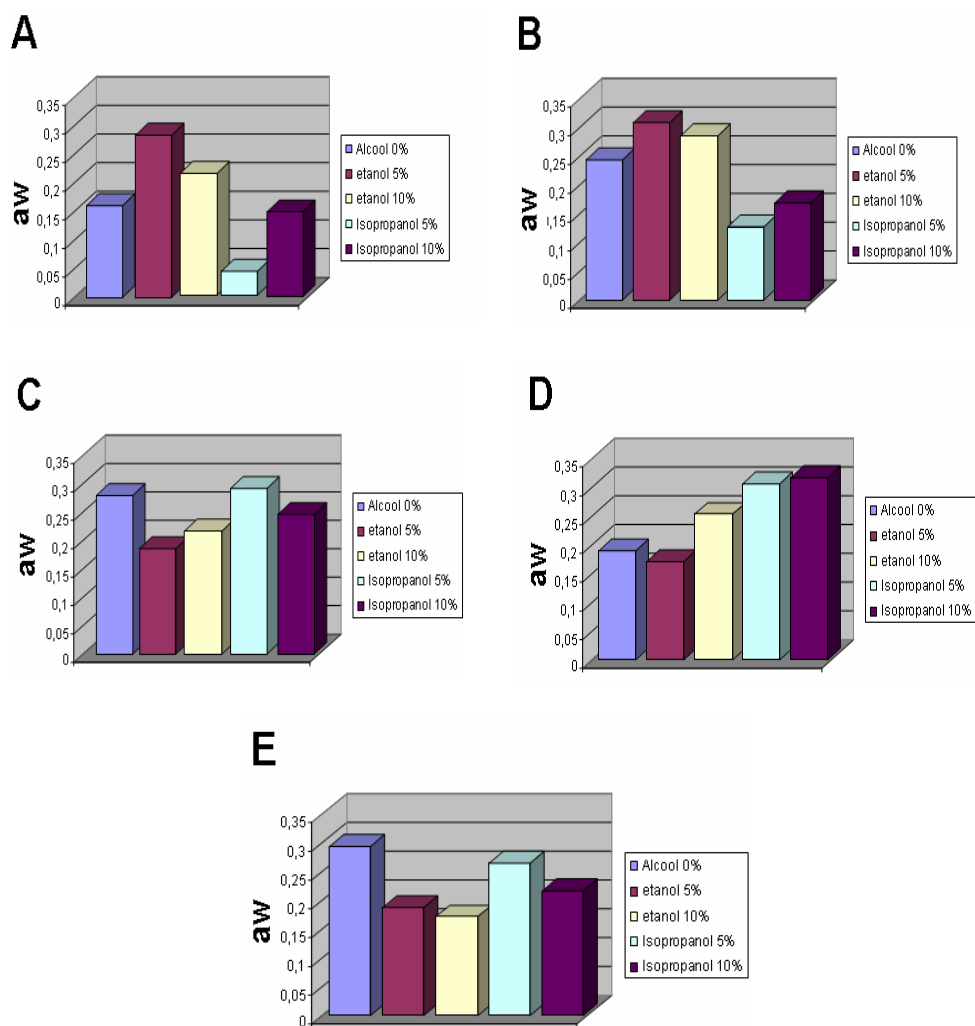


FIGURA 24 Atividade de água dos pós de pequi obtidos logo após o processo de liofilização, para os tratamentos com açúcares adicionados de etanol e isopropanol A) sacarose 5%, B) sacarose 10%, C) frutose 5%, D) frutose 10% e E) açúcar 0%.

Pela Figura 24 observa-se que o efeito da adição de etanol e de isopropanol sobre a atividade de água inicial dos pós liofilizados é complexo e se alterna quando estes são adicionados a tratamentos constituídos de sacarose ou frutose.

Verifica-se que a adição do etanol no tratamento constituído de sacarose promoveu aumento no teor de umidade dos pós de pequi liofilizados, comparados aos adicionados de isopropanol. Uma possível justificativa seria que o etanol, em combinação com a sacarose, poderia estar reduzindo a taxa de sublimação do gelo durante o processo de liofilização, devido a sua maior interação com a água por meio das fortes ligações de hidrogênio.

Entretanto, observa-se comportamento oposto para os tratamentos com frutose. Os valores das atividades de água iniciais para os pós obtidos da polpa de pequi liofilizada tratados com frutose e adicionados de isopropanol foram os que apresentaram os maiores índices. Neste tratamento, é provável que os açúcares apresentem alto grau de amorfismo, o que, durante o processo de liofilização, pode acarretar em reestruturação e colapso das amostras, dificultando a retirada da água.

Nos tratamentos sem adição de açúcar, observam-se maiores valores de atividade de água naquele em que não havia adição de álcool, provavelmente devido à ocorrência de uma maior taxa de sublimação do gelo nos sistemas sem adição de álcoois durante o processo de liofilização (Maia, 1988).

4.4 Cinética de sorção de água dos pós obtidos da polpa de pequi liofiliza

Na Figura 25 observa-se o gráfico com a curva de ajuste dos resultados experimentais da atividade de água, em função do tempo dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, para os tratamentos com sacarose 5% adicionados de

etanol 5%; etanol 10%, isopropanol 5% e isopropanol 10%, no ambiente de umidade relativa (UR) de 53%.

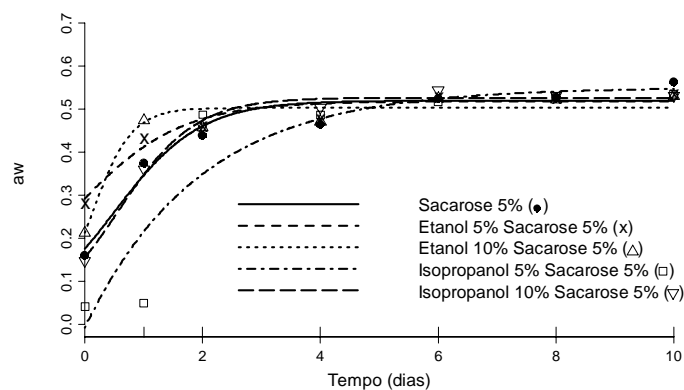


FIGURA 25 Curvas do comportamento higroscópico dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, com ajuste realizado pelo modelo da logística para os tratamentos com sacarose 5% adicionados de etanol 5%, etanol 10%, isopropanol 5%, isopropanol 10%, expostos ao ambiente de umidade relativa de 53%, à temperatura 25°C.

A influência das diferentes umidades relativas sobre o comportamento da atividade de água dos pós de pequi liofilizados, à temperatura de 25°C em função do tempo para os demais tratamentos, está mostrada nas Figuras de 1 a 5 do Anexo A.

Nas Tabelas 5 a 8, do anexo B, podem-se observar os parâmetros que permitem a análise da qualidade dos ajustes para os modelos de logísticas e monomolecular propostos para todos os tratamentos testados.

Estes modelos descrevem melhor as curvas da cinética de sorção dos pós de pequi liofilizados para a atividade de água de 0,53 a 0,90, com valores de coeficiente de determinação (R^2) de 91,34% a 99,87% e erro padrão de 0,008 a 0,1.

Porém, a um nível de umidade relativa inferior a 53%, não se encontrou um modelo, na literatura, que apresentasse um ajuste satisfatório, o que implica na necessidade de propor um modelo que descreva bem o comportamento higroscópico dos pós liofilizados em baixas umidades relativas.

Os comportamentos das cinéticas de sorção de água dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada e expostos a diferentes ambientes de umidades relativas controlados estão representados nas Figuras 26 e 27, para tratamentos com sacarose em concentrações de 5% e 10%, respectivamente, adicionados ou não de álcoois. Nas Figuras 28 e 29, constam os resultados para tratamentos com frutose em concentrações de 5% e 10%, respectivamente, adicionados ou não de álcoois e, na Figura 30, para tratamentos com ausência de açúcares adicionados ou não de álcoois.

Esses comportamentos são representados pela variação da atividade de água em relação ao tempo (da_w/dt), obtidas pela tangente no ponto i (número de leituras da atividade de água, variando de 0 a 7), de acordo com a equação:

$$\frac{da_w}{dt} = \frac{aw_i - aw_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}$$

Em relação ao primeiro dia de exposição em ambientes de umidade relativa controlada, observa-se que tratamentos com sacarose em concentrações de 5% e 10% adicionados de etanol em concentração de 5% apresentaram a menor variação da atividade de água, em função do tempo dos pós de pequi liofilizados. Tratamentos com sacarose em concentrações de 5% e 10% adicionados de etanol 10% também apresentaram pequena variação da atividade de água após o primeiro dia de armazenamento.

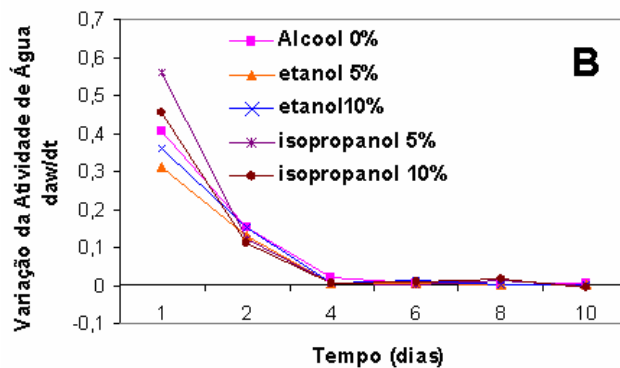
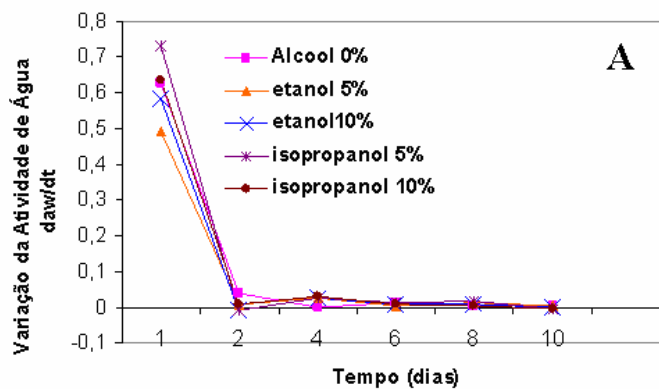


FIGURA 26 Variação da atividade de água, em função do tempo para os tratamentos com sacarose 5% adicionados de álcoois, a 25°C, em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11. (...continua...)

FIGURA 26 Cont.

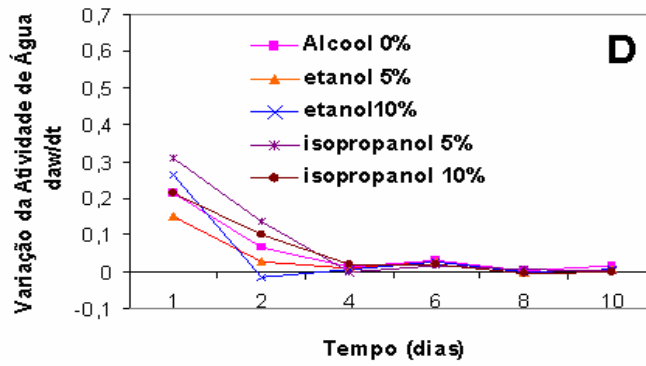
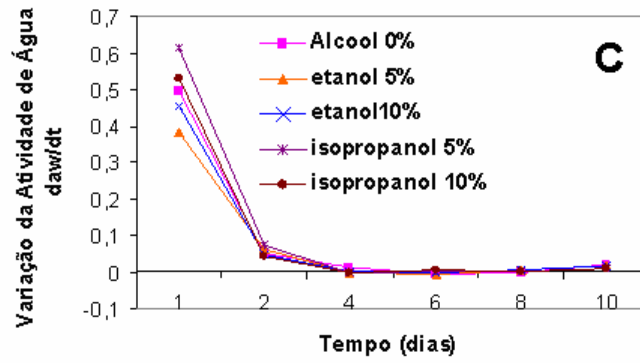
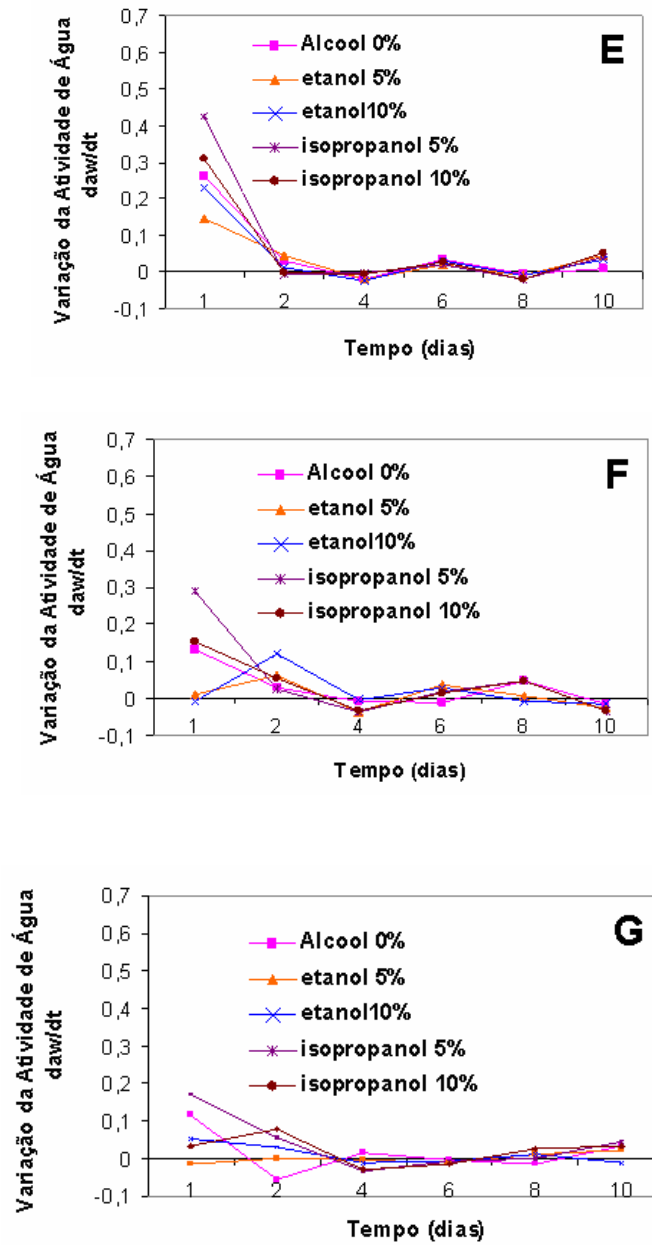


FIGURA 26 Cont.



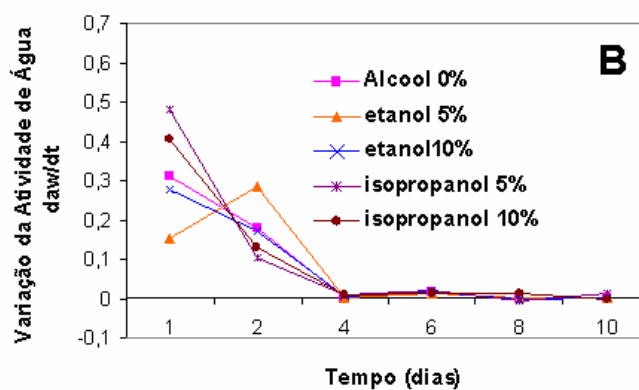
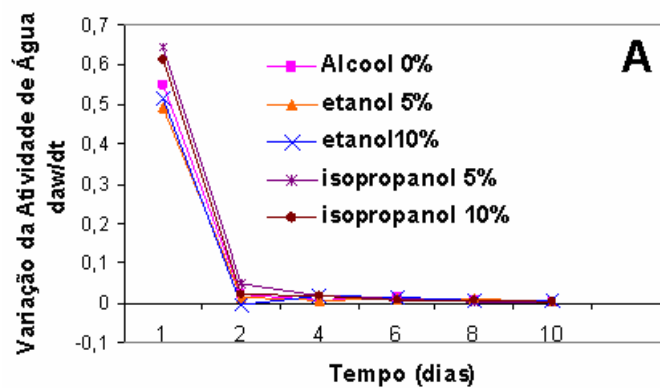


FIGURA 27 Variação da atividade de água, em função do tempo, para os tratamentos com sacarose 10%, adicionados de álcoois, a 25°C, em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11. (...continua...)

FIGURA 27 Cont.

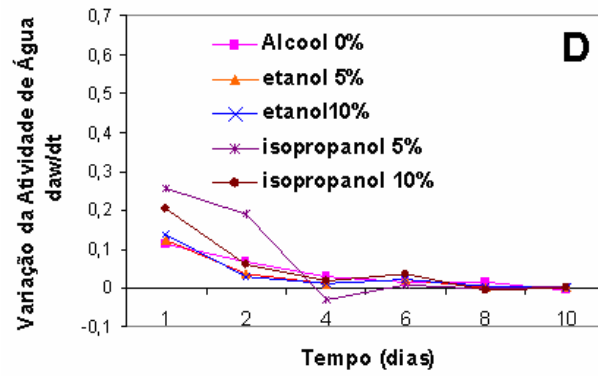
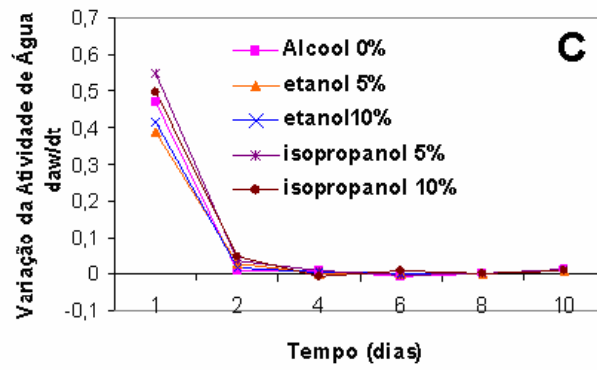
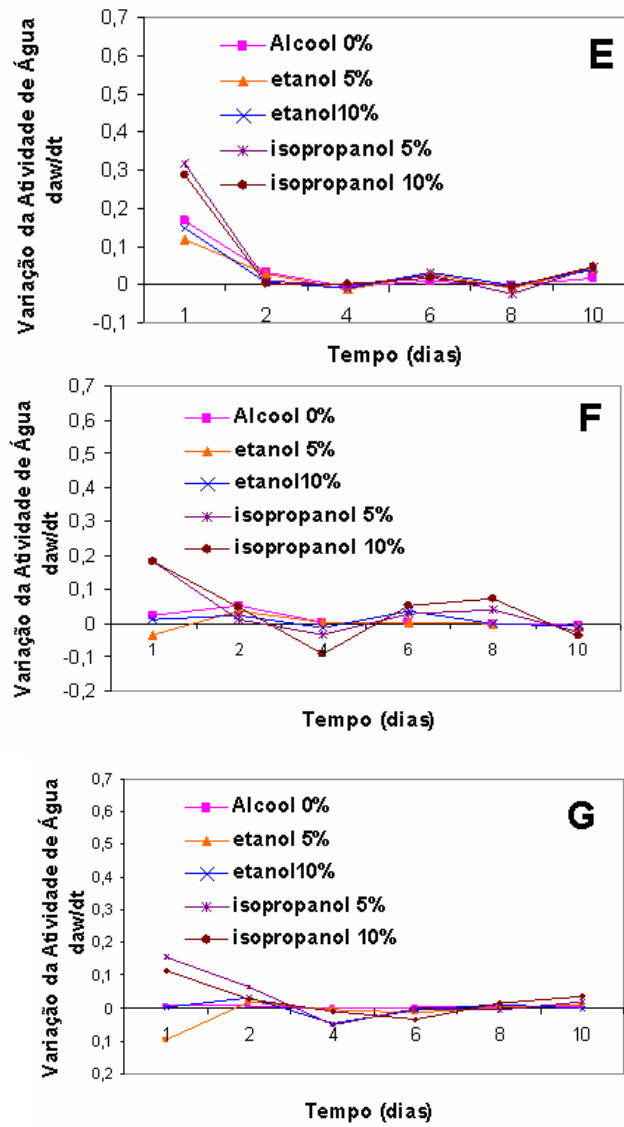


FIGURA 27 Cont.



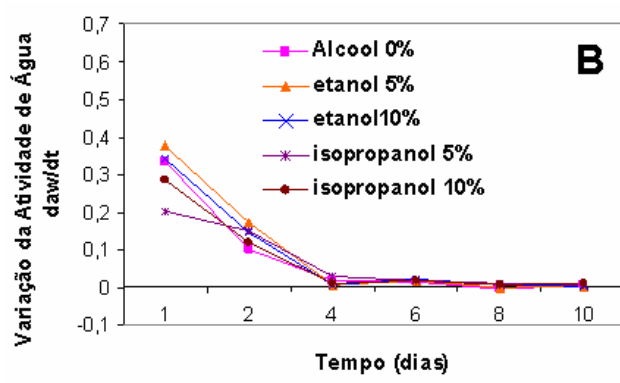
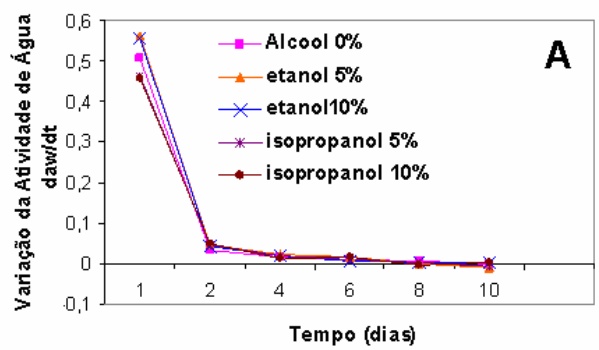


FIGURA 28 Variação da atividade de água, em função do tempo, para os tratamentos com frutose 5% adicionados de álcoois, a 25°C, em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 28. Cont.

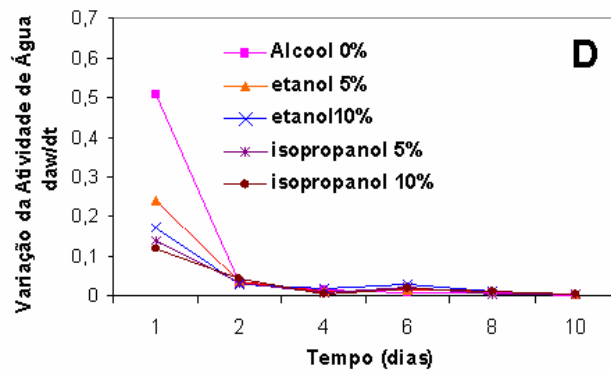
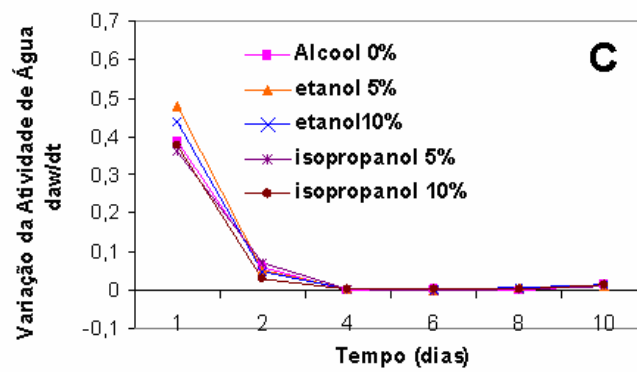
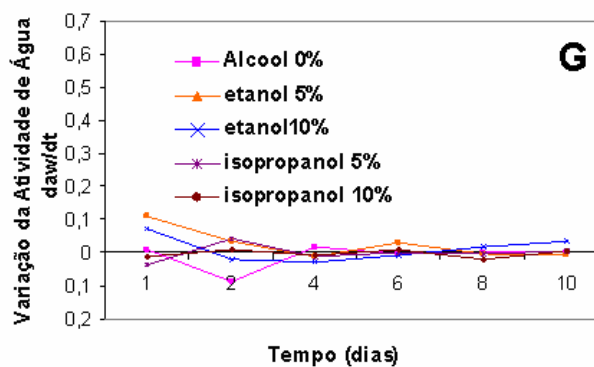
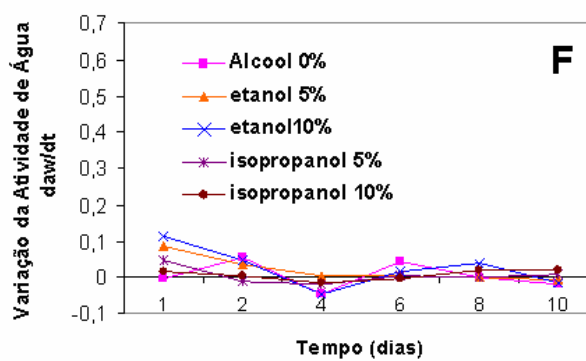
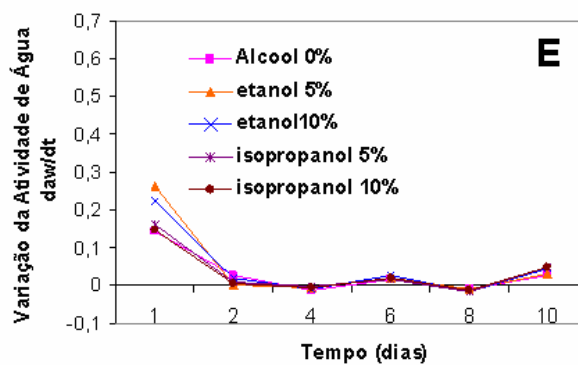


FIGURA 28. Cont.



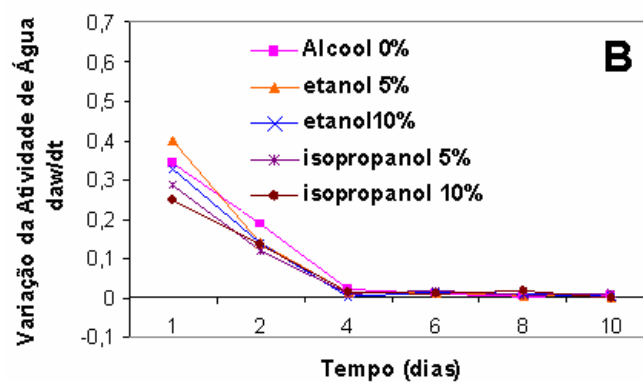
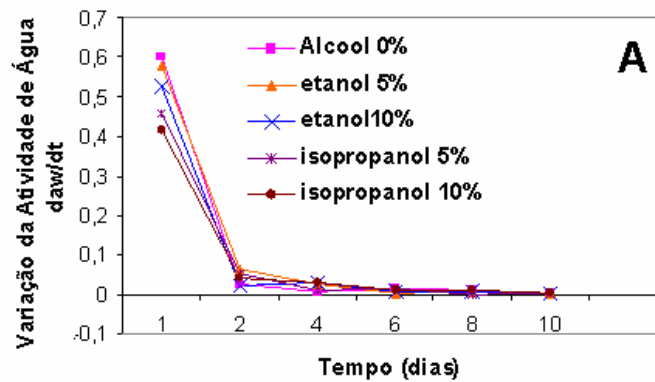


FIGURA 29 Variação da atividade de água, em função do tempo, para os tratamentos com frutose 10%, adicionados de álcoois, a 25°C, em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...)

FIGURA 29. Cont.

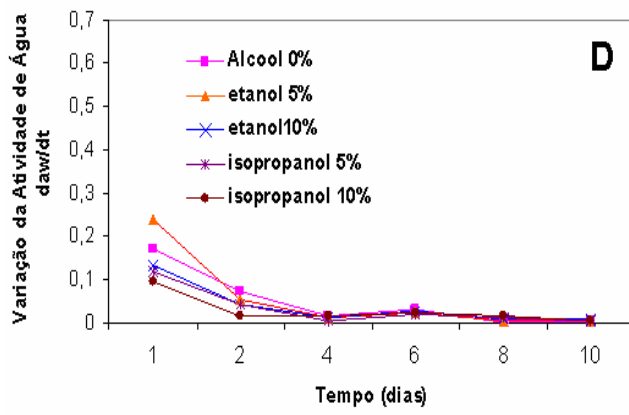
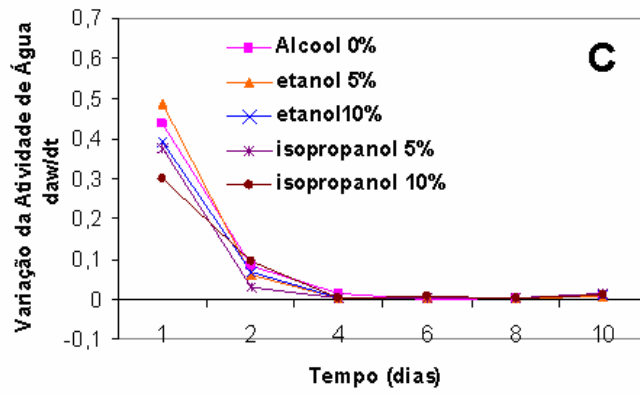
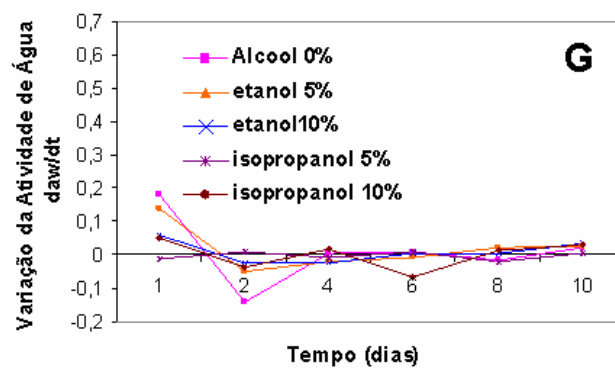
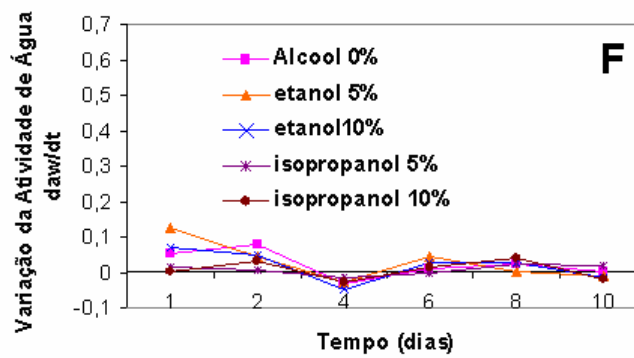
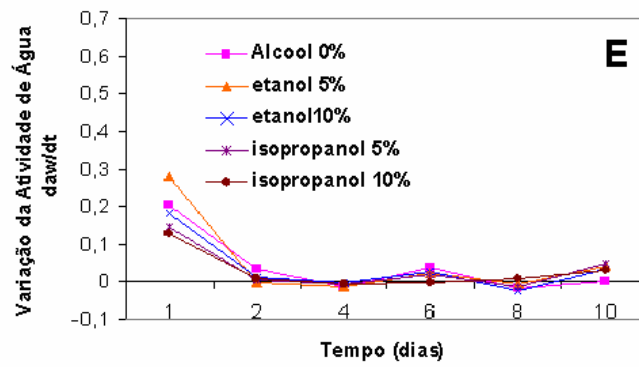


FIGURA 29. Cont.



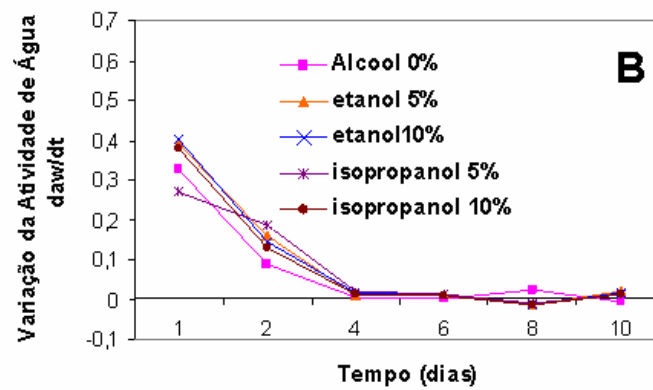
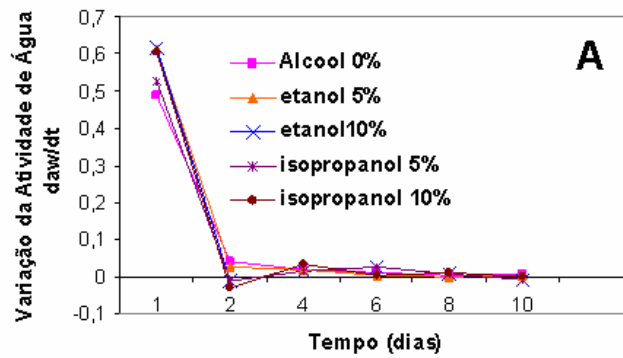


FIGURA 30 Variação da atividade de água, em função do tempo, para os tratamentos com açúcar 0% adicionados de álcoois, a 25°C, em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 30. Cont.

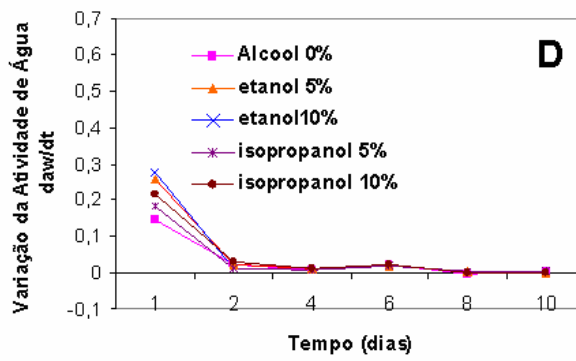
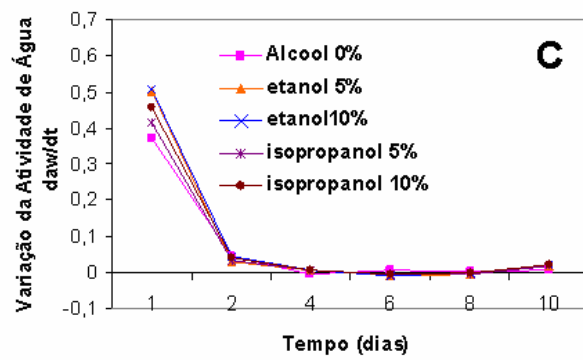
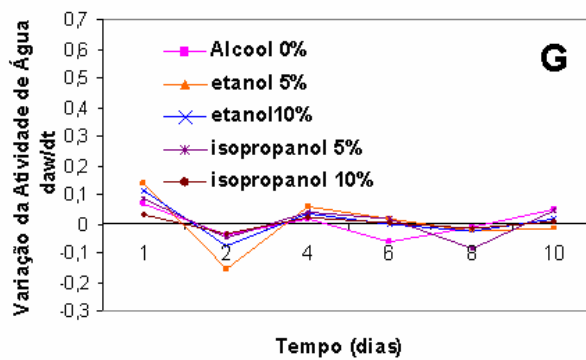
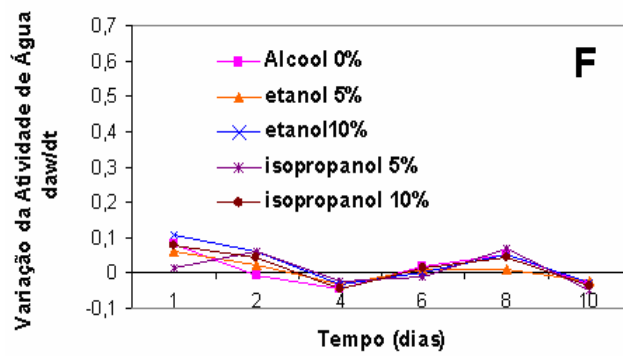
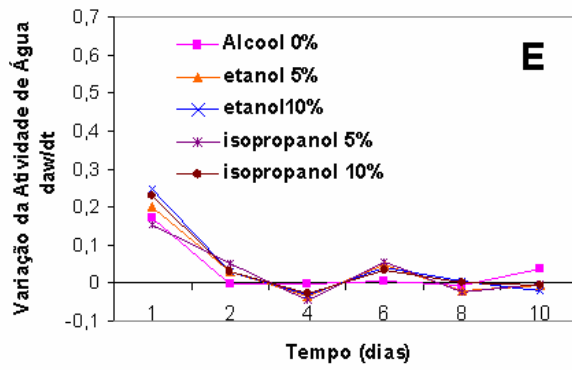


FIGURA 30. Cont.



Pós da polpa de pequi liofilizada obtidos a partir de tratamentos com frutose em concentrações de 5% e 10% apresentaram pequena variação da atividade de água, principalmente quando adicionados de isopropanol, na concentração de 10%.

A tendência dos resultados obtidos em diferentes umidades relativas indica que sistemas constituídos de sacarose e etanol, e frutose e isopropanol proporcionam pós de pequis liofilizados mais estáveis, quanto à sorção de água, durante o armazenamento.

A interação entre as moléculas é a mais provável justificativa para os fenômenos observados. Quanto maior for a área de contato entre as moléculas, maior é a sua interação. Sendo assim, a molécula de sacarose pode fazer mais interações em relação à molécula de frutose que apresenta cadeia mais curta. Além disso, o etanol é um álcool que apresenta estrutura química linear e o isopropanol ramificada, o que facilita também a ocorrência de interações entre as moléculas do etanol.

Pode-se observar também que nas curvas dos gráficos das Figuras 26 a 29, especialmente a baixas umidades relativas, existem regiões nas quais ocorre uma queda na atividade de água pelo material liofilizado. Este estágio corresponde ao fenômeno de dessorção causado pelo rearranjo estrutural dos açúcares amorfos ou parcialmente cristalinos existentes nos pós (Roos & Karel, 1991).

O fenômeno de dessorção ocorre quando a umidade relativa do ambiente é inferior à umidade da amostra (Figura 26E, F e G; Figuras 27F e G; Figuras 28F e G; Figura 29F e G e Figura 30F e G).

Conforme o grau de cristalinidade dos açúcares, os alimentos terão maior ou menor afinidade com a água. Sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água que sólidos cristalinos a baixas atividades de água e somente em altas atividades de água é que ambos absorvem quantidades

similares (Sloan & Labuza, 1975). Além disso, a frutose é mais higroscópica do que a sacarose, nas mesmas condições de umidade relativa e temperatura (Audu et al., 1978).

Os álcoois também interferem no comportamento higroscópico dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, de maneiras diferentes, conforme o açúcar utilizado no tratamento.

A água é um excelente solvente polar para compostos orgânicos polares de baixo peso molecular, como metanol, etanol e isopropanol, dentre outros. Possuindo um dipolo bastante acentuado, atrai, por eletrostática, o dipolo da outra molécula, de forma a potencializar a solubilização. Porém, essas moléculas orgânicas possuem uma parte polar, solúvel em água e uma parte apolar, insolúvel em água. Na medida em que se aumenta o número de carbonos no grupo dos álcoois, a solubilidade, em meio aquoso vai diminuindo. O isopropanol possui cadeia maior de carbonos do que o etanol, além de ramificações, o que o torna menos solúvel em meio aquoso, comparado ao etanol.

À temperatura de 25°C, a atividade de água de equilíbrio alcançada nas amostras é maior em mais altas atividades de água do ambiente em detrimento do maior diferencial de pressão de vapor de água do ambiente e do alimento.

Quanto menor a umidade relativa do ambiente circundante, maior a variação no comportamento cinético da curva de sorção, tendendo, rapidamente, ao equilíbrio higroscópico. Esse fato foi comprovado também em trabalho de Fadini et al. (2006).

4.5 Isotermas de sorção de água dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada

A Figura 31 apresenta as isotermas de sorção para os pós de pequi liofilizados obtidos com pré-tratamentos de sacarose e frutose, nas

concentrações de 5%, 10% e 0%, adicionados de etanol e isopropanol nas concentrações de 0%, 5% e 10%.

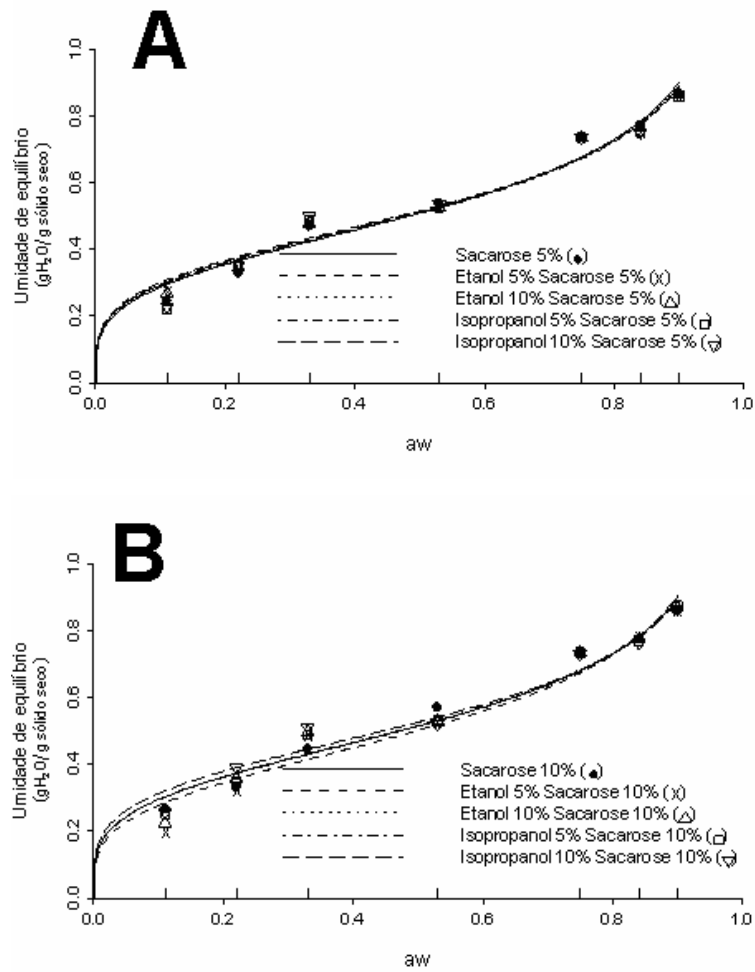
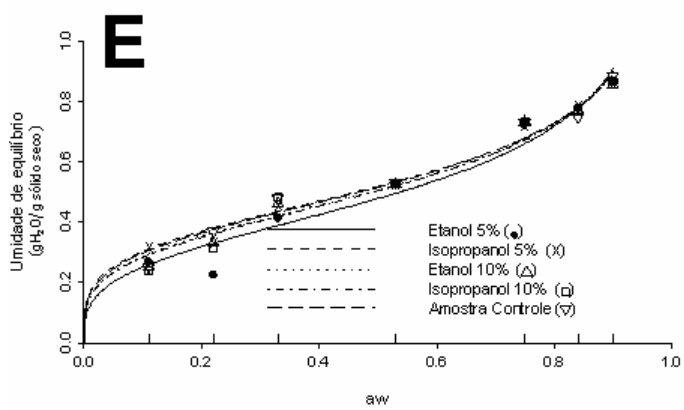
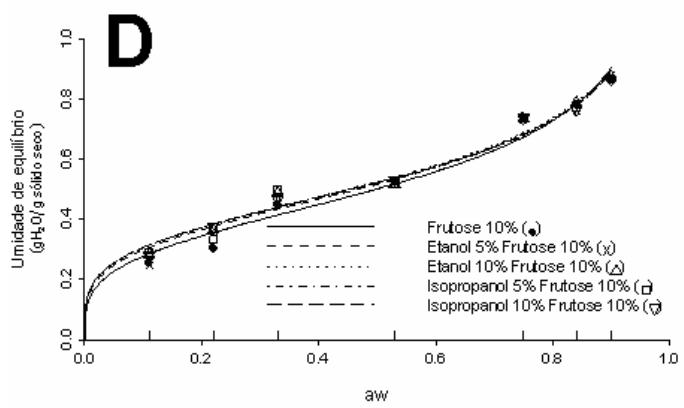
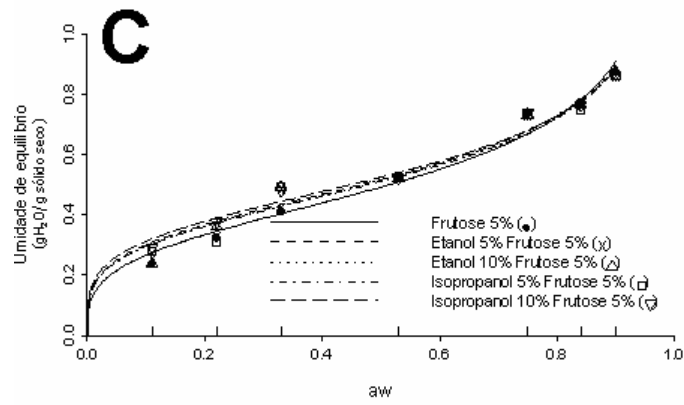


FIGURA 31 Isotermas de sorção dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada quando submetidos a tratamentos com A) sacarose 5%, B) sacarose 10%, C) frutose 5%, D) frutose 10% e E) açúcar 0%, ajustadas pela equação de Oswin.

FIGURA 31 Cont.



Na Figura 31, observa-se os dados experimentais ajustados pela equação de Oswin, por ser a equação que apresentou o melhor ajuste.

As isotermas de adsorção apresentam uma forma sigmoideal (isoterma do tipo II), como a maioria dos pós alimentícios, de acordo com classificação da IUPAQ (1985).

Apesar das isotermas apresentarem o mesmo formato, independentemente dos tratamentos, verifica-se uma discreta diferença, em termos de umidade de equilíbrio, para os pós obtidos da polpa de pequi liofilizada. Nos tratamentos constituídos de sacarose, tomando-se o primeiro ponto de inflexão da curva, observam-se menores valores, comparados com os tratamentos constituídos de frutose e de açúcar 0%, sendo esse tratamento o que apresentou maior valor.

Verifica-se, ainda, que, para os tratamentos constituídos de frutose e açúcar 0%, a menor inflexão da curva (menor higroscopicidade) é daqueles adicionados de etanol. Já nas amostras de sacarose, não é possível prever diferenças entre elas. Provavelmente, os açúcares podem estar apresentando estados diferentes (cristalino ou amorfo) ou, ainda, pela diferença do grau de solubilização em água. Quanto ao etanol, pode ser que a forte interação com a água, proveniente da formação de pontes de hidrogênio, possa acarretar supersaturação do sistema e cristalização das moléculas de açúcares (Almeida & Cal-Vidal, 1997; Carlos et al., 2005).

Comportamento semelhante foi verificado em trabalho de Carlos, Resende e Cal-Vidal (2005) que, ao verificarem a influência da adição de álcoois a sistema-modelo de açúcares antes do processo de liofilização, observaram que as proporções de sacarose e frutose contidas nos sistemas-modelos testados não influenciaram de forma significativa as características de sorção de água dos pós. Porém, o sistema que continha sacarose apresentou maior organização da estrutura cristalina e, conseqüentemente, adsorção de água

menos pronunciada quando expostos às condições controladas de temperatura e umidade relativa.

Observa-se, ainda, nestas figuras, que as isotermas de adsorção do pó de pequi liofilizado, assim como a maioria dos produtos de origem vegetal, apresentam, em sua porção final, correspondente às atividades de água mais elevadas, um comportamento que se caracteriza por uma ascensão pronunciada. Este aumento é consequência da presença de substâncias solúveis e da alta porosidade do substrato, segundo Loisel (1988) e Riganakos et al. (1994). A água presente nesta fase está ligada por forças de natureza capilar ou osmótica. Esta água se mantém disponível para as reações bioquímicas.

Teixeira Neto (1997b) destaca que substâncias mais puras, como os açúcares e sais, podem, ao longo do estudo da isoterma, sofrer mudanças de fases, as quais dependem da presença de água.

Na Figura 32 são apresentados os ajustes para equação de Oswin e GAB para o tratamento com sacarose a 5%. As equações de BET linearizado e Halsey não foram capazes de prever ajustes, gerando dados matemáticos inadequados.

Não foi possível prever os parâmetros para todos os tratamentos, uma vez que não houve significância das estimativas dos mesmos a 5% de probabilidade, apesar dos altos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e dos valores abaixo de 10% do módulo do desvio médio relativo (P).

Por outro lado, pequenas diferenças foram observadas no que diz respeito à constante de sorção (C) para as amostras que apresentaram significância das estimativas dos parâmetros. Esta constante é função das interações entre sítios ativos do produto e as moléculas de água (Riganakos et al., 1994). A variação encontrada também pode ser atribuída à granulometria dos pós, já que produtos de granulometria mais fina apresentam uma maior superfície de contato e, portanto, um maior número de sítios ativos.

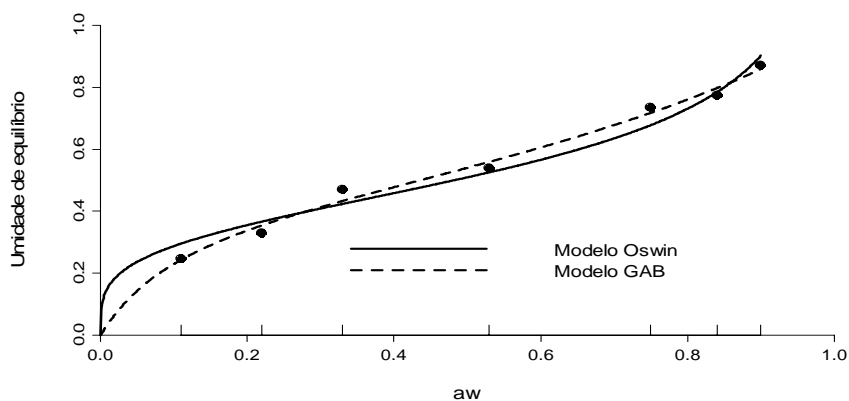


FIGURA 32 Isotermas de pós de pequi liofilizados expostos a diferentes ambientes de umidade relativa a 25°C para o tratamento com Sacarose 5% sem adição de álcool. Pontos experimentais e ajustados aos modelos de (—) Oswin e (---) GAB.

Os modelos de GAB (Tabela 6) e Oswin (Tabela 7) descreveram com precisão as isotermas de dessecção para a atividade de água de 0,11 a 0,90, com valores de coeficiente de determinação variando de 94,55% a 99,52% e desvio médio relativo de 2,25% a 12%. Esses mesmos modelos foram também utilizados nos ajustes das isotermas de dessecção de banana, em trabalho de Gouveia et al. (2004). O modelo de Oswin também foi recomendado para a análise de sorção de umidade das folhas, talo e componentes da seiva do talo de milho (Igathinathane et al., 2005). A equação de GAB, em trabalho com macadãmea drageada, foi a que melhor se ajustou para as isotermas, seguida das equações de BET e Oswin.

TABELA 6 Estimativas dos parâmetros, erro padrão, desvio relativo e coeficiente de determinação do modelo de GAB para avaliar o ajuste das isotermas de sorção dos pós de pequi liofilizados.

Trat.	Álcool	Modelo GAB				
		Estimativas			P(%)	R ² (%)
		C _{GAB}	K _{GAB}	X _m		
Sacarose 5%	Álcool 0%	0,4546	15,4728	0,5579	3,93	98,95
Sacarose 10%	Álcool 0%	0,4676	15,8336	0,5406	3,39	99,38
	Etanol 5%	0,5358	10,9512	0,4837	5,13	98,40
Frutose 5%	Álcool 0%	0,4122	15,1262	0,6113	2,25	99,52
Açúcar 0%	Etanol 10%	0,4648	16,6859	0,5474	3,82	99,03

O modelo de BET é mais empregado para caracterizar a camada monomolecular (atividade de água até 0,3-0,5). Labuza (1984) destaca que, quando se utiliza a equação de BET para faixas mais amplas de a_w , o R² aumenta e o valor da monocamada é maior, gerando um desvio do valor real. Contudo, o modelo de BET linearizado não apresentou ajuste satisfatório para prever o comportamento higroscópico dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, representados nas isotermas de sorção, assim como a equação de Halsey.

TABELA 7 Estimativas dos parâmetros, erro padrão, desvio relativo e coeficiente de determinação do modelo de Oswin para avaliar o ajuste das isotermas de sorção dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada.

Trat.	Álcool	Modelo Oswin				
		Estimativas		Erro padrão	P (%)	R ² (%)
		A	B			
Sacarose 5%	Etanol 5%	0,509	0,260	0,046	7,98	96,85
	Etanol 10%	0,516	0,244	0,045	7,09	96,52
	Isoprop. 5%	0,515	0,249	0,041	6,45	97,27
	Isoprop. 10%	0,509	0,253	0,057	9,85	94,96
	Álcool 0%	0,513	0,250	0,056	9,78	95,04
Sacarose 10%	Etanol 5%	0,515	0,253	0,044	7,20	96,99
	Etanol 10%	0,502	0,268	0,063	12,00	94,55
	Isoprop. 5%	0,515	0,254	0,054	9,09	95,59
	Isoprop. 10%	0,517	0,252	0,044	7,31	96,89
	Álcool 0%	0,527	0,236	0,048	7,54	95,91
Frutose 5%	Etanol 5%	0,493	0,278	0,040	5,87	97,79
	Etanol 10%	0,518	0,245	0,043	6,94	96,88
	Isoprop. 5%	0,515	0,252	0,048	8,03	96,34
	Isoprop. 10%	0,511	0,249	0,053	8,18	95,42
	Álcool 0%	0,526	0,236	0,036	5,26	97,69
Frutose 10%	Etanol 5%	0,502	0,269	0,048	7,55	96,71
	Etanol 10%	0,518	0,250	0,043	6,80	97,05
	Isoprop. 5%	0,526	0,245	0,038	5,76	97,66
	Isoprop. 10%	0,523	0,243	0,046	7,06	96,44
	Álcool 0%	0,522	0,241	0,035	4,99	97,86
Açúcar 0%	Etanol 5%	0,479	0,292	0,061	10,74	95,19
	Etanol 10%	0,520	0,244	0,035	4,80	97,91
	Isoprop. 5%	0,506	0,258	0,044	7,09	97,03
	Isoprop. 10%	0,505	0,263	0,053	9,28	95,89
	Álcool 0%	0,516	0,250	0,042	6,51	97,15

4.6 Microscopia fotônica

Na Figura 33 mostra fotomicrografias obtidas por microscópio fotônico dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada submetidos a pré-tratamentos com sacarose, em concentrações de 0%, 5% e 10%. Na Figura 34 são apresentados sistemas constituídos de sacarose em concentração de 10%, na Figura 35, sistemas constituídos de frutose 5%, na Figura 36, de frutose 10% e na Figura 37, tratamentos com 0% de açúcares.

Estruturas amorfas podem ser visualizadas em sistemas constituídos de frutose (Figura 34 e 35) e em sistemas com ausência de açúcares (Figura 36). Estas estruturas são caracterizadas por um estado desordenado em que não há repetição de formas geométricas e presença de faces planas bem estabelecidas. Estruturas amorfas são comuns em produtos liofilizados.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura

O exame da superfície dos pós de pequi obtidos por liofilização foi procedido em caráter tridimensional, via análise em microscópio eletrônico de varredura. Por meio desse procedimento, pôde-se correlacionar a microestrutura das partículas com as fotomicrografias obtidas por microscópio fotônico.

Na Figura 38 são mostradas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada após tratamentos com sacarose 5%, adicionados ou não de etanol, em concentrações de 5% e 10% e isopropanol em concentrações de 5% e 10%.

Na Figura 39 são mostradas fotomicrografias dos pós de pequi para tratamentos com sacarose 10%, adicionados ou não de álcoois.

Observa-se, nas Figuras 38 (álcool 0%) e 39 (isopropanol 10%), a presença de estruturas em que não há existência de qualquer simetria (Figura 38A e 39E) e a predominância de formas arredondadas características da sacarose amorfa, obtida por meio do processo de liofilização.

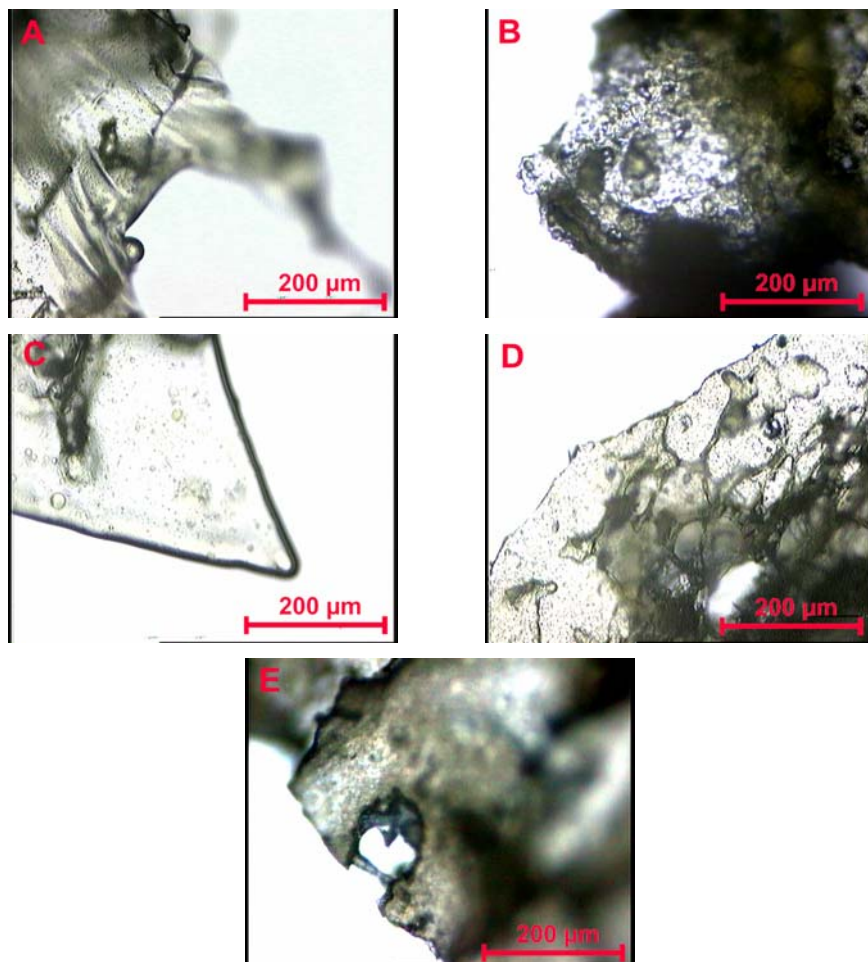


FIGURA 33 Fotomicrografias, em microscópio fotônico, dos tratamentos com sacarose 5% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

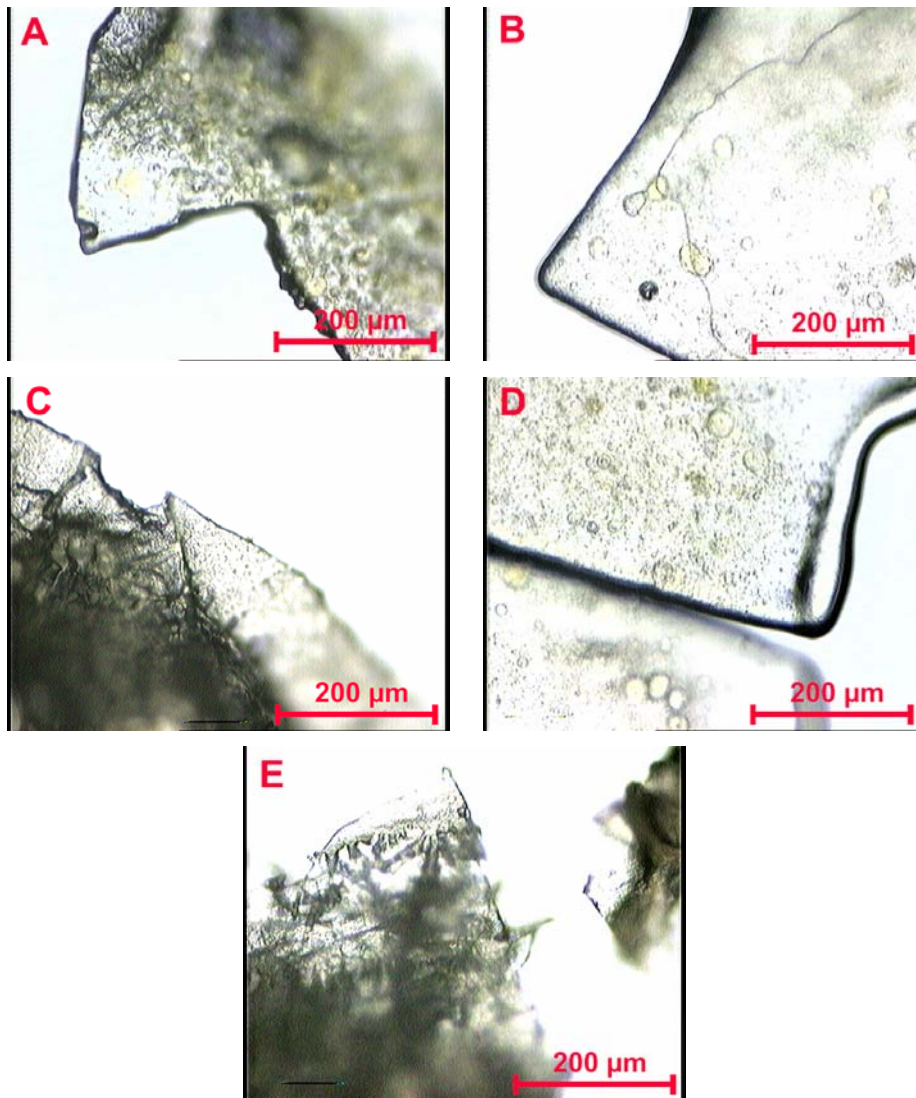


FIGURA 34 Fotomicrografias, em microscópio fotônico, dos tratamentos com sacarose 10% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

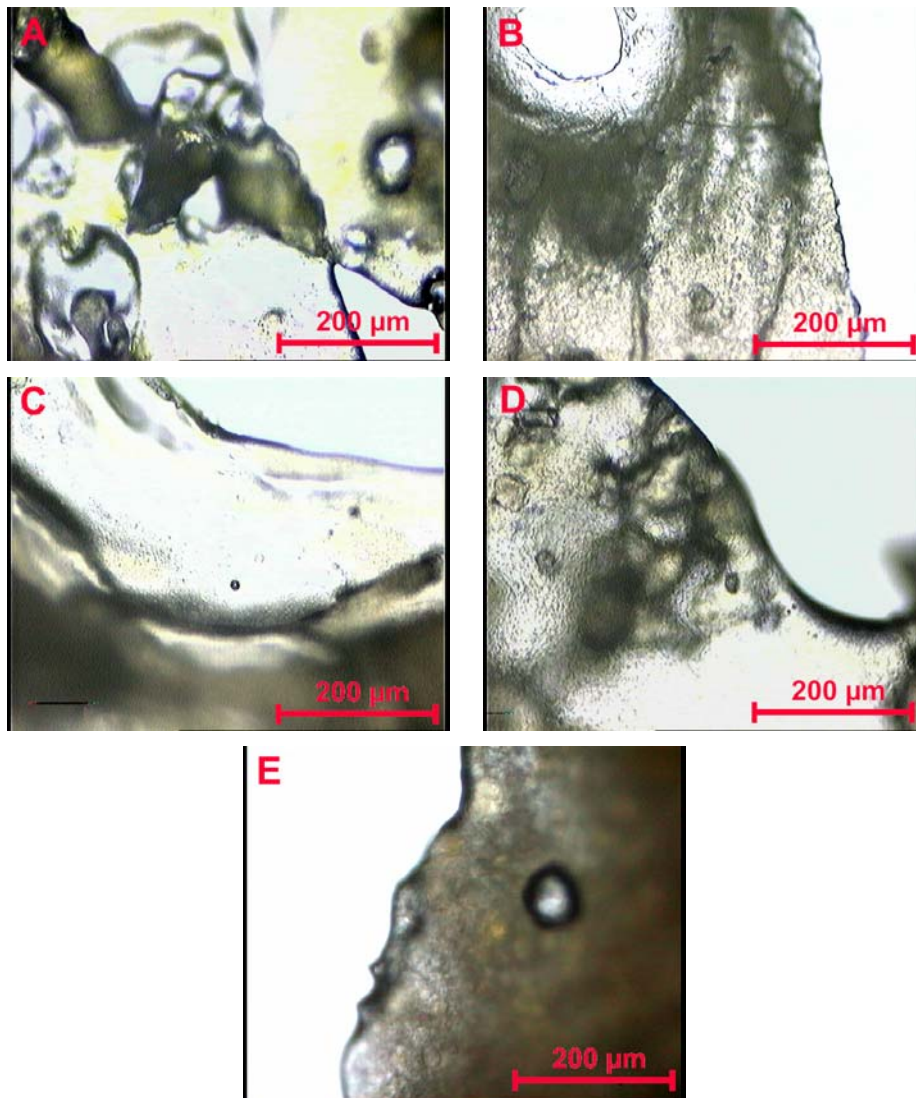


FIGURA 35 Fotomicrografias, em microscópio fotônico, dos tratamentos com frutose 5% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

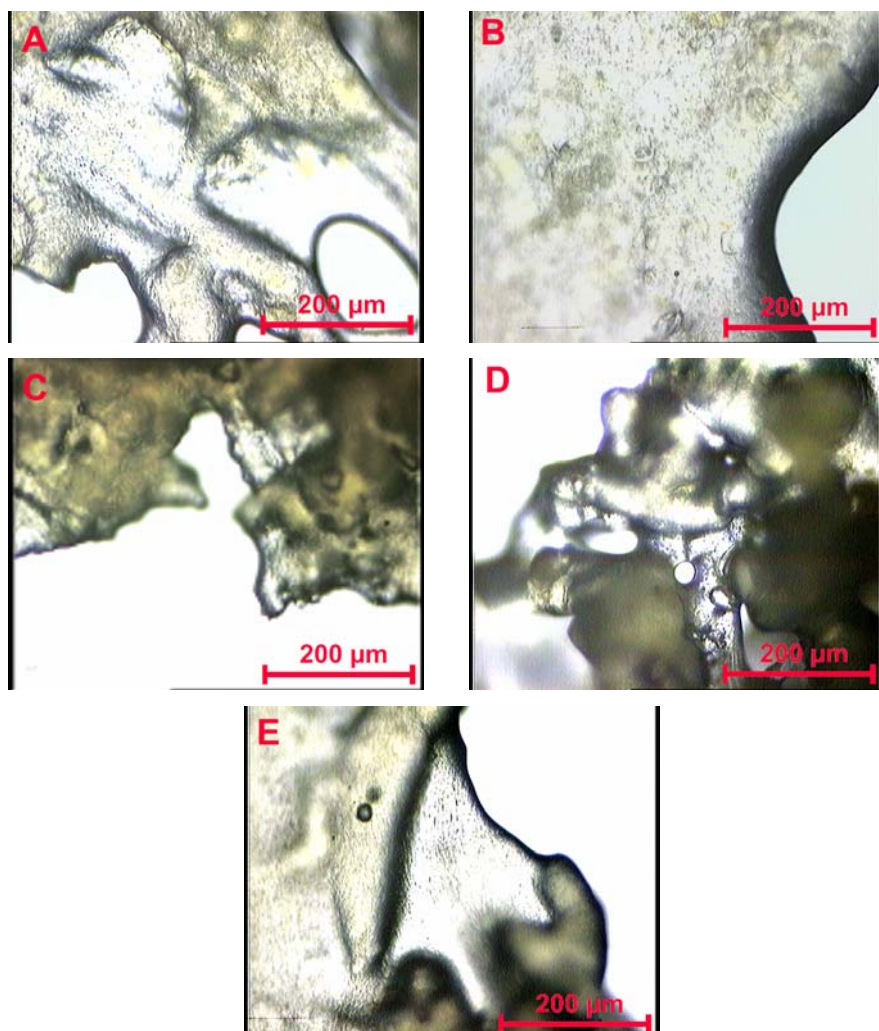


FIGURA 36 Fotomicrografias, em microscópio fotônico, dos tratamentos com frutose 10% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

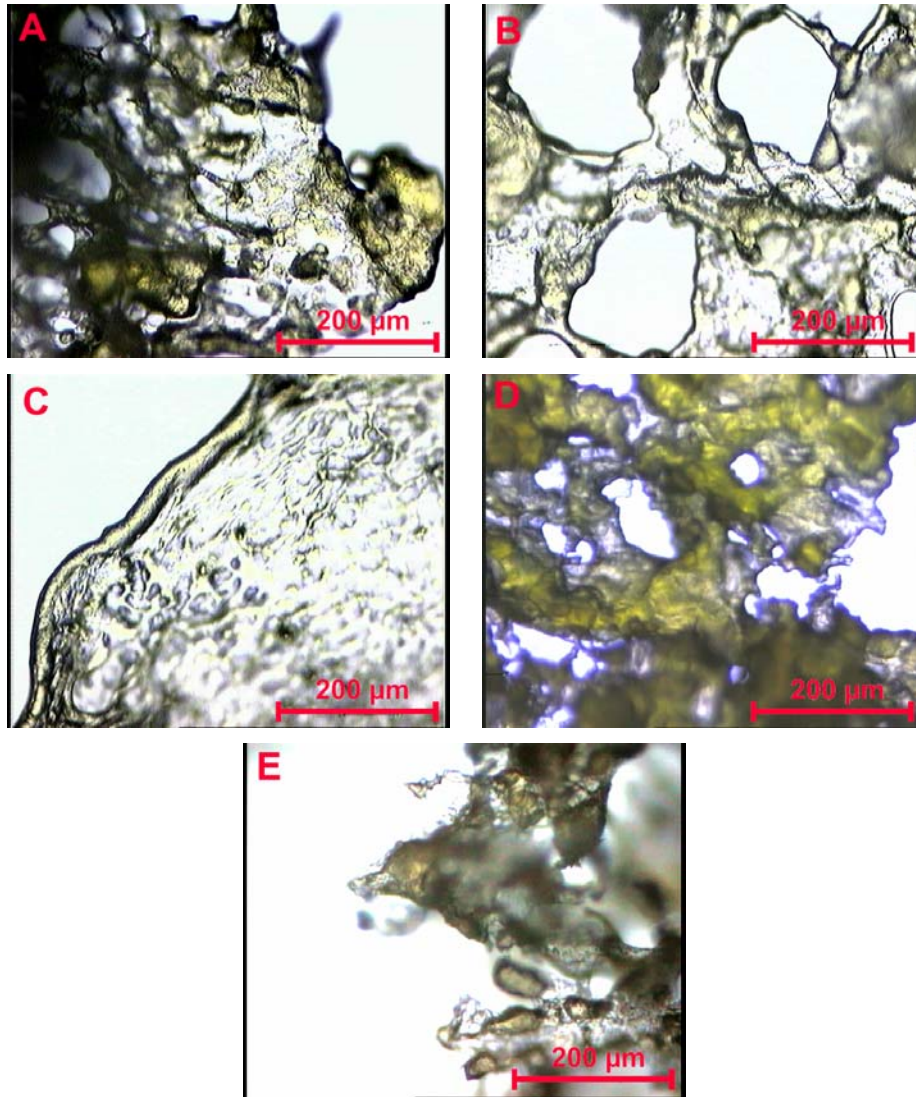


FIGURA 37 Fotomicrografias, em microscópio fotônico, dos tratamentos com açúcar 0% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

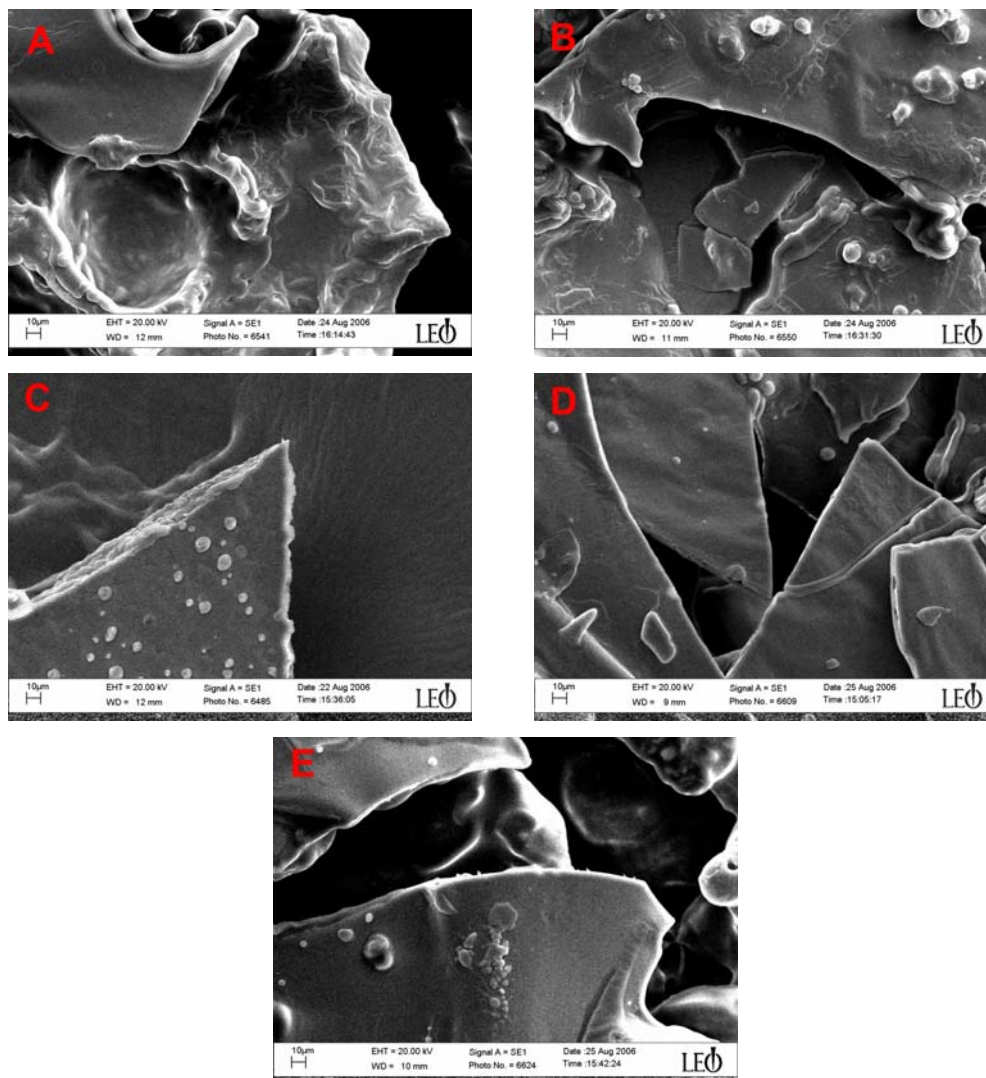


FIGURA 38 Fotomicrografias, em microscópio eletrônico de varredura, dos tratamentos com sacarose 5% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

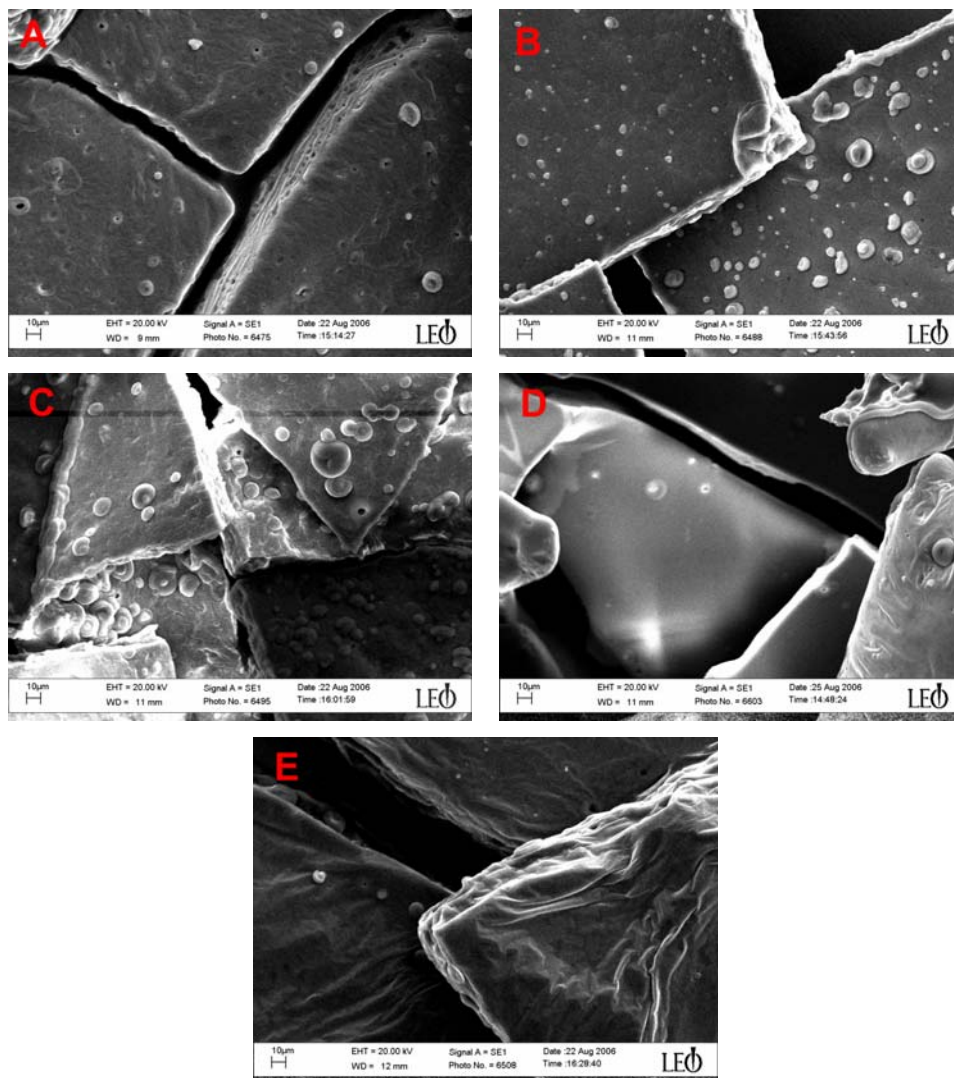


FIGURA 39 Fotomicrografias, em microscópio eletrônico de varredura, dos tratamentos com sacarose 10% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

Nas demais estruturas, observa-se um maior grau de organização da microestrutura, principalmente quando os sistemas constituídos de sacarose são adicionados de etanol.

O estado cristalino caracteriza-se por estruturas tridimensionais ordenadas de moléculas, na qual há periodicidade e simetria. Tais estruturas foram visíveis, por meio da microscopia fotônica e eletrônica de varredura, nos tratamentos constituídos de sacarose.

A cristalização das amostras com sacarose foi mais pronunciada em maiores concentrações do açúcar e, principalmente, na presença de álcoois. A sacarose, neste caso, estaria atuando como núcleos no processo de cristalização. Os álcoois atuam como meio de indução para a cristalização dos açúcares, uma vez que promovem a supersaturação do sistema. Contudo, a velocidade do crescimento do cristal e o processo de cristalização dependem também das concentrações dos componentes envolvidos. O fenômeno é observado quando se usa a mesma concentração de álcool e a concentração do açúcar é aumentada ou vice-versa.

A adição de álcool nos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada faz com que as moléculas de água e álcool tenham maior interação, promovida por intermédio das ligações de hidrogênio. Com isso, a interação da água com a sacarose, que pode ser tanto dipolo-dipolo como ligação de hidrogênio, fica enfraquecida, pois ocorre um tipo de “competição”, devido ao "fortalecimento" das interações água-etanol em relação à água e ao açúcar, o que diminui, parcialmente, a solubilidade desse carboidrato, facilitando a sua cristalização.

Na Figura 40 são mostradas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada submetidos à pré-tratamentos com frutose em concentração de 5% adicionados ou não de etanol em concentração de 5% e 10% adicionados ou não de isopropanol, em concentração de 5% e 10%.

Na Figura 41 são mostradas fotomicrografias de pós obtidos da polpa de

pequi liofilizada tendo como pré-tratamentos os sistemas constituídos de frutose 10%, adicionados ou não de etanol (5% e 10%) e isopropanol (5 e 10%).

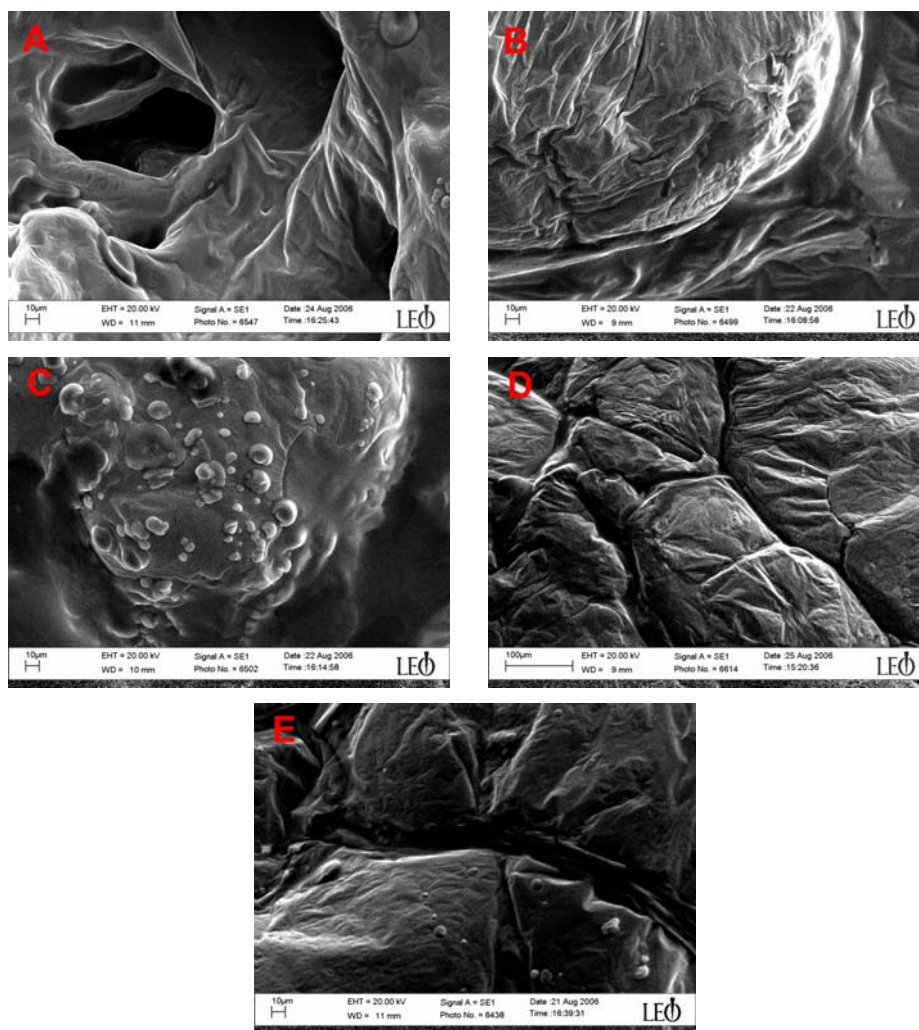


FIGURA 40 Fotomicrografias, em microscópio eletrônico de varredura, dos tratamentos com frutose 5% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

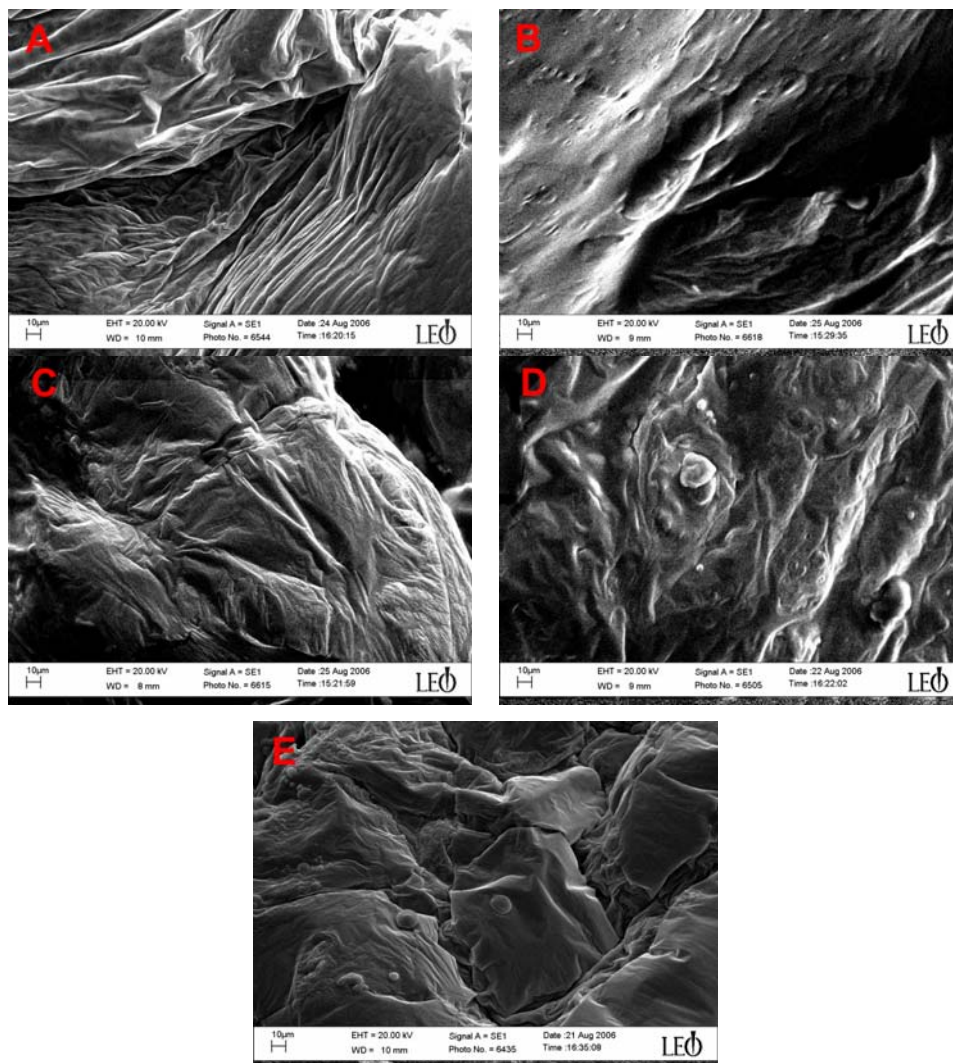


FIGURA 41 Fotomicrografias, em microscópio eletrônico de varredura, dos tratamentos com frutose 10% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

Observa-se nos, tratamentos com frutose, a formação de aglomerados e superfícies rugosas (pequenas depressões). Algumas amostras apresentam estrutura tubular com bordas arredondadas, em que são evidentes as pontes líquidas formadas entre as partículas do pó liofilizado (fenômeno de *Caking*).

As amostras constituídas de frutose, adicionadas ou não de álcool, apresentam aspecto pegajoso, definido como um estado gomoso. O estado gomoso é um estado transitório. Conforme ocorre a remoção da água, aumenta-se a viscosidade do produto e as moléculas perdem a mobilidade. Este estado conduz às modificações nas propriedades de fluxo e a mudanças da retenção de voláteis. Este tipo de comportamento em alimentos em pó dificulta a sua fluidez, bem como a solubilidade desses produtos. Como a frutose é um açúcar altamente higroscópico, ao ser armazenado, o pó liofilizado de pequi adsorve água, resultando na ocorrência deste estado no produto. Isso dificulta a cristalinização, mesmo com a adição de solventes orgânicos, como os álcoois. Supõe-se que as concentrações dos álcoois também não tenham sido suficientemente altas para concentrar a solução e, com isso, diminuir a solubilidade e a viscosidade do meio para aumentar o processo de cristalinização pela supersaturação do sistema.

Na Figura 42 são mostradas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada submetidos a pré-tratamentos sem açúcar, mas adicionados ou não (controle) de etanol (5% e 10%) e isopropanol (5% e 10%).

Observa-se que estes tratamentos forneceram pós tipicamente amorfos. A ausência do estado cristalino em tratamentos acrescidos apenas de álcoois, pode ser justificada pelo fato de que as concentrações destes solventes eram muito baixas para induzir a cristalinização. Seria necessária, também, a presença de aditivos ou impurezas para que ocorra a formação dos cristais. A cristalinização inicia-se por meio da nucleação. Para ocorrer a nucleação e o crescimento do cristal, a barreira de energia deve ser superada pelo núcleo para se tornar estável; isso pode se dar

por meio da nucleação heterogênea, por exemplo.

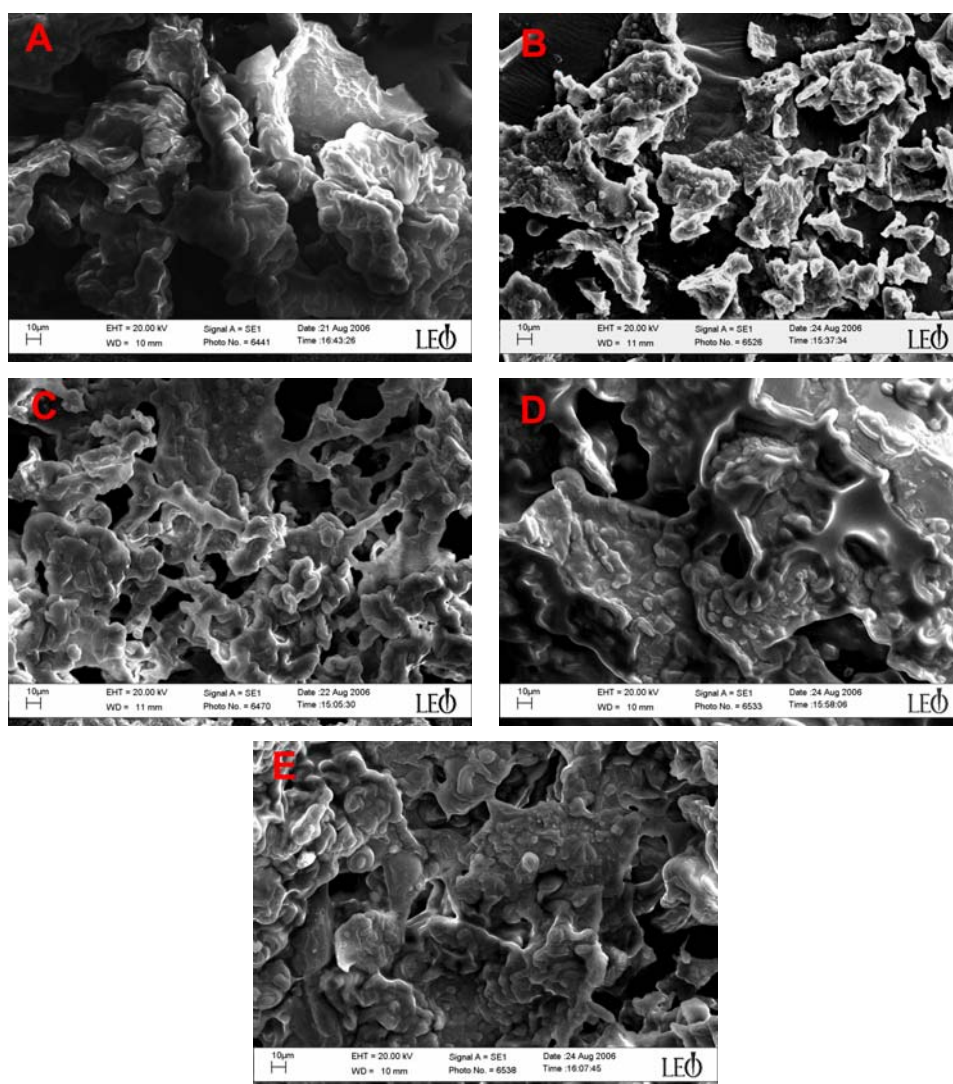


FIGURA 42 Fotomicrografias, em microscópio eletrônico de varredura, dos tratamentos com açúcar 0% dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada, adicionados de: A) 0% de álcool; B) 5% de etanol; C) 10% de etanol; D) 5% de isopropanol e E) 10% isopropanol.

Esse tipo de nucleação pode ocorrer por meio da inclusão de pequenos cristais de açúcares “semeadura”. Tal fato foi evidenciado nas amostras constituídas de sacarose.

4.8 Caracterização texturométrica dos pós de pequi liofilizados

Nas Figuras 43 e 44 são mostradas as superfícies de resposta obtidas por ajuste das medidas experimentais da adesividade dos pós de pequi submetidos a pré-tratamentos com sistemas constituídos de sacarose (Figura 44) e frutose (Figura 41), em função das concentrações de açúcar e de álcool.

Na Tabela 4B são apresentados os parâmetros estatísticos do ajuste. Os fatores considerados no planejamento experimental influenciaram significativamente a adesividade das amostras, a 5% de probabilidade.

A medida da adesividade consiste na compressão do pó sobre uma superfície plana e o parâmetro de interesse é o valor da resistência que a amostra oferece quando a sonda é tracionada (força de tração).

Observa-se, na Figura 44, que a adesividade dos pós de pequi liofilizados em sistemas com sacarose não sofre influência da natureza e da concentração dos álcoois testados, verificada pelas superfícies de resposta na Figura 43A (etanol) e 43B (isopropanol), que estão localizadas praticamente no mesmo plano.

Pela Figura 44 observa-se que o aumento da concentração de frutose aumenta a adesividade dos pós de pequi, sendo o efeito mais pronunciado para tratamentos adicionados de etanol.

As amostras constituídas de frutose apresentam alto grau de amorfismo. Na tentativa destes açúcares passarem para um estado mais estável (cristalino), ocorre a liberação de água que pode ser captada por outros materiais, ocorrendo

a formação de pontes líquidas, tornando o produto pegajoso, o que explica os altos valores de adesividade nessas amostras.

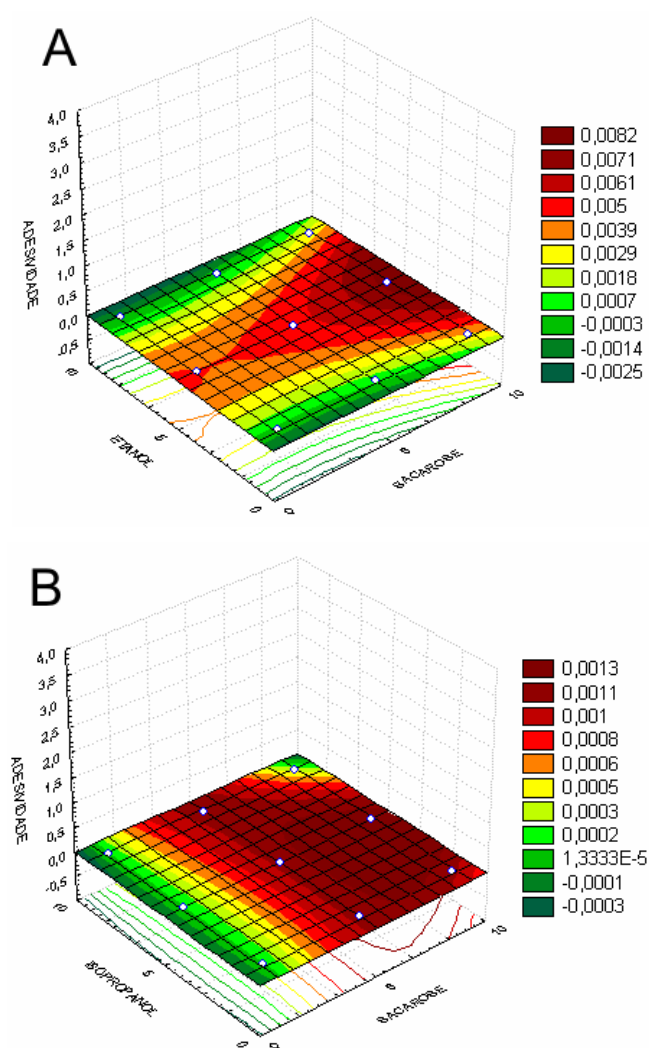


FIGURA 43 Superfícies de resposta da adesividade dos tratamentos constituídos de sacarose e A) etanol; B) isopropanol.

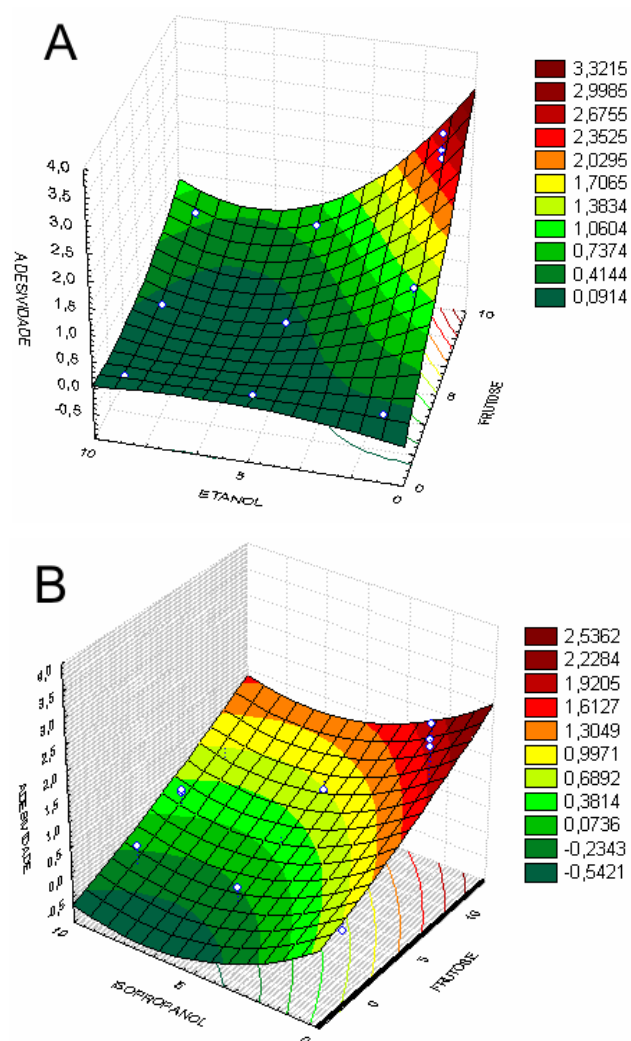


FIGURA 44 Superfícies de resposta da adesividade dos tratamentos constituídos de frutose e A) etanol; B) isopropanol.

As amostras sofrem colapsos durante a liofilização e o fenômeno de *caking* ocorre durante o armazenamento. *Caking* pode ser definido como uma consequência da redução de fluidez de um pó desidratado e sua acentuada tendência a formar agregados de alta rigidez.

Conforme Downton et al. (1982), os pós alimentares procedentes de *caking* são caracterizados pela pegajosidade desses durante a estocagem.

De acordo com Peleg e Manheim (1977), durante o fenômeno de *caking* partículas expostas a certa umidade, se atraem, formando pontes entre si tornando o produto pegajoso e suficientemente rígido para resistir a deformações. A tendência dos pós de frutas para formar aglomerados na estocagem, é atribuída à presença de açúcares na forma amorfa.

Observa-se, ainda, que, nos grupos compostos de sacarose não houve comportamento semelhante ao da frutose. Uma possível explicação seria devido a uma maior estabilidade encontrada nestas formulações, uma vez que a sacarose é menos higroscópica do que a frutose e, por isso, absorve menor quantidade de água, mantendo uma estrutura mais firme do que em maiores atividades de água decorrentes da instabilidade do produto.

5 CONCLUSÕES

- ✓ A miscibilidade dos álcoois auxilia na retenção de carotenóides dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada e a presença do açúcar interfere negativamente neste processo.
- ✓ A interação água, açúcar e álcool afetou a cor dos pós obtidos da polpa de pequi liofilizada. Os tratamentos com sacarose que apresentaram menores valores do parâmetro L (mais escuro) foram aqueles em concentrações de 5% do açúcar, adicionado de 5% de etanol e 10% do açúcar adicionado de 10% de isopropanol. Para os tratamentos constituídos de frutose, os menores valores estavam entre aqueles em concentração de 5% do açúcar sem adição de álcool. Para análise de cor do parâmetro b (intensidade da cor amarela), assim como os açúcares, os álcoois apresentaram comportamentos completamente contrários conforme o tipo adicionado aos extratos da polpa de pequi antes do processo de liofilização. A combinação de etanol e sacarose em concentrações intermediárias teve maior degradação do pigmento de cor amarela, comparada à combinação sacarose e isopropanol e, o tratamento constituído de frutose adicionado de isopropanol apresentou menor intensidade da cor amarela, nessa mesma faixa de concentração, comparado ao tratamento adicionado de etanol.
- ✓ As isotermas apresentaram formas sigmoidais (Tipo II) típicas de polpas de frutas liofilizadas e o modelo de Oswin foi o que apresentou melhor ajuste para as isotermas dos pós;
- ✓ Tratamentos com sacarose adicionados de etanol apresentaram a menor variação da atividade de água, em função do tempo dos pós de pequi liofilizados ao primeiro dia de exposição aos ambientes de umidades

relativas controladas e tratamentos com altas concentrações de frutose, produziram pós de pequi instáveis durante armazenamento.

- ✓ Os tratamentos com formação de estruturas cristalinas foram aqueles constituídos de sacarose. A presença destas estruturas foi mais pronunciada em maiores concentrações do açúcar e, principalmente, na presença de álcoois.
- ✓ Os tratamentos constituídos de frutose, com ou sem adição de álcoois e os tratamentos sem adição de açúcares, com presença ou não de álcoois, apresentaram pós liofilizados tipicamente amorfos.
- ✓ Os maiores valores de adesividade foram encontrados nos tratamentos constituídos de frutose, o que caracteriza a formação de pontes líquidas típicas do estado gomoso.
- ✓ Dentre os tratamentos pesquisados, o sistema constituído de sacarose 5% adicionado de etanol 10% é o indicado para produzir pós liofilizados obtidos da polpa de pequi com maior estabilidade durante o armazenamento. Isso se deve ao fato de apresentar menores variações da atividade de água em diferentes umidades relativas, menor adesividade, estruturas tipicamente cristalina (sem formação de pontes líquidas – caking) e, ainda, por apresentar uma retenção razoável de carotenóides.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.E. New B.E.T. type multilayer sorption isotherms. Part 1: theoretical derivation of the model. **Lebensmittel Wissenschaft and Techonologie**, v.22, n.4, p.188-191, 1989a.
- AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.E. New B.E.T. type multilayer sorption isotherms. Part II: Modeling water sorption in foods. **Lebensmittel Wissenschaft und Techonologie**, v.22, n.4, p.192-195, 1989b.
- AHMED, J.; RAMASWANY, H.S.; KHAN, A.R. Effect of water activity on glass transitions of date pastes. **Journal of Food Engineering**, v.66. p.253-258, 2005.
- ALMEIDA, S.P. et al. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 464p
- ALMEIDA, L.; CAL-VIDAL, J. Fruit sugar crystallisation during freezing to reduce the hygroscopicity of freeze-dried products in powder forms. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 7., 1997. **Proceedings...** 1997. v. I. p. 9-12.
- ALMEIDA, S.P.; SILVA, J.A. **Piqui e buriti: importância alimentar para a população dos cerrados**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1995. 38p.
- AL-MUHTASEB, A.H.; McMINN, W.A.M.; MAGEEE, T.R.A. Water isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.297-307, 2004.
- ASSOCIATION OF OFFICIALS ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 14ed. Washington, 1984.
- AUDU, T.O.K.L.; LONCIN, M.; WEISSER, H. Sorption isotherms of sugars. **Lebnsmitter-Wissenschaft and Technologie**, v.11, p.31-34, 1978.
- BARONI, A.F. **Propriedades mecânicas, termodinâmicas e de estado de tomate submetido à desidratação osmótica e secagem**. 2004. Campinas. 22p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

BARRADAS, M.A.G. Morfologia do fruto e da semente de *Caryocar brasiliensis* (pequi), em várias fases do desenvolvimento. **Revista de Biologia**, São Paulo, v.9, n.14, p.69-95, 1973.

BELL, L.N.; LABUZA, T.P. **Moisture Sorption**: practical aspects of isotherm measurement and use. 2.ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2000. Cap.3, p.33-37.

BHANDARI, B.R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problem associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, v.15, n.2, p.671-684, 1997.

BIZOT, H. Using the 'G.AB.' model to construct sorption isotherms. In: JOWITT, R. et al. **Physical properties of foods**. London: Applied Science, 1983. p.43-54.

BORGES, S.V. **Análise higroscópica e microestrutural de flocos de frutas desidratadas**. 1988. 151p. Dissertação (Mestrado)-Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, MG.

BORGES, S.V.; CAL-VIDAL, J. Kinetics of water vapour sorption by drum-dried banana. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29, p.83-90, 1994.

BOURNE, M.C. Effects of water activity on textural properties of food. In: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. **Water activity**: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, 1987. p.75-99.

BROD, F.P.R.; ALONSO, L.F.T.; PARK, K.J. Secagem de produtos agrícolas. In: SEMANA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA DA UNICAMP - SEMEAGRI, 11., 1999, Campinas. **Anais...** Campinas: Agrológica – Empresa Júnior de Engenharia Agrícola. 1999. 122p.

BRUNAUER, S.; EMMET, T.H.; TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chem. Soc.**, Easton, v.60, n.2, p.309-319, 1938.

BUNN, C.W. **Cristais**: seu papel na natureza e na ciência. 3.ed. Tradução de William Gerson Rolim de Camargo. São Paulo: Nacional/USP. 293p. Tradução de: Crystals: their role in nature and in science, 1972.

CAL-VIDAL, J. **Effects of sucrose on the quality of pineapple juice concentrate during vacuum-puff freeze drying and storage.** 1974. 78p. (Master of Science in Food Science)-University of Hawaii, Hawaii.

CAL-VIDAL, J. **Comportamento higroscópico e poder autoaglomerante (caking) do suco de maracujá (*Passiflora edulis*, f. *flavicarpa*) liofilizado.** 1982. 205p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

CARVALHO, R.F. **Higroscopicidade e Auto-aglomeração (Caking) de Pós Liofilizados de Goiaba (*Psidium Guajava L.*) contendo agentes anti-caking.** 1983. 155p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, MG.

CHEFTEL, J.C.; CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos.** Zaragoza: Acribia, 1992. 333p.

COLLARES, F. P. et al. A transição vítrea em produtos alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**. Preprint Serie, n.89, 2002. Revisão.

COMISSÃO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. Programa Nacional de Apoio aos Produtos Nativos do Cerrado e dá outras providências. PROJETO DE LEI No 1.847, 2003. Deputado Rubens Otoni.

CORREA, H. A.; VEGA, R. E. Analysis of several methods to determine the activity of water in solutions of strong electrolytes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.67, p.839-845, 1989.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para medida da atividade de água.** 2000. 146p. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DHINGRA, O.D.; SINCLAIR, J.B. **Basic plant pathology methods.** 2.ed. Boca Raton: CRC, 1995. 434p.

DOWNTON, G.E.; FLORES-LUNA, I.L.; KING, I.C. **Ind. Eng. Chem. 30 fundam.**, v.21,p.447-451, 1982.

ESTEBAN, M. A.; MARCOS, A Determinacion de la actividad del agua en el control de calidad de alimentos de humedad intermedia y alta. **Alimentaria**, n. 203, p. 27-31, 1989.

FADINI, A. L.; SILVA, P. M. P. da; JAARDIM, D. C. P.; VISSOTO, F. Z.; QUEIROZ, M. B.; BATISTA, G. Isotermas de Sorção de Umidade e Estudo de Estabilidade de Macadâmias Drageadas, **Brazil Journal Food Technology**, v.9, n.2, p. 83-88, abr./jun., 2006.

FENEMA, O.R. (Ed.). **Principles of food science**. Food Chemistry: M. Dekker, 1976. Parte 1.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. Zaragoza, Espana: Editorial Acribia, 2001.

FERREIRA, F. R.; BIANCO, S.; DURIGAN, J. F.; BELINGIERE, P. A. **Caracterização física e química de frutos de pequi**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1987. Campinas, SP. *Anais...* Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988. p. 643-646.

FERREIRA, F.R. et al. Caracterização física e química de frutos de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1987, Campinas, SP. *Anais...* Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988. p.643-646.

FLINK, J.; GEJL-HANSEN, F. Retention of organic volatiles in freeze-dried carbohydrate solutions: microscopic observations. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 20, n. 3, p.691-694, May/June 1972.

FLOOD, A. E.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T. Mutarotation of D-Fructose in aqueous ethanol solutions and its influence on crystallization. **Carbohydrate Research**, v. 288, p. 45-56, 1996.

FOUST, A.S. et al. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670p.

FRANCO, M.R.B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, 2002.

FRASER, P.D.; BRAMLEY, P.M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. **Progress in Lipid Research**, v.43, p.228-265, 2004

GAL, S. The need for, and practical applications of, sorption data. In: JOWITT, R. et al. **Physical properties of foods**. London: Applied Science, 1983. p.13-25.

GARSIDE, J. General principles of crystallization. **Food structure and behaviour**. Academic, 1987. p.35-65.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3.ed. México:

GEJL-HANSEN, F.; FLINK, J.M. Application of microscopic techniques to the description of structure of dehydrated foods systems. **Journal of Food Science**, Chicago, v.41,v3, p.483-489, Maio/June 1976.

GENIN, N.; RENE, F. Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaires. **Journal of Foods Engineering**, v. 26, p. 391-408, 1995.

GODOY, H.T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition of Brazilian nectarine (*Prunus persica*). **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v.57, n.1, p.73-79, 1998. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/>>. Acesso em: 17 jul. 2006.

GOFF, H.D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. **Food Research International**, v.25, p.317-325, 1992.

GOIS, V.A.; CAL-VIDAL, J. Water sorption characteristics of freeze dried papaya in powdered and granular forms. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v.19, p.7-11, 1986.

GOMES, M. Pequeno versátil. **Jornal O popular**, Goiânia, Magazine, 4 de Dez. 2005. p.4-5.

GOUVEIA, J. P. G. de; NASCIMENTO, J. do; ALMEIDA, F. de A. C.; SILVA, M. M. da; FARIAS, E. da; SILVA, F.L.H. da. **Revista Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.24, n.3, p.799-806, set./dez. 2004.

HALSEY, G. Physical adsorption on uniform surfaces. **The Journal of Chem., Physics**, v.16, n.10, p.931-937, 1948.

HARPER, J.C.; TAPPEL, A.L. "Advances in food research. In: MRAK, E.M.; STEWART, G.F. (Ed.). **Springer Berlin**. New York: Academic, 1957. n.10, v.48, p.209-220.

HARTEL, R.W. Controlling sugar crystallization in food products. **Food Technology**, v.47, n.11, p.99-107, 1993.

IGLESIAS, H.A.; CHIRFRE, J. An alternative to the Guggenheim, Anderson and De Boer model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. **Food Research International**, v.28, n.3, p.317-321, 1995.

IGLESIAS, H.A.; CHIFRE, J.; BOQUET, R. Prediction of water sorption isotherms of food models from knowledge of components sorption behavior. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 450-452, 457, 1980.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. 2.ed. San Diego: Academic, 1996. 253p.

IUPAQ - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, New York, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

JANCIC, S.J.; GROOTSCHOLTEN, P.A.M. Nucleation: mechanisms and sources of nuclei in industrial crystallizers. In: _____. **Industrial crystallization**. Delft: Delft University, 1984. Cap. 2, p.15-37.

JAYA, S.; DAS, H. Effect of maltodextrin, glycerol monoesterato and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powde properties. **Journal of Food Engineering**, v.63, p.125-134, 2003.

JOHNSTON, M.R.; LIN, R.C.F.D.A. views on the importance of AW in good manufacturing practice. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L.R. **Water activity: theory and applications to food**. New York: M. Dekker 1987. p.287-294.

JORNAL SUPLEMENTO AGRÍCOLA. **O Estado de São Paulo**, 17 de jan. 1971.

- KABIRI-BADR, M.; ZAFARANI-MOATTAR, M. T. Volumetric and isopiestic studies of (H₂O + K₂HPO₄ + KH₂PO₄) a 25 ° C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.40, n.2, p.412-414, 1995.
- KING, C.J. Spray drying of food liquids and volatiles retention. In: BRUIN. (Ed.). **Preconcentration and drying of food materials**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p.147–162.
- KAREL, M. Stability of low and intermediate moisture foods. **Freeze drying and advanced food technology**, Goldblith, p.643-674, 1975.
- KARMAS, E. Techniques for measurement of moisture content of foods. **Food Technology**, v.34, n.4, p.52-59, 1980.
- KATZ, E.E.; LABUZA, T.P. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. **Journal of Food Science**, v.46, n.1, p.403-409, 1981
- KIM, Y.P. et al. Determination of water activity in ammonium sulfate and sulfuric acid mixtures using levitated single particles. **Aerosol Science and Technology**, v.20, n.3, p.275-284, 1994.
- KIMURA, I.A. **Contribuição ao estudo da atividade de água e isothermas de adsorção de umidade em alimentos**. São Paulo, 1992. 106p. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- KROKIDA, M.K.; PHILIPPOPOULOS, C. Volatility of apples during air and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, v.73, p.135–141, 2006.
- LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, n.3, p.15-24, 1968.
- LABUZA, T.P. Standard procedure for isotherm determination. **Cereal Foods World**, v.28, n.4, p.258, 1983.
- LABUZA, T.P. Moisture Sorption: practical aspects of isotherm measurement and use. Minneapolis, **American Association of Cereal Chemists**, 1984.
- LABUZA, T.P; TANNENBAUM, S.R.; KAREL, M. Water content and

stability of low-moisture & intermediate – moisture foods. **Food Technology**, v.24, p.543-550, 1970.

LANG, K.W.; STEINBERG, M.P. Lineatization of the water sorption isotherms for homogeneous ingredients over A_w 0,30-0,95. **Journal of Food Science**, v.46, p.1450-1452, 1981.

LEVINE, H.; SLADE, L. Principles of cryostabilization technology from structure/property relationships of carbohydrate/ water systems: a review. **Cryo-Letters**, v.9, n.21–63, 1989.

LEMPKA, A.; PROMISKI, W. Änderungen des Vitamingehaltes in lyophilisiertem Obst und Gemüse. **Food Nahrung**, v.11, n.3, p.267-276, 1967.

LOISEI, C. Contribution a l'étude des propriétés rhéologiques de quelques poudres alimentaires: influence des contributions hygrométriques. 1988. 250f. Thèse (Douteur em Sciences et Technologie des Poudructions Végétales et Alimentaires) - Université de Nantes, Nantes, France.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Moisture transfer properties of dry and semi moist foods. **Journal of Food Science**, v.50, p.397-400, 1985.

LUYET, B., On the mechanism of growth of ice crystals in aqueous solutions and on the effect of rapid cooling in hindering crystallization, *In **Recent Research in Freezing and Drying***, (A. S. Parkes and Aubrey U. Smith, editors), Oxford, Blackwell, 1960.

MACCABE, W. Cristalización. In: PERRY, J. (Coord.). **Manual del ingeniero químico**. 3.ed. Tradução de Santiago Alonso. México: Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1966. Tomo II, p.1639-1674. Tradução de: Chemical Engineer's Handbook.

MAKOWER, B.; DYE, W.B. Equilibrium moisture content and crystallization of amorphous sucrose and glucose. **Journal Agri. Food Chem.**, v. 4, n.4, p.72–77, 1956.

MAIA, M.C.A. **Influência da adição de pectina, gelatina e ácido cítrico na higroscopicidade dos pós liofilizados de sucos cítricos**. 1988. 178p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MARQUES, M.C.S. et al. Estudo biológico dos extratos etanólicos e metanólicos de pequi. In: Congresso brasileiro de fitopatologia. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE FITOPATOLOGIA, 11., 2001, São Pedro. **Fitopatologia Brasileira**, v. 26. p. 332-332, 2001.

MARON & PRUTON. **Fisicoquímica**. Editorial Limusa, México, 1970.

MARTINI, F. C. C. **Comparação entre a disponibilidade de ferro na presença de vitamina A e beta-caroteno em alimentos e medicamentos**. 113p. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos - Universidade Estadual de São Paulo, 2002.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and caking of food powders. **Food Chemistry**, v.82, p.61-71, 2003.

MEAD, R.E. Combination process dries crystallisable materials. **Food Technology**, Chicago, v.27, n.12, p.22-26, 1973.

NOEL, T. R.; RING, S. G.; WHITTAM, M.A. Glass transition in low-moisture foods. **Trends Food Science Technology**, p. 62-67, 1990.

NOGUEIRA, J.N. et al. Efeito do armazenamento nos teores de ácido ascórbico e beta-caroteno em goiaba (*Psidium guajava* L) liofilizada. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Guatemala, v.28, n.4, p.363-377, 1978.

OKOS, M.R. **Physical and chemical properties of foods**. USA: American Society of Agricultural Engineers, 1986. 407p.

OSWIN, C.R. The kinetics of parcking life. III. The isotherm. **Journal of Chemical Industry**, v. 65, p.419-423, 1946.

PELEG, M.; MANNHEIM, C.H. **Food Process**, Pmserv, v.1, p.3-11, 1977.

PEREIRA, A. **Avaliação microestrutural de pós de suco de maracujá obtidos por spray drying**. 2000. 66p. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Lavras, MG.

PFANDER, H. **Key to Carotenoids**. 2nd ed. Basel: Birkhäuser Verlag, 1987.

PRADO, Mônica E.T. et al . Dates sorption isotherms: experimental determination and mathematics models evaluation. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 19, n. 1, 1999.

PRIOR, B.A Measurement of water activity in foods: a review. **Journal of Food Protection**, v.42, n.8, p.668-674, 1979.

PRIOR, B.A.; CASALEGGIO, C.; VAN VUUREN, H.J.J. Psychometric determination of water activity in the high Aw range. **Journal of Food Protection**, v.40, n.8, p.537-539, 1977.

QUAST, D.G. **Transformações em alimentos em função da atividade de água**. In: SEMINÁRIO SOBRE ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS, 1., 1987, Campinas. **Resumos...** Campinas: ITAL, 1987.

RAMOS, D.M.R. **Avaliação das perdas de carotenóides e valor de vitamina A durante a desidratação e liofilização industrial de cenoura e espinafre**. 1991.106p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

REY, L. R. Fundamental aspects of lyophilization. In: Aspects Théoretiques et Industriels de la lyophilisation, L. Rey ed. P. 23, Herman, Paris, 1964.

RIGANAKOS, K.A.; DEMERTZIS, P.G.; KONTOMINAS, M.G. Water sorption by wheat and soy flour: comparison of three methods. **Journal Cereal Science**, v.20, p.101-106, 1994.

R Development Core Team (2006). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

RIBEIRO, R.F. **Pequi**: o rei do cerrado. Belo Horizonte: Rede Cerrado, 2000. 62p

ROCKLAND, L.B. Saturated sal solutions for static control of relative humidity between 5 and 40°C. **Analytical chemistry**, v. 32, n. 100, p. 1.375-1.376, 1960.

RODRIGUES, L.J. **O Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb): ciclo vital e agregação de valor pelo processamento mínimo**. 2005. 150p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)–Universidade Federal de Lavras, Lavras.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Nature and distribution of carotenoids in foods. In: CHATALAMBOUS, F. (Ed.). **Shelf life of foods and beverages: chemical, biological, physical and nutritional aspects**. Amsterdam: Elsevier Science, 1993. p.547-589.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis**. HarvestPlus Technical Monography Series 2, International Food Policy Research Institute (IFPRI), Washington, DC, 2004, 58p.

ROOS, Y.; KAREL, M.; KOKINI, J. Glass transition in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. **Food Technology**, p.95-107, 1996.

ROOS, S.Y.H.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, v.56, n.1, p.38-43, 1991.

ROSENBERG, J.L. **Química geral**. 6.ed. Tradução de Viktoria Klara Lakatos Osório; Ana Maria da Costa Ferreira; Miuaco Kawashita Kuya. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982. Tradução de: Schaum's outline of theory and problems of college chemistry.

RÜEGG, M.; BLANC, B. The fat globule size distribution in human milk. **Biochem. Biophys. Acta**, v.66, p.7-14, 1981.

S, Y. H. e KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal Food Science**, 56, 38-43 p., 1991.

SAITO, Z. Particle structure in spray-dried whole milk and instant skim milk powder as related to lactose crystallization. **Food Microstructure**, Chicago, v.4, p.333-340, 1985.

SALTMARCH, J. e LABUZA, T. P. Influence of relative humidity on the physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powders. **Journal of Food Science**, Chicago, 45 (5):1231-6, 1242, Set/Out. 1980.

SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P. **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 556p.

SANTOS, S.C.S. **Grau de caking de pós de abacate (*Persea americana, MILL*) obtidos por spray drying.** 1983. Dissertação (Mestrado)-Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras. 1983.

SARAVACOS, G.D. Effect of the drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato. **Journal of Food Science**, Chicago, v.32, n.1, p.81-84, Jan./Feb. 1967.

SARAVACOS, G.D.; MAROULIS, Z. **Transport properties of foods.** New York: M. Dekker, 2001.

SARAVACOS; G. D; STINCHFIELD, R. M. Effect of temperature and pressure on the sorption of water vapour by freeze-dried food materials. **Journal Food Science**; v. 30, p.779, 1965.

SARAVACOS, G.D.; TSIOURVAS, D.A.; TSAMI, E. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. **Journal of Food Science**, v.51, p.381-383, 1986.

SALWIN, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. **Food Technology, Chicago**, v.17, n.9, p.1114-21, 1963.

SCOTT, V.N.; BERNARD, D.T. Influence of temperature on the measurement of water activity of food and salt systems. **Journal of Food Science**, v.48, p.552-554, 1983.

SCOVILLE, E.; PELEG, M. Evaluation of the effects of liquid bridges on the bulk properties of model powders. **Journal of Food Science**, v.46, p.174-177, 1981.

SCHIFFMANN, R..F. Microwave and dielectric drying. In: MUJUMDAR, A.S. (Ed.). **Handbook of industrial drying**, New York: M. Dekker, 1995. v.1, p.345-372.

SCHUBERT, H. Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulates food systems. **Journal of Food Engineering**, Englad, v.6, p.1-32, 1987.

SHIMIZU, M.K. et al. Avaliação do efeito de diferentes concentrações de álcool na destanização e amadurecimento de caqui. **Agronomia**, v.36, n.1/2, p.11-16, 2002.

SING, R.K. et al. α -lactose monohydrate from ultrafiltered whey permeate in one step crystallization using ethanol-water mixtures. **Journal of Food Science**, v.6, n.3, p.777-781, 1991.

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

SLOAN, A.E.; LABUZA, T.P. Humectant water sorption isotherms. **Food Product Development**, Chicago, v.9, n.10, p.68, 1975.

SPIESS, W.E.L.; WOLF, W.R. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. **Water activity: theory and applications to food**. New York: M. Dekker, 1987. p.215-233.

STATISTICA. Statistica 7.0, EUA Software. StaSoft, Tucksá, 2005.

STATISTICA. **Statistic analysis**. Versão 5.0. [S.l.], 1995.

TEIXEIRA NETO, R. O. Isotermas de sorção de umidade: técnicas de obtenção e aplicações. In: JARDIM, D. C. P.; GERMER, S. P. M. Atividade de água em alimentos. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1997. Cap. 6.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L.B.; STEWART, G.F. **Water activity: influences on food quality**. London: Academic, 1981. p. 1-61

VEGA-MERCADO, H.; GÓNGORA-NIETO, M.M.; BARBOSA-CANOVAS, G.V. Advances in dehydration of foods. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.271-289, 2001.

VILAS BOAS, E.V. de. Frutas minimamente processadas: pequi.. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE PROCESSAMENTO MÍNIMO DE FRUTAS E HORTALIÇAS, 3., 2004, Viçosa. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2004. p.122-127.

VILELA, G.F. **Variações em populações naturais de *Caryocar brasiliense* Camb. (Caryocaraceae):** fenólicas, genéticas e de valores nutricionais de frutos.

1998. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

VITALI, A. A. Importância da atividade de água em alimentos. In: SEMINÁRIO SOBRE ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS, 1., 1987, Campinas. **Resumos...** Campinas: ITAL, 1987.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, n.1, 1991.

WHITE, G.W.; CAKEBREAD, S.H. The glassy state in certain sugar containing food products. **Journal of Food Technology**, v.1, n.6, p.73-82, 1966.

WURSCH, P. et al. Crystalization of lactose under elevated storage temperature in spray-dried milk powder. **Milchwissenschaft**, Munchen, v.39, n.1, p.579-82, Oct. 1984.

YANG, C.S.T.; ATALLAH, W.A. Effect of four drying methods on the quality of intermediate moisture lowbush blueberries. **Journal Food Science**, v.50, p.1233-1237, 1985.

ANEXOS

ANEXO A		Páginas
FIGURA 1A	Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados, com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com sacarose 5% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11.....	145
FIGURA 2A	Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Sacarose 10% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11.....	148
FIGURA 3A	Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Frutose 5% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11.....	151
FIGURA 4A	Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Frutose 10% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11.....	154
FIGURA 5A	Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Açúcar 0% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).....	157

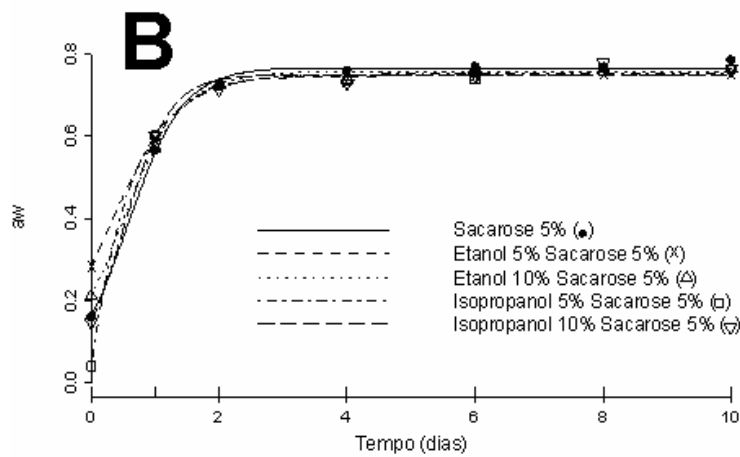
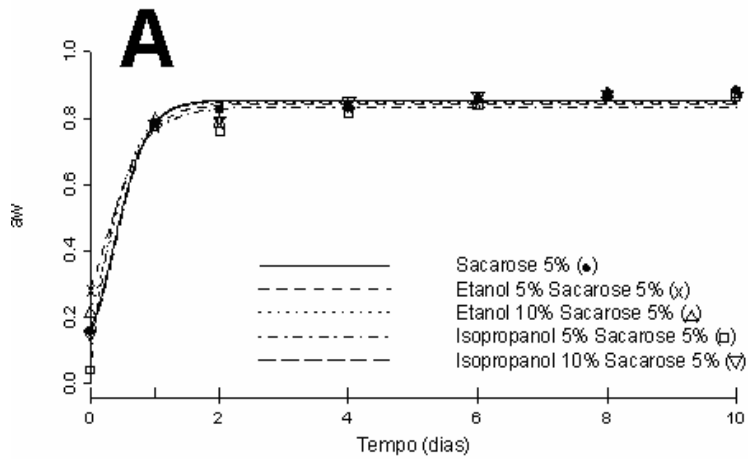


FIGURA 1A Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Sacarose 5% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 1A Cont.

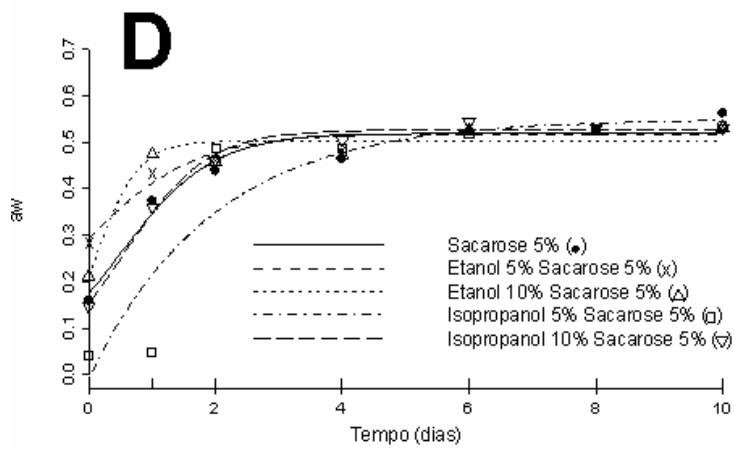
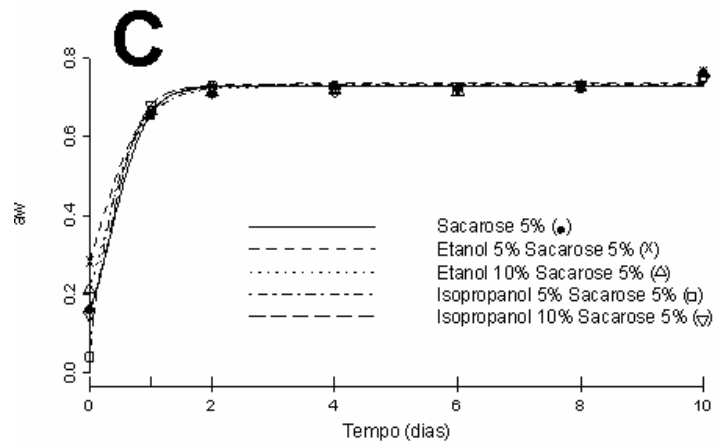
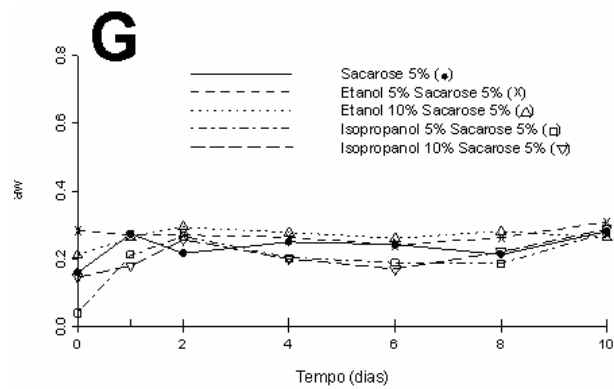
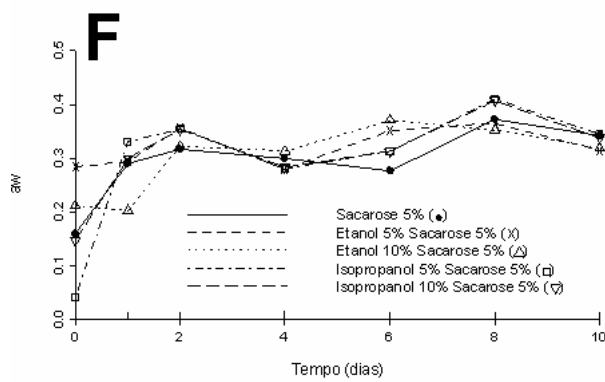
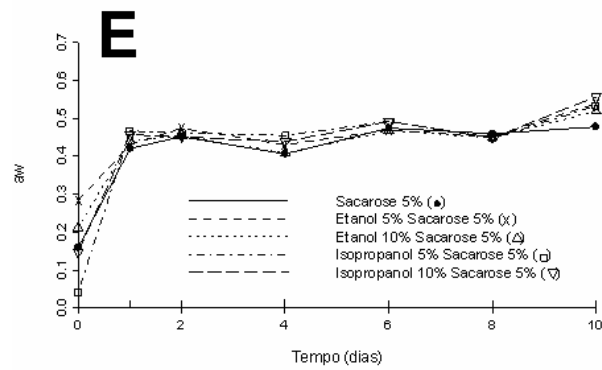


FIGURA 1A Cont.



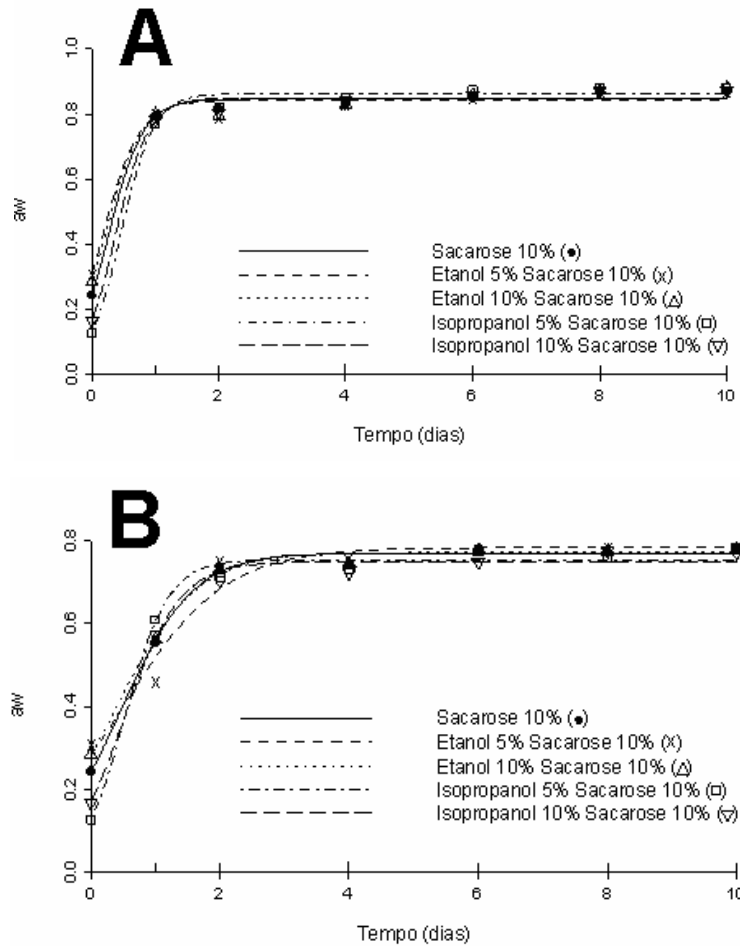


FIGURA 2A Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Sacarose 10% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 2A Cont.

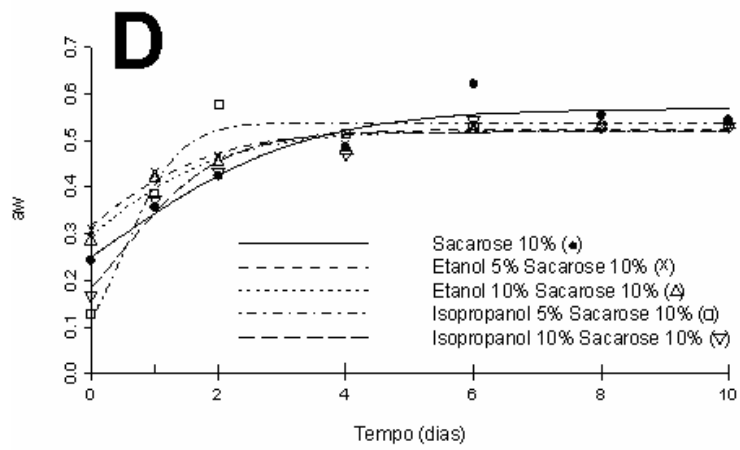
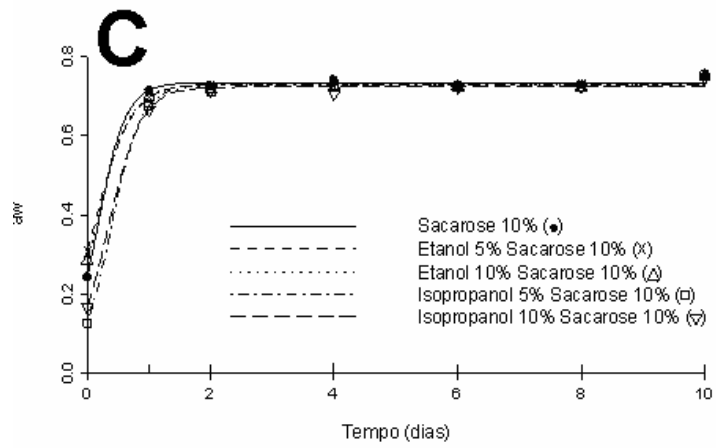
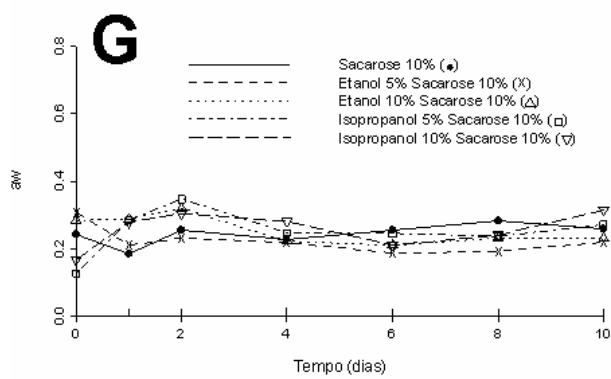
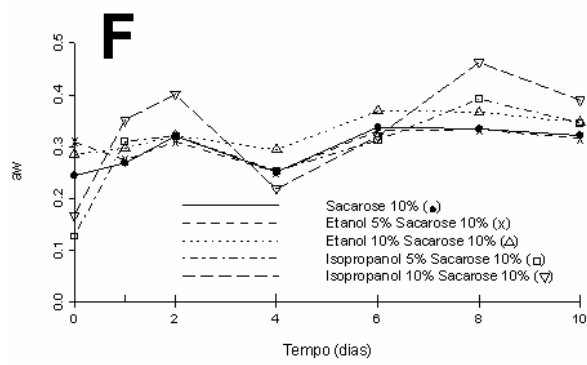
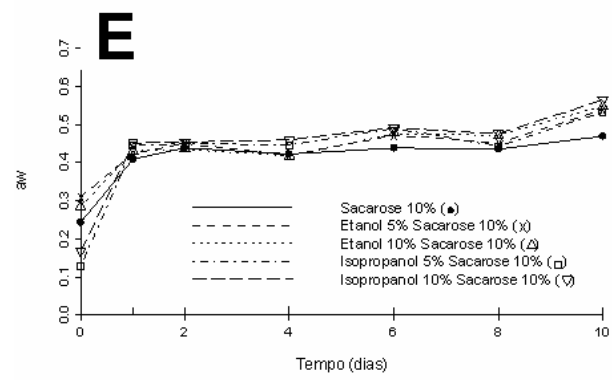


FIGURA 2A Cont.



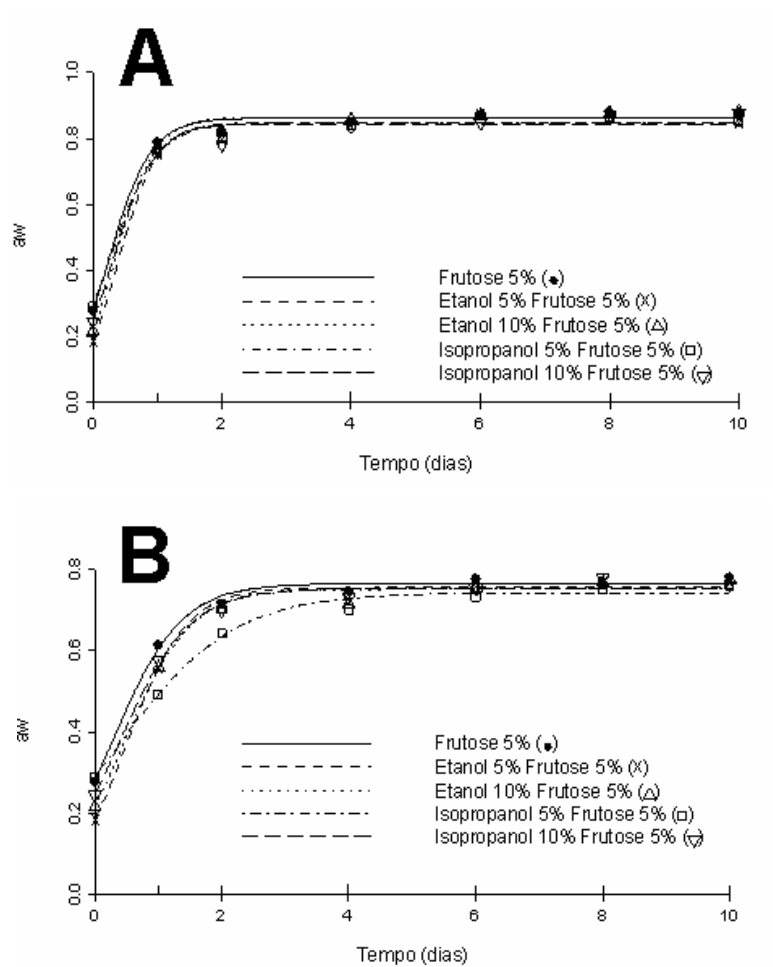


FIGURA 3A Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Frutose 5% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 3A Cont.

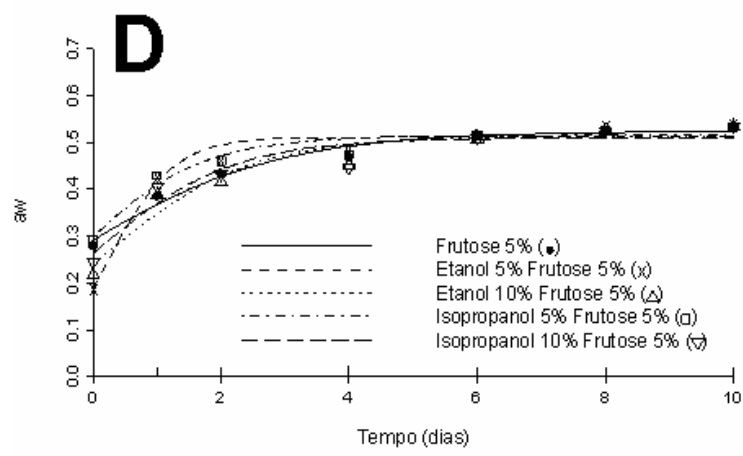
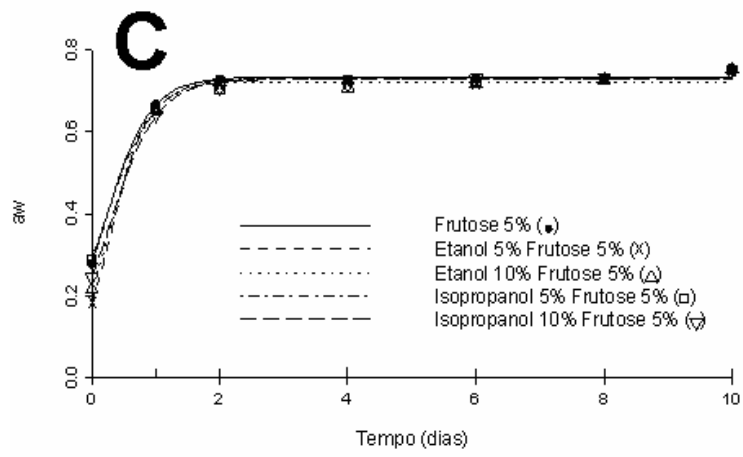
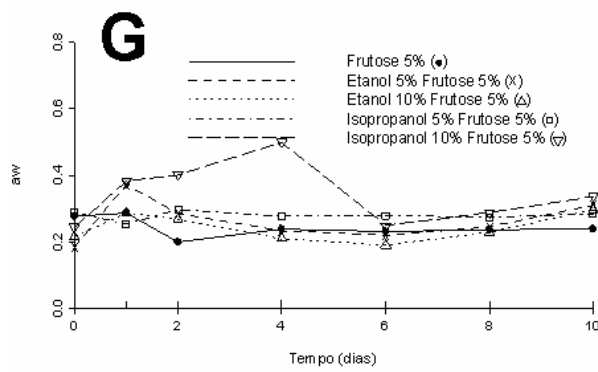
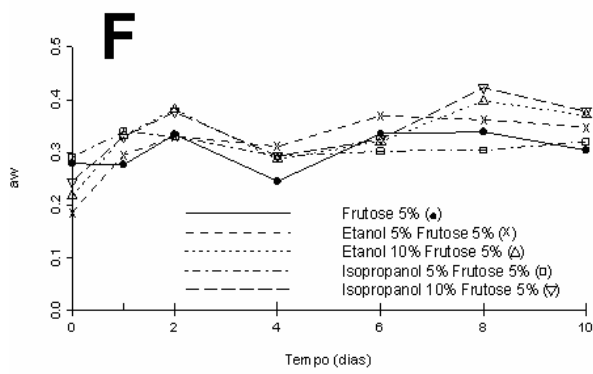
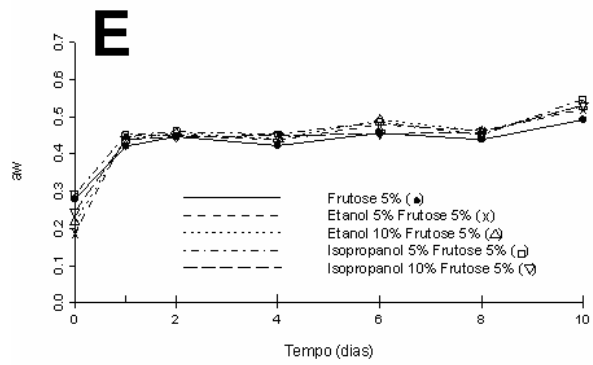


FIGURA 3A Cont.



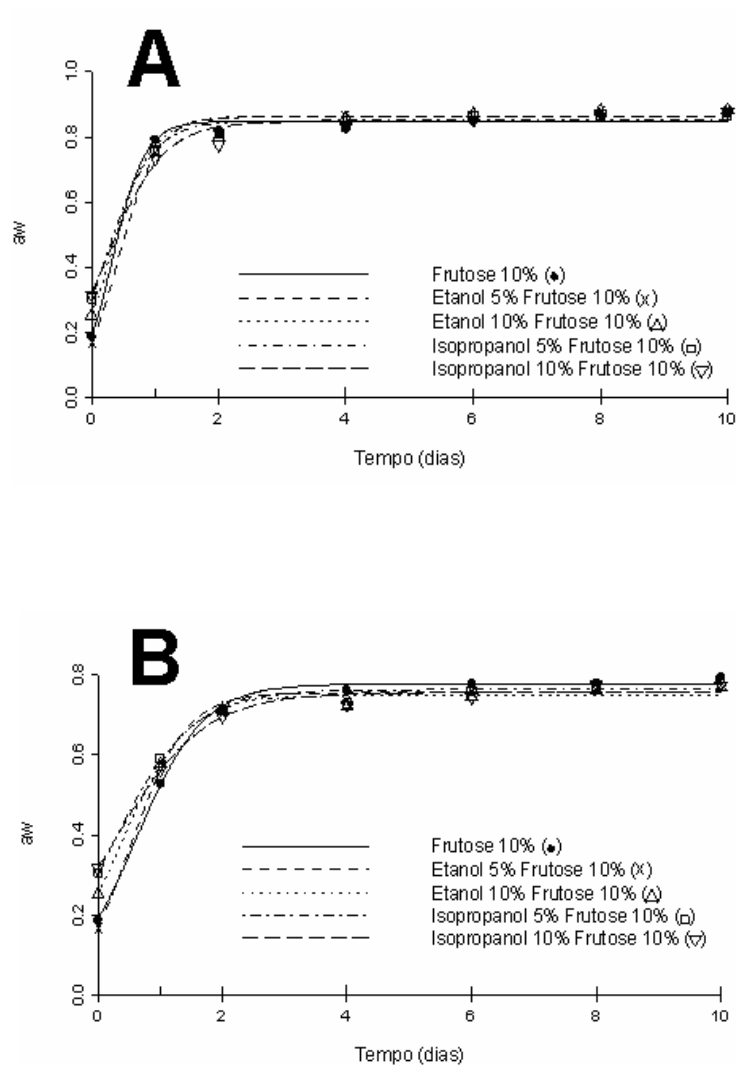


FIGURA 4A Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Frutose 10% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 4A Cont.

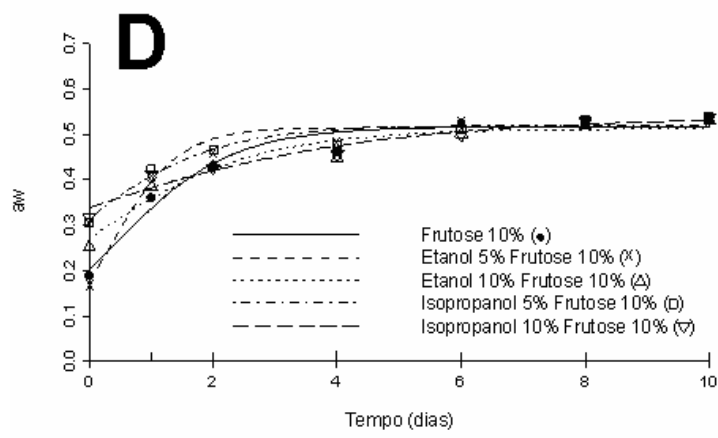
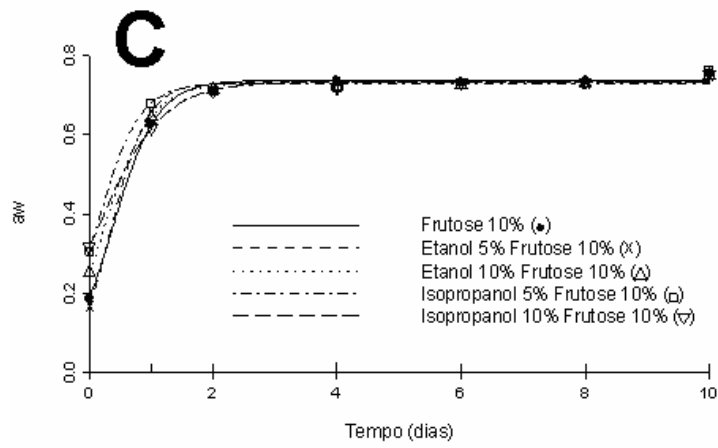
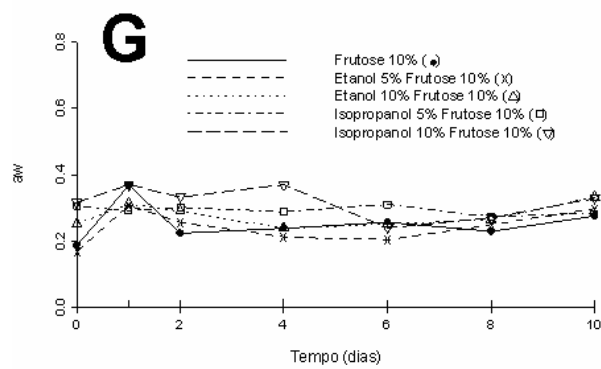
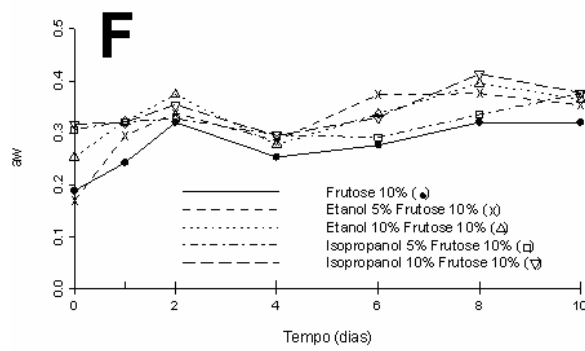
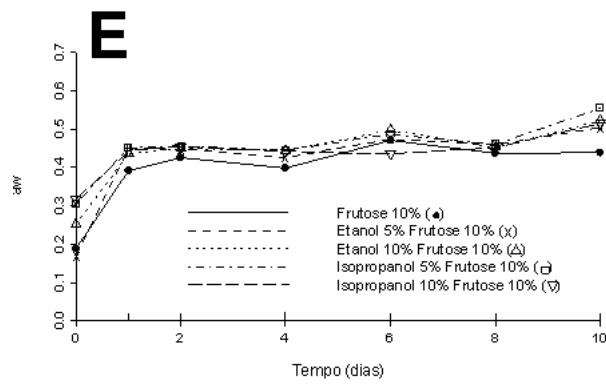


FIGURA 4A Cont.



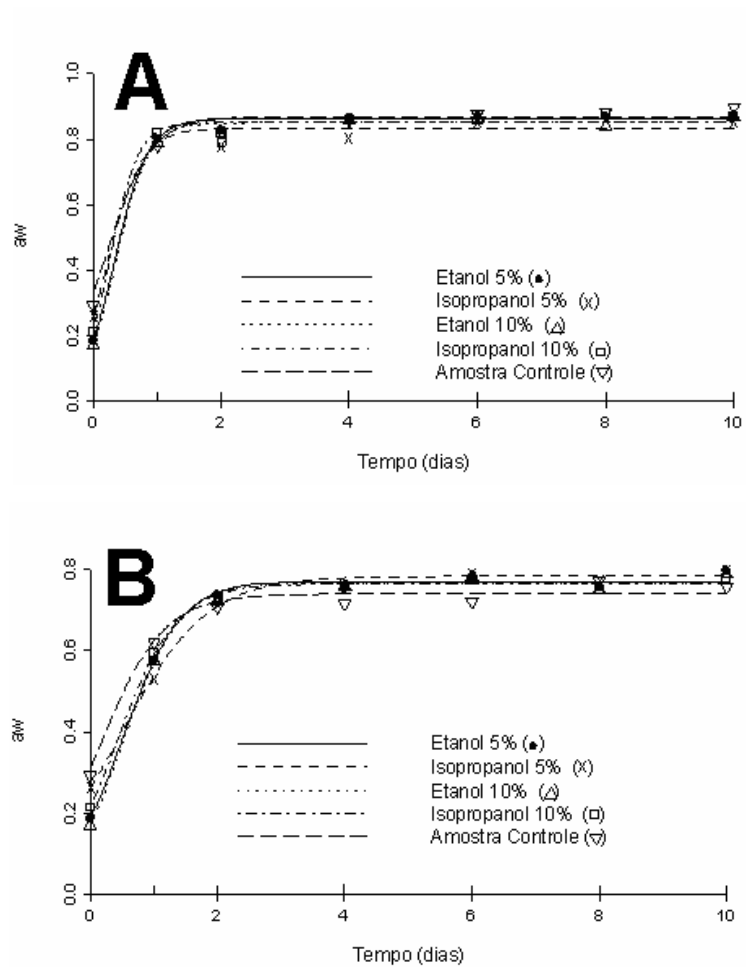


FIGURA 5A Curvas do comportamento higroscópico dos pós de pequi liofilizados com ajuste realizado pelo modelo da Logística para os tratamentos com Açúcar 0% adicionados de álcoois a 25°C em ambientes de atividades de água: A) 0,90; B) 0,84; C) 0,75; D) 0,53; E) 0,33; F) 0,22 e G) 0,11 (...continua...).

FIGURA 5A Cont.

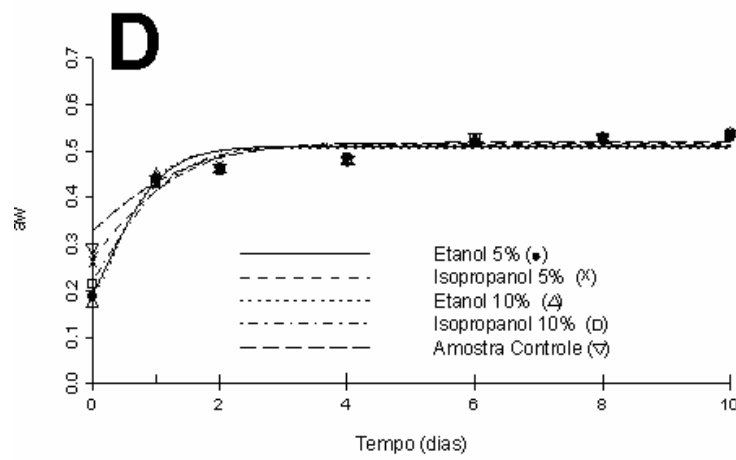
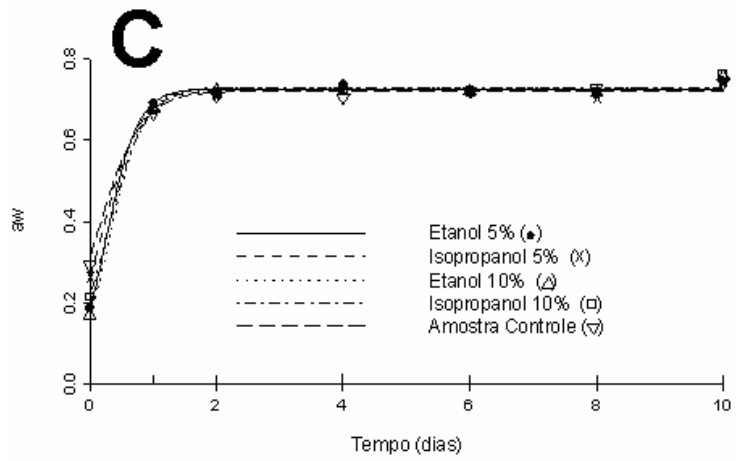
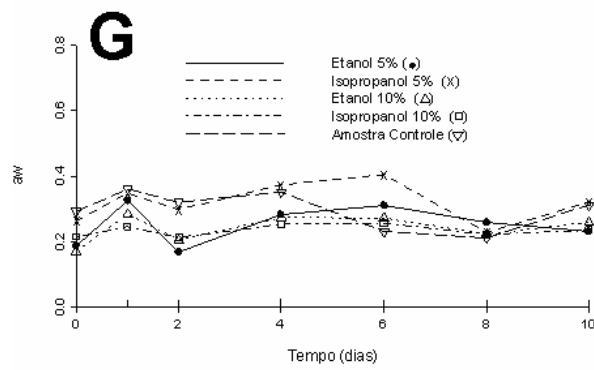
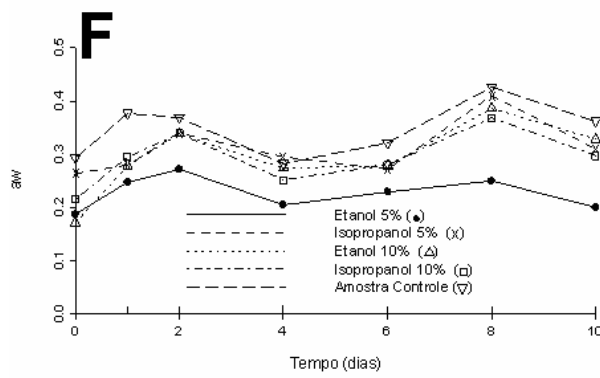
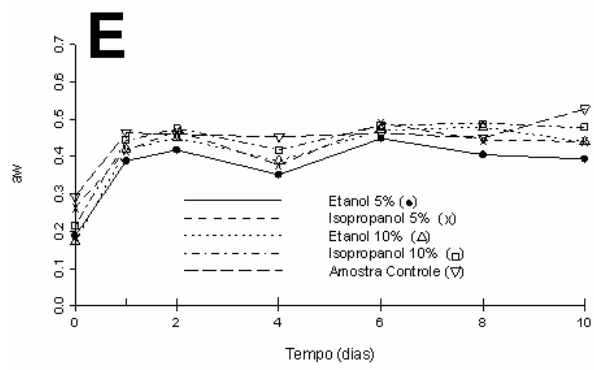


FIGURA 5A Cont.



ANEXO

ANEXO B		Páginas
TABELA 1B	Resumo da análise de regressão para teor de carotenóides totais dos pós de pequi liofilizados.....	161
TABELA 2B	Resumo da análise de regressão para o parâmetro L da análise de cor dos pós de pequi liofilizados.....	162
TABELA 3B	Resumo da análise de regressão para o parâmetro b da análise de cor dos pós de pequi liofilizados.....	163
TABELA 4B	Resumo da análise de regressão para Adesividade dos pós de pequi liofilizados.....	164
TABELA 5B	Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 90,26% elaborado com solução saturada de Cloreto de Bário.....	165
TABELA 6B	Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 84,32% elaborado com solução saturada de Cloreto de Potássio.....	166
TABELA 7B	Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 75,32% elaborado com solução saturada de Cloreto de Sódio.....	167
TABELA 8B	Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 53% elaborado com solução saturada de Nitrato de Magnésio.....	168

TABELA 1B Resumo da análise de regressão para teor de carotenóides totais dos pós de pequi liofilizados.

Fonte de Variação	Estimativa	Erro Padrão	Valor t	Valor p
Intercepto	17,1852	1,4462	11,8834	0,0000*
Frutose	-2,6340	0,5010	-5,2580	0,0000*
Frutose ²	0,2007	0,0456	4,4033	0,0002*
Etanol	-0,1074	0,5010	-0,2144	0,8323
Etanol ²	0,1051	0,0456	2,3051	0,0315
Frutose*Etanol	-0,0940	0,0322	-2,9173	0,0082
Intercepto	18,3690	1,0958	16,7633	0,0000*
Sacarose	-2,4905	0,3796	-6,5610	0,0000*
Sacarose ²	0,1381	0,0345	3,9999	0,0006
Etanol	-1,0848	0,3796	-2,8579	0,0094
Etanol ²	0,1939	0,0345	5,6160	0,0000*
Sacarose*Etanol	-0,0499	0,0244	-2,0454	0,0536
Intercepto	20,9463	1,3056	16,0430	0,0000*
Frutose	-4,1271	0,4523	-9,1251	0,0000*
Frutose ²	0,3031	0,0411	7,3660	0,0000*
Isopropanol	0,7479	0,4523	1,6537	0,1131
Isopropanol ²	0,0157	0,0411	0,3816	0,7066
Frutose*Isopropanol	-0,1254	0,0291	-4,3106	0,0003*
Intercepto	20,5117	1,3847	14,8128	0,0000*
Sacarose	-3,1642	0,4797	-6,5963	0,0000*
Sacarose ²	0,1676	0,0436	3,8396	0,0010
Isopropanol	1,8951	0,4797	3,9507	0,0007
Isopropanol ²	-0,1115	0,0436	-2,5558	0,0184
Sacarose*Isopropanol	-0,0813	0,0309	-2,6342	0,0155

TABELA 2B Resumo da análise de regressão para o parâmetro L da análise de cor dos pós de pequi liofilizados.

Fonte de Variação	Estimativa	Erro Padrão	Valor t	Valor p
Intercepto	47,9717	7,1840	6,6776	0,0000
Frutose	-3,5061	2,4886	-1,4089	0,1735
Frutose ²	0,3252	0,2264	1,4364	0,1656
Etanol	-1,8962	2,4886	-0,7620	0,4546
Etanol ²	0,5002	0,2264	2,2094	0,0384
Frutose*Etanol	-0,1671	0,1601	-1,0440	0,3083
Intercepto	59,1106	3,9414	14,9973	0,0000
Sacarose	-4,2517	1,3653	-3,1140	0,0053
Sacarose ²	0,4100	0,1242	3,3009	0,0034
Etanol	-2,4462	1,3653	-1,7916	0,0876
Etanol ²	0,2989	0,1242	2,4062	0,0254
Sacarose*Etanol	0,0197	0,0878	0,2239	0,8250
Intercepto	51,6277	6,0544	8,5272	0,0000
Frutose	-7,4086	2,0973	-3,5324	0,0020
Frutose ²	0,7058	0,1908	3,6990	0,0013
Isopropanol	1,0277	2,0973	0,4900	0,6292
Isopropanol ²	-0,1394	0,1908	-0,7305	0,4732
Frutose*Isopropanol	0,1456	0,1349	1,0790	0,2928
Intercepto	60,0416	5,5358	10,8461	0,0000
Sacarose	-0,2614	1,9177	-0,1363	0,8929
Sacarose ²	-0,0912	0,1745	-0,5227	0,6067
Isopropanol	-2,0945	1,9177	-1,0922	0,2871
Isopropanol ²	0,0334	0,1745	0,1912	0,8502
Sacarose*Isopropanol	0,1800	0,1234	1,4595	0,1592

TABELA 3B Resumo da análise de regressão para o parâmetro b da análise de cor dos pós de pequi liofilizados.

Fonte de Variação	Estimativa	Erro Padrão	Valor t	Valor p
Intercepto	24,0771	2,7035	8,9058	0,0000
Frutose	0,0001	0,9365	0,0001	1,0000
Frutose ²	-0,0164	0,0852	-0,1930	0,8488
Etanol	-0,4768	0,9365	-0,5092	0,6160
Etanol ²	0,1092	0,0852	1,2812	0,2141
Frutose*Etanol	-0,0753	0,0602	-1,2499	0,2251
Intercepto	28,9948	1,3375	21,6779	0,0000
Sacarose	-1,1337	0,4633	-2,4468	0,0233
Sacarose ²	0,0680	0,0422	1,6127	0,1217
Etanol	-1,9533	0,4633	-4,2158	0,0004
Etanol ²	0,1683	0,0422	3,9931	0,0007
Sacarose*Etanol	0,0512	0,0298	1,7178	0,1005
Intercepto	29,3581	1,8445	15,9166	0,0000
Frutose	-4,2576	0,6389	-6,6635	0,0000
Frutose ²	0,3677	0,0581	6,3264	0,0000
Isopropanol	-3,9812	0,6389	-6,2308	0,0000
Isopropanol ²	0,3867	0,0581	6,6522	0,0000
Frutose*Isopropanol	0,0545	0,0411	1,3260	0,1991
Intercepto	28,4926	1,8274	15,5921	0,0000
Sacarose	0,7126	0,6330	1,1256	0,2730
Sacarose ²	-0,1436	0,0576	-2,4940	0,0210
Isopropanol	-0,7307	0,6330	-1,1543	0,2614
Isopropanol ²	0,0174	0,0576	0,3018	0,7658
Sacarose*Isopropanol	0,0416	0,0407	1,0216	0,3186

TABELA 4B Resumo da análise de regressão para Adesividade dos pós de pequi liofilizados.

Fonte de Variação	Estimativa	Erro Padrão	Valor t	Valor p
Intercepto	-0,0381	0,1732	-0,2201	0,8279
Frutose	0,0515	0,0600	0,8577	0,4007
Frutose ²	0,0218	0,0055	3,9990	0,0007
Etanol	0,0565	0,0600	0,9420	0,3569
Etanol ²	-0,0059	0,0055	-1,0720	0,2959
Frutose*Etanol	-0,0187	0,0039	-4,8529	0,0001
Intercepto	-0,0004	0,0008	-0,4882	0,6305
Sacarose	-0,0001	0,0003	-0,5156	0,6115
Sacarose ²	0,0000	0,0000	1,7047	0,1030
Etanol	0,0019	0,0003	6,9085	0,0000
Etanol ²	-0,0002	0,0000	-8,0883	0,0000
Sacarose*Etanol	0,0000	0,0000	0,7309	0,4729
Intercepto	0,0543	0,1177	0,4617	0,6490
Frutose	0,2052	0,0408	5,0351	0,0001
Frutose ²	0,0012	0,0037	0,3134	0,7570
Isopropanol	-0,1631	0,0408	-4,0003	0,0006
Isopropanol ²	0,0183	0,0037	4,9252	0,0001
Frutose*Isopropanol	-0,0231	0,0026	-8,8091	0,0000
Intercepto	-0,0001	0,0003	-0,4552	0,6537
Sacarose	0,0004	0,0001	3,8684	0,0009
Sacarose ²	0,0000	0,0000	-2,8215	0,0102
Isopropanol	0,0001	0,0001	0,9350	0,3604
Isopropanol ²	0,0000	0,0000	-0,8867	0,3853
Sacarose*Isopropanol	0,0000	0,0000	-1,1970	0,2446

TABELA 5B Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 90,26% elaborado com solução saturada de Cloreto de Bário.

Trat.	Álcool	Estimativas			Erro padrão	R ² (%)
		a	b	K		
Sacarose 5%	Etanol 5%	0,853	4,319	3,909	0,025	99,37
	Etanol 10%	0,842	1,952	2,999	0,036	98,04
	Isoprop. 5%	0,845	2,977	3,772	0,037	98,43
	Isoprop. 10%	0,833	0,949	2,387	0,042	98,67
	Álcool 0%	0,850	4,716	3,957	0,032	98,99
Sacarose 10%	Etanol 5%	0,844	2,457	3,578	0,023	99,29
	Etanol 10%	0,841	1,718	3,393	0,033	98,24
	Isoprop. 5%	0,846	1,965	3,416	0,034	98,23
	Isoprop. 10%	0,861	5,683	3,849	0,025	99,46
	Álcool 0%	0,848	4,029	3,820	0,027	99,23
Frutose 5%	Etanol 5%	0,859	2,072	3,055	0,023	99,23
	Etanol 10%	0,846	3,518	3,258	0,028	99,15
	Isoprop. 5%	0,862	2,955	3,221	0,023	99,38
	Isoprop. 10%	0,846	1,894	2,684	0,024	99,12
	Álcool 0%	0,844	2,422	3,023	0,037	98,23
Frutose 10%	Etanol 5%	0,847	3,473	3,856	0,024	99,34
	Etanol 10%	0,862	4,020	3,252	0,025	99,36
	Isoprop. 5%	0,859	2,378	3,051	0,032	98,65
	Isoprop. 10%	0,849	1,764	2,678	0,020	99,34
	Álcool 0%	0,846	1,632	2,214	0,035	97,90
Açúcar 0%	Etanol 5%	0,860	3,567	3,815	0,018	99,65
	Etanol 10%	0,831	2,143	3,619	0,039	97,77
	Isoprop. 5%	0,849	3,928	3,905	0,020	99,59
	Isoprop. 10%	0,851	2,935	4,378	0,034	98,63
	Álcool 0%	0,868	1,949	2,753	0,027	98,94

TABELA 6B Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 84,32% elaborado com solução saturada de Cloreto de Potássio.

Trat.	Álcool	Estimativas			Erro padrão	R ² (%)
		a	b	K		
Sacarose 5%	Etanol 5%	0,766	3,675	2,296	0,014	99,74
	Etanol 10%	0,747	1,638	1,868	0,008	99,85
	Isoprop. 5%	0,757	2,562	2,062	0,011	99,80
	Isoprop. 10%	0,751	0,944	1,565	0,014	99,82
	Álcool 0%	0,749	3,984	2,754	0,022	99,34
Sacarose 10%	Etanol 5%	0,771	2,190	1,765	0,017	99,54
	Etanol 10%	0,783	1,777	1,253	0,046	96,13
	Isoprop. 5%	0,772	1,735	1,583	0,015	99,54
	Isoprop. 10%	0,754	4,763	2,960	0,026	99,15
	Álcool 0%	0,749	3,351	2,321	0,025	99,12
Frutose 5%	Etanol 5%	0,764	1,707	1,869	0,017	99,42
	Etanol 10%	0,755	3,010	2,139	0,018	99,50
	Isoprop. 5%	0,751	2,414	1,910	0,024	99,07
	Isoprop. 10%	0,741	1,526	1,104	0,018	99,30
	Álcool 0%	0,753	2,023	1,817	0,019	99,31
Frutose 10%	Etanol 5%	0,777	3,048	1,844	0,012	99,79
	Etanol 10%	0,755	3,328	2,266	0,020	99,43
	Isoprop. 5%	0,749	1,950	1,877	0,019	99,33
	Isoprop. 10%	0,762	1,468	1,583	0,022	98,94
	Álcool 0%	0,755	1,371	1,377	0,020	98,99
Açúcar 0%	Etanol 5%	0,771	3,074	2,198	0,018	99,54
	Etanol 10%	0,782	1,989	1,480	0,013	99,71
	Isoprop. 5%	0,766	3,367	2,276	0,018	99,55
	Isoprop. 10%	0,763	2,508	2,147	0,013	99,72
	Álcool 0%	0,739	1,508	2,009	0,025	98,56

TABELA 7B Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 75,32% elaborado com solução saturada de Cloreto de Sódio.

Trat.	Álcool	Estimativas			Erro padrão	R ² (%)
		a	b	K		
Sacarose 5%	Etanol 5%	0,730	3,550	3,460	0,019	99,46
	Etanol 10%	0,734	1,585	2,752	0,019	99,16
	Isoprop. 5%	0,727	2,426	3,262	0,019	99,34
	Isoprop. 10%	0,733	0,943	2,181	0,011	99,87
	Álcool 0%	0,729	3,924	3,969	0,012	99,78
Sacarose 10%	Etanol 5%	0,733	2,006	4,337	0,011	99,76
	Etanol 10%	0,731	1,367	3,277	0,012	99,63
	Isoprop. 5%	0,728	1,554	3,596	0,013	99,58
	Isoprop. 10%	0,728	4,679	4,080	0,015	99,69
	Álcool 0%	0,723	3,304	3,638	0,015	99,65
Frutose 5%	Etanol 5%	0,733	1,627	2,777	0,013	99,63
	Etanol 10%	0,727	2,907	3,402	0,013	99,72
	Isoprop. 5%	0,722	2,323	3,075	0,019	99,30
	Isoprop. 10%	0,732	1,516	2,511	0,010	99,75
	Álcool 0%	0,728	1,963	2,629	0,016	99,47
Frutose 10%	Etanol 5%	0,736	2,874	2,778	0,014	99,70
	Etanol 10%	0,731	3,296	3,372	0,011	99,81
	Isoprop. 5%	0,731	1,885	2,642	0,011	99,73
	Isoprop. 10%	0,730	1,385	2,906	0,019	99,04
	Álcool 0%	0,733	1,308	1,929	0,012	99,58
Açúcar 0%	Etanol 5%	0,726	2,863	4,016	0,013	99,70
	Etanol 10%	0,724	1,740	3,281	0,014	99,56
	Isoprop. 5%	0,730	3,245	3,732	0,017	99,58
	Isoprop. 10%	0,729	2,374	3,322	0,018	99,39
	Álcool 0%	0,722	1,461	2,843	0,014	99,46

TABELA 8B Estimativas dos parâmetros do modelo da Logística e Monocamada (Sacarose 5% Isopropanol 5%) para o ambiente de umidade relativa a 53% elaborado com solução saturada de Nitrato de Magnésio.

Trat.	Álcool	Estimativas			Erro padrão	R ² (%)
		a	b	K		
Sacaros e 5%	Etanol 5%	0,519	1,959	1,367	0,039	94,67
	Etanol 10%	0,517	0,769	1,104	0,025	94,44
	Isoprop. 5%	0,503	1,363	2,944	0,033	94,00
	Isoprop. 10%	0,550	1,013	0,511	0,111	84,17
	Álcool 0%	0,526	2,388	1,534	0,017	99,06
Sacaros e 10%	Etanol 5%	0,568	1,270	0,661	0,040	93,66
	Etanol 10%	0,525	0,655	0,892	0,018	96,61
	Isoprop. 5%	0,521	0,757	0,885	0,023	95,53
	Isoprop. 10%	0,538	3,535	2,356	0,032	97,19
	Álcool 0%	0,519	1,825	1,285	0,032	96,15
Frutose 5%	Etanol 5%	0,524	0,794	0,626	0,018	97,39
	Etanol 10%	0,510	1,682	1,979	0,028	96,38
	Isoprop. 5%	0,512	1,129	0,874	0,036	93,00
	Isoprop. 10%	0,514	0,718	1,037	0,024	94,73
	Álcool 0%	0,509	0,931	0,912	0,036	91,34
Frutose 10%	Etanol 5%	0,516	1,540	1,066	0,028	96,57
	Etanol 10%	0,514	1,916	1,837	0,028	96,82
	Isoprop. 5%	0,511	0,884	0,724	0,028	94,36
	Isoprop. 10%	0,520	0,655	0,870	0,023	94,75
	Álcool 0%	0,538	0,590	0,370	0,021	94,80
Açúcar 0%	Etanol 5%	0,510	1,673	2,256	0,027	96,59
	Etanol 10%	0,518	0,918	1,297	0,023	96,21
	Isoprop. 5%	0,507	1,907	2,508	0,031	95,91
	Isoprop. 10%	0,513	1,313	1,708	0,027	96,12
	Álcool 0%	0,519	0,723	1,083	0,024	94,54

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)