

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LIOFILIZAÇÃO DE FRUTAS TROPICAIS

Luanda Gimeno Marques

São Carlos – SP
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LIOFILIZAÇÃO DE FRUTAS TROPICAIS

Luanda Gimeno Marques

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Teixeira Freire

São Carlos – SP
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M357Lf

Marques, Luanda Gimeno.

Liofilização de frutas tropicais / Luanda Gimeno Marques.
-- São Carlos : UFSCar, 2008.
255 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2008.

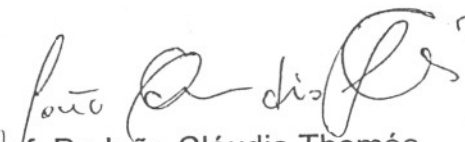
1. Tecnologia de alimentos - análise. 2. Nutrição –
análise. 3. Propriedades estruturais. 4. Propriedades
térmicas. I. Título.

CDD: 664.07 (20^a)

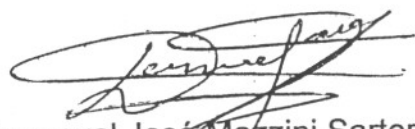
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUANDA GIMENO MARQUES, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 21 DE AGOSTO DE 2008.


BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Teixeira Freire
Presidente, PPG-EQ/UFSCar


Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
DETA / UNESP


Prof. Dr. Luis Alexandre Pedro de Freitas
FCFRP / USP


Prof. Dr. Dermeval José Mazzini Sartori
PPG-EQ/UFSCar


Prof.ª Dr.ª Maria do Carmo Ferreira
PPG-EQ/UFSCar

Aos meus queridos pais (Walter e Glauce),
A minha linda irmã Janaina e
Ao meu amado marido Manoel,
Pelo amor incondicional, pela paciência e pelo apoio.

As páginas da vida são cheias de surpresas...
Há capítulos de alegria, mas também de tristezas,
Há mistérios e fantasias,
Sofrimentos e decepções...
Por isso, não rasgue páginas e nem solte capítulos!
Não se apresse a descobrir os mistérios.
Não perca as esperanças,
Pois muitos são os finais felizes.
E nunca se esqueça do principal:
"NO LIVRO DA VIDA, O AUTOR É VOCÊ"
(autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

À Deus agradeço porque sem a presença d'Ele nada seria possível e à Maria, mãe de Jesus, por me amparar e guiar nos momentos de desesperos e dificuldades.

Aos meus lindos, amados e queridos pais, obrigada por sempre estarem ao meu lado, por toda paciência, por toda vinda a São Carlos nas horas de apuros, sempre me motivando, incentivando e acalmando. Agradeço o imenso amor de vocês, sem ele com certeza esta tese não existiria. "Velheira" e mami amo muito vocês, obrigada por existirem, obrigada pela força e coragem.

À minha irmã, linda e companheira, sempre ao meu lado, me incentivando e mostrando a minha força, sempre acreditando em mim. Te amo, Janini.

Ao meu marido Manoel, amor da minha vida, meu admirador e encorajador. Obrigada, pelo amor interminável, carinho, compreensão, incentivo, paciência, e quanta paciência, pela ajuda e colaboração, principalmente nas madrugadas em laboratório e no inglês. Obrigada por sempre acreditar em mim. Te amo, minha vida.

À minha tia Isley que mesmo de longe, sempre disse para eu acreditar, que tudo ia dar certo, porque se eu tinha conseguido este doutorado e a minha

bolsa, era porque eu tinha capacidade de realizar e finalizar o meu trabalho com êxito. Tia, você estava certa, obrigada pela confiança.

À minha madrinha, Bete, e à minha sogra, Beatriz, que em suas orações sempre pediam por mim, para Deus iluminar o meu caminho, ajudando nos momentos de grandes dificuldades.

Ao Freire, meu orientador, pela amizade, apoio, motivação, dedicação e confiança. Afinal foram 7 anos de companheirismo e trabalho árduo.

À Pérola, uma grande amiga e responsável pelo início desta jornada, quando me apresentou de forma apaixonante a liofilização. Obrigada minha amiga, pelo seu incentivo e tudo que me ensinou.

À Alexandra, uma companheira de laboratório que se tornou uma grande e querida amiga. Sempre pronta a ajudar, conversar e amparar nos momentos de "sufoco" no laboratório e nas crises existenciais. Ale te adoro muito, obrigada!

À dona Alzira que por algum tempo foi técnica do laboratório, e que com sua presença e carinho me ajudou muito nas análises nutricionais. A senhora deixou muitas saudades: nossas conversas, o mútuo apoio e sua deliciosa salada de frutas, nunca vou me esquecer.

Aos professores do Centro de Secagem/DEQ/UFSCar, Ana, Dermeval, Maria do Carmo e Ronaldo, pelas colaborações e correções que muito

acrescentaram no meu trabalho. Maria do Carmo, obrigada pelas correções do inglês nos artigos.

À Cibele por escutar os meus resmungos quando os equipamentos quebravam e a bomba queimava. E ao Oscar por me salvar toda vez que o liofilizador dava problemas e por construir uma nova câmara de secagem.

Ao Edilson, técnico do laboratório, mas para mim um amigo e companheiro. Sem você muitos experimentos não teriam se realizados, eles só foram possíveis graças a sua boa vontade em me ajudar a resolver problemas como: liofilizador, DSC e misturador quebrados, bomba queimada, projeto da nova câmara de secagem e conseguir as análises térmicas na USP. Valeu!

Ao professor Éder e ao técnico Luiz, do Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Química da USP, pelos experimentos de calor específico e temperatura de transição vítrea. Obrigada!

Ao professor Anselmo e ao aluno de pós-doutorado Fábio, do Laboratório de Revestimento de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (LaRC / DEMa - UFSCar), pelas análises colorimétricas. Obrigada!

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado-direto e pela ajuda financeira durante todo o período de desenvolvimento e realização da tese.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar esta tese.

Muito obrigada!

RESUMO

A venda de frutas processadas no mercado nacional e internacional vem aumentando devido à melhoria na qualidade dos produtos ofertados, da facilidade para adquirir produtos prontos para o consumo e o fato de ampliar a preservação e a disponibilidade de “commodities” sazonais. Além do valor comercial agregado às frutas, a secagem reduz o desperdício e as perdas pós-colheita. A liofilização é o melhor método de secagem para materiais termosensíveis e para a obtenção de produtos desidratados com elevada qualidade. Conseqüentemente, ela tem sido empregada, principalmente, na desidratação de materiais com elevado custo comercial como as frutas tropicais. Visando contribuir com os estudos sobre o processo de liofilização este trabalho tem como objetivo analisar a liofilização de cinco frutas tropicais: abacaxi, acerola, goiaba, mamão papaya e manga. Para tanto foram realizados estudos específicos envolvendo: a determinação da frente de congelamento criogenico, bem como, da frente de sublimação, a determinação da cinética de liofilização, a determinação das propriedades estruturais (densidade aparente, densidade real e porosidade) em função do teor de umidade durante a liofilização e a determinação das propriedades térmicas (calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica) das frutas “in natura” e liofilizadas. A influência do processo sobre a qualidade do produto também foi avaliada através da determinação da temperatura de transição vítrea, dos teores de vitamina C, carotenóides totais, cálcio e fósforo e das características de rehidratação das frutas tropicais liofilizadas. O teor de carotenóides totais foi relacionado com os valores dos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* e b^*). As isotermas de sorção da acerola liofilizada foram determinadas utilizando três métodos de congelamento: freezer, nitrogênio líquido e vapor de nitrogênio. Modelos empíricos e semi-empíricos existentes na literatura foram utilizados para descrever a cinética de liofilização e rehidratação. A partir de índices que levam em conta a capacidade de absorção de água e perda de solutos foi possível caracterizar o processo de rehidratação das frutas liofilizadas. A capacidade de rehidratação foi afetada não somente por injúrias ocorridas durante a remoção de umidade, mas também por colapso estrutural induzido pelo processo de

rehidratação, que foi explicado utilizando o conceito de transição vítrea. A magnitude do encolhimento das frutas liofilizadas, assim como o comportamento de suas propriedades térmicas também foram influenciadas pelo fenômeno de transição vítrea. Finalmente, a liofilização foi comparada com a secagem convectiva em termos de parâmetros de qualidade do produto como, encolhimento, retenção de vitamina C e características de rehidratação. As frutas liofilizadas foram caracterizadas por estruturas altamente porosas, altas taxas de rehidratação e elevada preservação de nutrientes. A elevada qualidade do produto é um dos principais fatores que podem contribuir para o aumento da demanda por frutas liofilizadas na indústria de alimentos.

ABSTRACT

The national and international markets of processed fruits have continually grown due to the improved quality of the marketed product, the convenience of ready-to-serve products and because the availability of seasonal commodities has been extended by the processing which acts as a preservation technique. Besides aggregating commercial value to the fruit, drying reduces the wastes and the posharvest losses. Freezing-drying is the best drying method for heat sensitive materials and for obtaining a high quality dried product. Consequently, it has mainly been employed in the dehydration of materials with high commercial value such as tropical fruits. In order to contribute with the studies on lyophilization, the objective of this research was to analyse the freeze-drying of five tropical fruits, namely pineapple, acerola, guava, papaya and mango. For this, specific studies were carried out involving the determination of both the freezing and sublimation fronts, the analysis of the freeze-drying kinetics, the determination of structural properties (true and apparent densities and porosity) as a function of moisture content as well as of thermal properties (specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity) of the freeze-dried and fresh fruits. The influence of the process on the product quality was also evaluated through the determination of glass transition temperature, the vitamin C, total carotenoids, calcium and phosphorus contents and rehydration characteristics of the freeze-dried fruits. Total content of carotenoids was related to the values of chromatic parameters (L^* , a^* , and b^*). Sorption isotherms of freeze-dried acerola using three freezing techniques (freezer, liquid nitrogen and nitrogen vapor) were determined. Empirical e semi-empirical equations were evaluated to describe to describe freeze-drying and rehydration kinetics. From indices that take into account the quantity of water absorbed and the losses of solutes it was possible to fully characterize the rehydration process of the freeze-dried fruits. Their water uptake capacity was affected not only by injuries during moisture removal but also by structural collapse induced by the rehydration process itself, which was explained using the glass transition concept. The shrinkage magnitude and the thermal behaviour of freeze-dried fruits were also affected by the glass transition

phenomenon. Finally, freeze-drying and convective drying were compared in terms of product quality attributes, such as shrinkage, vitamin C retention and rehydration characteristics. Freeze-dried fruits were characterized by highly porous structures, high water uptake rates and elevated preservation of nutrients. The improved quality of the product is one of the main reasons that can contribute for increasing the demand for freeze-dried fruits in the food industry.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xxii
NOMENCLATURA	xxvi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ASPECTOS MORFOLÓGICOS DAS FRUTAS	4
2.2 - FRUTAS	6
2.2.1 - Abacaxi (<i>Ananás sativa</i>)	8
2.2.2 - Acerola (<i>Malpighia glabra L.</i>)	9
2.2.3 - Goiaba (<i>Psidium guajava L.</i>)	11
2.2.4 - Mamão Papaya (<i>Carica papaya L.</i>)	13
2.2.5 - Manga (<i>Mangifera indica L.</i>)	14
2.3. LIOFILIZAÇÃO	17
2.3.1. Congelamento	19
2.3.2. Sublimação ou Secagem Primária	23
2.3.3. Dessorção ou Secagem Secundária	26
2.3.4. Cinética de Secagem	27

2.4. QUALIDADE NUTRICIONAL.....	30
2.4.1. Ácido Ascórbico (Vitamina C)	30
2.4.2. Carotenóides Totais.....	32
2.4.3 - Cálcio	38
2.4.4 - Fósforo.....	39
2.5. QUALIDADE FÍSICA	40
2.5.1. Propriedades Estruturais.....	40
2.5.1.1. Densidade Aparente.....	41
2.5.1.2. Densidade Real	41
2.5.1.3. Porosidade.....	43
2.5.2. Temperatura de Transição Vítreas	44
2.5.3. Temperatura de Colapso	53
2.5.4. Atividade de Água	54
2.5.5. Umidade de Equilíbrio	56
2.5.6. Propriedade de Rehidratação.....	58
2.5.7. Propriedade Óptica	61
2.5.8. Propriedades Térmicas	65
2.5.8.1. Calor Específico.....	65
2.5.8.2. Difusividade Térmica.....	67
2.5.8.3. Condutividade Térmica.....	68
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1. MATERIAIS.....	74
3.2. EQUIPAMENTO	75

3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	79
3.3.1. Preparação das Frutas	79
3.3.2. Determinação do Ponto de Congelamento	79
3.3.3. Congelamento	80
3.3.4. Obtenção das Curvas de Congelamento.....	81
3.3.5. Liofilização	82
3.3.6. Secagem Convectiva	83
3.3.7. Tratamento e análise dos dados de cinética de secagem.....	83
3.3.8. Caracterização Nutricional.....	85
3.3.8.1. Ácido Ascórbico (Vitamina C).....	85
3.3.8.2. Carotenóides Totais	86
3.3.8.3. Cálcio.....	88
3.3.8.4. Fósforo.....	90
3.3.8.5. Umidade	91
3.3.9. Caracterização Física	92
3.3.9.1. Propriedades Estruturais	92
i. Densidade Aparente.....	92
ii. Densidade Real.....	92
iii. Porosidade	93
3.3.9.2. Temperatura de Transição Vítrea.....	93
3.3.9.3. Atividade de Água.....	94
3.3.9.4. Propriedade de Rehidratação	95
3.3.9.5. Propriedade Óptica.....	98
3.3.9.6. Propriedades Térmicas.....	98

i. Calor Específico	98
ii. Difusividade Térmica	98
iii. Condutividade Térmica	102
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
4.1. CONGELAMENTO	104
4.1.1. Ponto de Congelamento	104
4.1.2. Cinética de Congelamento	105
4.2. LIOFILIZAÇÃO.....	109
4.2.1. Frente de sublimação	109
4.2.2. Cinética de Secagem	111
4.2.3. Tratamento dos Dados	115
4.3. CARACTERIZAÇÃO NUTRICIONAL	131
4.3.1. Vitamina C	131
4.3.2. Carotenóides Totais (Licopeno)	139
4.3.3. Minerais.....	141
4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	145
4.4.1. Propriedades Estruturais.....	145
4.4.1.1. Densidade Aparente.....	145
4.4.1.2. Densidade Real	147
4.4.1.3. Porosidade.....	148
4.4.2. Temperatura de Transição Vítreas	151
4.4.3. Encolhimento e Colapso.....	155

4.4.4. Atividade de Água e Umidade de Equilíbrio	157
4.4.5. Propriedade de Rehidratação.....	167
4.4.5.1. Cinética de Rehidratação	167
4.4.5.2. Capacidade de Rehidratação	175
4.4.6. Propriedade Óptica	179
4.4.7. Propriedades Térmicas	184
4.4.7.1. Calor Específico.....	184
4.4.7.2. Difusividade Térmica.....	196
4.4.7.3. Condutividade Térmica	203
4.5. ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A LIOFILIZAÇÃO E A SECAGEM CONVECTIVA.....	210
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	219
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES	225
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	226
ANEXO A	250






LISTA DE FIGURAS
















Figura 2.1: Figura esquemática da parede celular	5
Figura 2.2: Abacaxi (<i>Ananás sativa</i>).....	8
Figura 2.3: Acerola (<i>Malpighia glabra</i>).....	10
Figura 2.4: Goiaba (<i>Psidium guajava</i>).....	12
Figura 2.5: Mamão papaya (<i>Carica papaya</i>).....	13
Figura 2.6: Manga (<i>Mangifera indica</i>).....	15
Figura 2.7: Esquema do material na bandeja durante a liofilização	24
Figura 2.8: Diagrama representativo da transição de fase entre o estado vítreo e o gomoso (Adaptado de LABUZA et al., 2004)	52
Figura 2.9: Formas básicas da isoterma de sorção: 1. altamente higroscópico; 2. meio higroscópico e 3. pouco higroscópico (KAMINSKI & KUDRA, 2002).....	57
Figura 2.10: Espaço de cor CIELab	63
Figura 2.11: Coordenadas polares CIELab.....	63
Figura 2.12: Sistema acromático e cromático do CIELab	64
Figura 2.13: Figura esquemática do modelo proposto por Krischer	70
Figura 3.1: Fotografia do liofilizador	75
Figura 3.2: Esquema do equipamento.....	76
Figura 3.3: Ilustração das bandejas de aquecimento.....	78
Figura 3.4: DSC 50 fabricado pela Shimadzu	80
Figura 3.5: Aparato utilizado no congelamento	80
Figura 3.6: Fotografia da bandeja de congelamento	81

Figura 3.7: Fotografia da adaptação da câmara de secagem.....	82
Figura 3.8: Fotografia do aparato utilizado na determinação da difusividade térmica efetiva: (a) célula de medida das frutas liofilizadas e (b) equipamento.....	101
Figura 3.9: Fotografia da preparação do abacaxi liofilizado: (a) fatiado e (b) macerado.....	102
Figura 4.1: Temperatura em função do tempo de congelamento para: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya	106
Figura 4.2: Esquema da formação do gelo durante o processo de congelamento.....	108
Figura 4.3: Temperatura em função do tempo de liofilização para: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya	110
Figura 4.4: Teor de umidade em função do tempo de liofilização.....	112
Figura 4.5: Densidade de fluxo de vapor d'água em função da umidade ($X_{b,s}$).....	113
Figura 4.6: Adimensional de umidade em base seca em função do tempo: (a) acerola e (b) papaya	115
Figura 4.7: Valores experimentais médios do teor de umidade em função do tempo e valores preditos pela equação de Lewis: (a) abacaxi, (b) goiaba e (c) manga.....	117
Figura 4.8: Valores experimentais médios do teor de umidade em função do tempo e valores preditos pela equação de Page: (a) abacaxi, (b) goiaba e (c) manga.....	118

Figura 4.9: Valores experimentais médios e preditos pela equação de Chen & Douglas (1998) de R/R_c em função do teor de umidade: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.....	120
Figura 4.10: Taxa de secagem normalizada em função do teor de umidade médio normalizado: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya	122
Figura 4.11: Umidade adimensional em base seca em função do tempo para a acerola.	124
Figura 4.12: Umidade adimensional em base seca em função do tempo para o papaya	124
Figura 4.13: Resultados experimentais e preditos para a acerola: (a) PG, (b) MPG e (c) TTEP	129
Figura 4.14: Resultados experimentais e preditos para o papaya: (a) PG, (b) MPG e (c) TTEP	130
Figura 4.15: Resultados experimentais e preditos para a equação de LW: (a) acerola e (b) papaya	131
Figura 4.16: Teor de vitamina C das frutas “in natura” e da literatura	132
Figura 4.17: Teor de vitamina C das frutas: “in natura”, $X_{b.s.} = 5,25$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 5,66$ (goiaba); $X_{b.s.} = 4,26$ (manga) e $X_{b.s.} = 7,33$ (papaya); e liofilizadas, $X_{b.s.} = 0,075$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 0,053$ (goiaba); $X_{b.s.} = 0,042$ (manga) e $X_{b.s.} = 0,020$ (papaya).	133
Figura 4.18: Estádios de maturação da acerola	135

- Figura 4.19: Teor de vitamina C da acerola “in natura”:** (1) $X_{b.s.} = 9,00$;
 (2) $X_{b.s.} = 10,49$ e (3) $X_{b.s.} = 10,62$ 135
- Figura 4.20: Teor de vitamina C da acerola: “in natura”,** (1) $X_{b.s.} = 9,20$;
 (2) $X_{b.s.} = 10,65$ e (3) $X_{b.s.} = 10,71$; e liofilizada, (1) $X_{b.s.} = 0,56$;
 (2) $X_{b.s.} = 1,17$ e (3) $X_{b.s.} = 0,27$ 136
- Figura 4.21: Teor de vitamina C para a acerola “in natura” e liofilizada após três tipos de congelamento:** (IN) $X_{b.s.}=10,00$; (Freezer) $X_{b.s.}=0,16$;
 (N₂(l)) $X_{b.s.}=0,13$; (N₂(v)) $X_{b.s.}=0,16$ 137
- Figura 4.22: Teor de vitamina C para o papaya “in natura” e liofilizado após três tipos de congelamento:** (IN) $X_{b.s.}=7,33$; (Freezer) $X_{b.s.}=0,14$;
 (N₂(l)) $X_{b.s.}=0,089$; (N₂(v)) $X_{b.s.}=0,082$ 138
- Figura 4.23: Teor de carotenóides totais em função do tipo da amostra:** (G) $X_{b.s.}=5,60$;
 (GL) $X_{b.s.}=0,11$; (P) $X_{b.s.}=7,02$ e (PL) $X_{b.s.}=0,06$ 140
- Figura 4.24: Teor de cálcio nas frutas “in natura” e liofilizadas:** “in natura” $X_{b.s.} = 5,25$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 10,36$ (acerola); $X_{b.s.} = 5,67$ (goiaba); $X_{b.s.} = 4,26$ (manga) e $X_{b.s.} = 7,33$ (papaya); e liofilizadas, $X_{b.s.} = 0,075$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 0,053$ (goiaba); $X_{b.s.} = 0,042$ (manga) e $X_{b.s.} = 0,070$ (papaya) 142
- Figura 4.25: Teor de fósforo nas frutas “in natura” e liofilizadas:** “in natura” $X_{b.s.} = 5,25$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 10,36$ (acerola); $X_{b.s.} = 5,67$ (goiaba); $X_{b.s.} = 4,26$ (manga) e $X_{b.s.} = 7,33$ (papaya); e liofilizadas, $X_{b.s.} = 0,075$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 0,053$ (goiaba); $X_{b.s.} = 0,042$ (manga) e $X_{b.s.} = 0,070$ (papaya) 144

Figura 4.26: Densidade aparente em função do teor de umidade em base seca.....	146
Figura 4.27: Densidade real em função do teor de umidade em base seca.	148
Figura 4.28: Porosidade em função do teor de umidade em base seca	149
Figura 4.29: Fluxo de calor em função da temperatura: (a) abacaxi; (b) acerola; (c) goiaba; (d) manga e (e) papaya	152
Figura 4.30: Atividade de água da acerola em função do tempo de secagem	158
Figura 4.31: Teor de umidade de equilíbrio da acerola liofilizada em função da atividade de água, para temperatura de 30°C e diferentes métodos de congelamento.....	160
Figura 4.32: Isotermas de adsorção de umidade da acerola liofilizada em diferentes métodos de congelamento, ajustadas pela equação de Ferro-Fontan	164
Figura 4.33: Isotermas de adsorção de umidade da acerola liofilizada em diferentes métodos de congelamento, ajustadas pela equação de GAB.....	164
Figura 4.34: Razão de rehidratação das frutas liofilizadas em função do tempo.....	168
Figura 4.35: Razão de rehidratação máxima em função da porosidade das frutas liofilizadas: , abacaxi; , acerola; , goiaba; , manga e , papaya	174

- Figura 4.36: Capacidade de absorção de água em função da porosidade das frutas liofilizadas:** , abacaxi; , acerola; , goiaba; , manga e , papaya 176
- Figura 4.37: Parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^*) em função do tipo de amostra:** (G) $X_{b.s.}=5,60$; (GL) $X_{b.s.}=0,11$; (P) $X_{b.s.}=7,02$ e (PL) $X_{b.s.}=0,06$ 180
- Figura 4.38: Parâmetros colorimétricos (hue e croma) em função do tipo de amostra:** (G) $X_{b.s.}=5,60$; (GL) $X_{b.s.}=0,11$; (P) $X_{b.s.}=7,02$ e (PL) $X_{b.s.}=0,06$ 182
- Figura 4.39: Calor específico em função da temperatura para as frutas “in natura”:** (a) abacaxi, (b) goiaba, (c) manga e (d) papaya 185
- Figura 4.40: Fluxo de calor em função da temperatura para o papaya**..... 186
- Figura 4.41: Calor específico em função da temperatura para a acerola**..... 187
- Figura 4.42: Calor específico em função da temperatura, $T > 0^\circ\text{C}$.**..... 188
- Figura 4.43: Calor específico em função da temperatura, $T < 0^\circ\text{C}$.**..... 189
- Figura 4.44: Calor específico em função da temperatura das frutas liofilizadas:**  $X_{b.s.} = 0,106$;  $X_{b.s.} = 0,218$;  $X_{b.s.} = 0,240$;  $X_{b.s.} = 0,095$;  $X_{b.s.} = 0,088$ e  $X_{b.s.} = 0,064$ 193
- Figura 4.45: Calor específico em função da temperatura da acerola para diferentes estádios de maturação e congelamentos.**
Amarela:  $N_2(l)$ ($X_{b.s.}=0,218$) e  Freezer ($X_{b.s.}=0,185$);
Madura:  $N_2(l)$ ($X_{b.s.}=0,270$) e  Freezer ($X_{b.s.}=0,191$)..... 196

- Figura 4.46: Temperaturas na posição radial em função do tempo para as frutas “in natura”: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya... .. 197**
- Figura 4.47: Temperaturas na posição radial em função do tempo para as frutas liofilizadas: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya 201**
- Figura 4.48: Esquema da constituição físico-química da acerola, goiaba e abacaxi liofilizados para a condutividade térmica efetiva, modelo em série: ■ solução de açúcares; ■ volume de ar e ■ sólidos (minerais, fibras, etc) 207**
- Figura 4.49: Esquema da constituição físico-química da manga e do papaya liofilizados para a condutividade térmica efetiva, modelo em paralelo: ■ sólidos (açúcares, minerais, fibras, etc); ■ volume de ar e ■ água residual 208**
- Figura 4.50: Condutividade térmica em função da porosidade: (a) abacaxi; (b) acerola; (c) goiaba; (d) manga e (e) papaya 209**
- Figura 4.51: Fotografia do abacaxi (a) “in natura”, (b) liofilizado e (c) seco com ar quente..... 212**
- Figura 4.52: Fotografia do mamão papaya (a) “in natura”, (b) liofilizado e (c) seco com ar quente..... 212**
- Figura 4.53: Teor de vitamina C do abacaxi liofilizado e seco convencionalmente..... 214**
- Figura 4.54: Teor de vitamina C do papaya liofilizado e seco convencionalmente..... 215**

Figura 4.55: Influência da liofilização e da secagem convectiva na capacidade de rehidratação: (a) abacaxi e (b) papaya... ..	217
Figura A.1: Potência em função da temperatura para a polpa de abacaxi... ..	251
Figura A.2: Potência em função da temperatura para a polpa de acerola... ..	252
Figura A.3: Potência em função da temperatura para a polpa de goiaba... ..	253
Figura A.4: Potência em função da temperatura para a polpa de mamão papaya... ..	254
Figura A.5: Potência em função da temperatura para a polpa de manga... ..	255

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição nutricional do abacaxi	9
Tabela 2.2: Composição nutricional da acerola	11
Tabela 2.3: Composição nutricional da goiaba	13
Tabela 2.4: Composição nutricional do mamão papaya	14
Tabela 2.5: Composição nutricional da manga	16
Tabela 2.6: Equações semi-empíricas para a cinética de secagem.	29
Tabela 2.7: Teor dos principais carotenóides nas frutas estudadas	34
Tabela 2.8: Teor de licopeno ($\mu\text{g/g}$) para a goiaba e o papaya “in natura”	35
Tabela 2.9: Teor de açúcares (USDA, Release 16 (1987) e 19 (2006)).	47
Tabela 2.10: Teor de açúcar e sólidos totais da acerola (VENDRAMINI & TRUGO, 2000).	47
Tabela 2.11: Teor de fibras das frutas “in natura” (MENDEZ et al., 2004).	48
Tabela 2.12: Temperatura de transição vítrea (T_g), variação do calor específico (Δc_p) e temperatura de fusão (T_f) para açúcares (ROOS, 1995)	48
Tabela 2.13: Equações para a umidade de equilíbrio.	56
Tabela 2.14: Equações semi-empíricas de cinética de rehidratação.	60
Tabela 2.15: Equações para o cálculo da difusividade térmica de produtos alimentícios.	68

Tabela 3.1: Critérios estatísticos utilizados na discriminação das equações de cinética de secagem	84
Tabela 4.1: Temperatura de cristalização do gelo e ponto de congelamento das frutas estudadas	105
Tabela 4.2: Taxa do congelamento criogênico.....	107
Tabela 4.3: Velocidade do congelamento criogênico	109
Tabela 4.4: Parâmetros ajustados para a equação de Lewis e de Page	119
Tabela 4.5: Parâmetros ajustados para a equação de Chen & Douglas	121
Tabela 4.6: Parâmetros estimados para a curva generalizada.	123
Tabela 4.7: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem da acerola congelada no freezer.	125
Tabela 4.8: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem da acerola congelada no N₂(l)	126
Tabela 4.9: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem da acerola congelada no N₂(v).....	126
Tabela 4.10: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem do papaya congelado no freezer.	126
Tabela 4.11: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem do papaya congelado no N₂(l).	127

Tabela 4.12: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem do papaya congelado no $N_2(v)$.....	127
Tabela 4.13: Densidade aparente das frutas “in natura”	145
Tabela 4.14: Equações da densidade aparente das frutas liofilizadas.....	147
Tabela 4.15: Equações de porosidade das frutas liofilizadas.	150
Tabela 4.16: Valores da temperatura de transição vítrea	153
Tabela 4.17: Resultados da estimação não linear por mínimos quadrados para as equações de equilíbrio, para a acerola liofilizada, previamente congelada no $N_2(l)$.....	162
Tabela 4.18: Resultados da estimação não linear por mínimos quadrados para as equações de equilíbrio, para a acerola liofilizada, previamente congelada no $N_2(v)$	162
Tabela 4.19: Resultados da estimação não linear por mínimos quadrados para as equações de equilíbrio, para a acerola liofilizada, previamente congelada no freezer.....	162
Tabela 4.20: Parâmetros da equação de Peleg.	170
Tabela 4.21: Parâmetros da equação de Weibull.....	170
Tabela 4.22: Parâmetros da equação exponencial.	170
Tabela 4.23: Índices de rehidratação para as frutas liofilizadas	175
Tabela 4.24: Variações colorimétricas para as frutas liofilizadas	183
Tabela 4.25: Relação linear entre o c_p e a temperatura das frutas “in natura”, $T>0^\circ C$.....	189

Tabela 4.26: Relação linear entre o c_p e a temperatura das frutas “in natura”, $T < 0^\circ\text{C}$.....	190
Tabela 4.27: Composição das frutas “in natura”	191
Tabela 4.28: Calor específico estimado para as frutas “in natura” para $T = 30^\circ\text{C}$	192
Tabela 4.29: Equações do c_p em função da temperatura das frutas liofilizadas	195
Tabela 4.30: Valores de difusividade térmica efetiva das frutas “in natura”	198
Tabela 4.31: Propriedades térmicas dos constituintes dos materiais biológicos.....	199
Tabela 4.32: Difusividade térmica da água	200
Tabela 4.33: Valores preditos da difusividade térmica para as frutas “in natura”	200
Tabela 4.34: Difusividade térmica efetiva das frutas liofilizadas	202
Tabela 4.35: Propriedades das frutas “in natura”	203
Tabela 4.36: Propriedades das frutas liofilizadas	205
Tabela 4.37: Valores do fator de distribuição de Krischer	206
Tabela 4.38: Encolhimento do abacaxi e do mamão papaya depois da liofilização e da secagem convectiva ($T=45^\circ\text{C}$, $v=0,6$ m/s, $UR=42\%$)	211
Tabela 4.39: Perda de vitamina C e o teor de umidade para o mamão papaya em diferentes tempos de secagem convectiva.....	216

NOMENCLATURA

a_w	Atividade de água	[-]
a^*	Componente cromático vermelho-verde	[-]
a_{H_2O}	Área da molécula da água	[L ²]
A	Área superficial do adsorvente	[L ²]
A_a	Teor de ácido ascórbico	[MM ⁻¹]
b^*	Componente cromático amarelo-azul	[-]
c_p	Calor específico	[L ⁻² T ⁻² θ ⁻¹]
C^*	Croma ou intensidade cromática	[-]
C_1 e C_2	Constantes de integração	[-]
DHC	Capacidade de reter sólidos solúveis	[-]
DV	$= \frac{ Y - y }{Y}$, Desvio relativo	[-]
DVM	$= \frac{1}{n} \sum \frac{ Y - y }{Y}$, Desvio relativo médio	[-]
e	Resíduo aleatório	[-]
f	Taxa de secagem relativa ao período de taxa constante	[-]
f	Fator da solução de EDTA	[-]
f_k	Fator de distribuição de Krischer	[-]
f_r	Fator de distribuição de Rahman	[-]
hue	Tonalidade	[°]
k	Condutividade térmica	[MLT ⁻³ θ ⁻¹]
K_g	Constante	[-]
L	Espessura do material	[L]
L^*	Luminosidade	[-]
Li	Teor de carotenóides totais baseado em licopeno	[MM ⁻¹]
m	Massa	[M]
M	Peso molecular	[Mmol ⁻¹]
MR	$= \frac{X - X_e}{X - X_0}$, Umidade Adimensional	[-]

N	Número de Avogrado	[Moléculas.mol⁻¹]
N_{in}	Fluxo mássico de inerte	[ML⁻²T⁻¹]
N_w	Fluxo mássico de vapor d'água	[ML⁻²T⁻¹]
p_w	Pressão de vapor da água	[ML⁻¹T⁻²]
p_w⁰	Pressão de vapor da água pura	[ML⁻¹T⁻²]
P_c	Ponto de congelamento	[θ]
q	Fluxo de calor	[MT⁻³]
r	Coordenada cilíndrica radial	[L]
R	Taxa de secagem	[MT⁻¹L⁻²]
R_c	Taxa de secagem constante	[MT⁻¹L⁻²]
RA	Capacidade de rehidratação	[-]
RC	Raio do cilindro	[L]
RR	Razão de rehidratação	[-]
s	Teor de sólido seco	[MM⁻¹]
SEE	$= \left(\frac{\sum(Y - y)^2}{n - P} \right)^{0,5}$, Desvio padrão de estimação	
t	Tempo	[T]
T	Temperatura	[θ]
T_c	Taxa de congelamento	[LT⁻¹] ou [θT⁻¹]
T_f	Temperatura de fusão	[θ]
T_g	Temperatura de transição vítrea	[θ]
T_g(∞)	Temperatura de transição vítrea limitante	[θ]
T_{r=0}	Temperatura no centro do cilindro	[θ]
T_{RC}	Temperatura na superfície do cilindro	[θ]
UR	Umidade relativa do ar	[-]
V	Volume	[L³]
V_a	Volume da alíquota	[L³]
V_{af}	Volume da aferido	[L³]
V_c	Velocidade de congelamento	[θT⁻¹]
V_d	Volume da diluição	[L³]

V_t	Volume utilizado na padronização	$[L^3]$
V_T	Volume titulado	$[L^3]$
x	fração mássica	$[-]$
X	Umidade	$[MM^{-1}]$
Y	Valores experimentais	$[-]$
y	Valores preditos	$[-]$
WAC	Capacidade de absorver água em relação a perda	$[-]$

SÍMBOLOS GREGOS

α	Difusividade térmica	$[L^2T^{-1}]$
β	Coefficiente de encolhimento	$[-]$
ε	Porosidade	$[-]$
ϕ	Teor de umidade adimensional normalizado	$[-]$
κ	$= \Delta c_{p2} / \Delta c_{p1}$	$[-]$
ξ	Gravidade específica	$[-]$
λ_f	Calor latente de fusão	$[L^2T^{-2}]$
ρ	Massa específica	$[ML^{-3}]$
τ	Taxa de aquecimento	$[\theta T^{-1}]$
ΔH	Entalpia total	$[L^2T^{-2}]$
Δt	Tempo necessário para o centro variar de 0° até T_f	$[T]$
$\Delta \tau$	Tempo necessário para T_i ser igual ao T_f	$[T]$

PARÂMETROS DE EQUAÇÕES

$k, n,$ a, c	Parâmetros relativos às equações semi-empíricas de secagem, dimensional ou adimensional de acordo com as equações
-------------------	--

n_i, n_f X_i, X_{cr}	Parâmetros relativos às equações de Chen & Douglas (1998)
ϕ, γ, q X_m C_G, K D, E M, N	Parâmetros relativos às equações de equilíbrio, dimensional ou adimensional de acordo com as equações
RR_e w k_1, k_2 ψ, θ	Parâmetros relativos às equações de rehidratação, dimensional ou adimensional de acordo com as equações

SUBSCRITOS

1 e 2	Componentes
0	Antes da secagem
a	Ar
ap	Aparente
c	Carboidrato
cz	Cinzas
d	Depois da secagem
e	Equilíbrio
ef	Efetivo
f	Final
g	Gordura
i	Inicial
j	Componentes
w	Água
m	Mistura
out	Valor na saída do secador

p	Proteína
pa	Paralelo
r	Real
rh	Rehidratação
s	Sólido
se	Série
ss	Sólido seco

SOBRESCRITOS

e	“end set”
m	“midpoint”
o	“on set”

ABREVIACÕES

b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida
BRO	Equação de Brooker
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
Eq.	Equação
G	Goiaba
GL	Goiaba liofilizada
LGT	Equação Logarítmica
LW	Equação de Lewis
MPG	Equação de Page modificada
N₂(l)	Nitrogênio líquido
N₂(v)	Vapor de nitrogênio
P	Papaya
PL	Papaya liofilizado
SST	Sólidos solúveis totais
TTEP	Equação de dois termos exponenciais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, devido ao ritmo acelerado da vida das pessoas, quer por motivos profissionais, quer pelas próprias transformações de hábitos da sociedade contemporânea, tem ocorrido uma busca de opções rápidas e práticas, porém saudáveis no que se refere aos costumes alimentares. Por esse motivo, tem se tornado cada vez mais freqüente encontrar nos supermercados uma diversidade de produtos prontos e/ou semi-prontos, instantâneos e desidratados como temperos (cebola, alho, salsa, manjericão), sopas, sobremesas, frutas (abacaxi, maçã, figo, etc.) e até mesmo legumes como tomate seco e beterraba em pó. Isso sem incluir produtos tradicionais como leite e ovo em pó, café solúvel, achocolatados, caldos e a proteína de soja texturizada (“carne” de soja).

O Brasil possui grande variedade de frutas, mas seu clima tropical, com elevada umidade e temperatura, proporciona condições desfavoráveis à conservação de alimentos e principalmente de frutas. As perdas pós-colheita no nosso país atingem altas proporções, acima de 30%. Elas ocorrem, principalmente, devido ao mau acondicionamento e transporte, à inadequada estocagem e conservação das matérias primas que antecedem a comercialização “in natura” ou a industrialização.

A secagem de frutas é empregada para melhorar a estabilidade através da diminuição da atividade de água de modo a minimizar reações químicas e enzimáticas que ocorrem durante a armazenagem do material, assim como agregar

valor e diminuir os desperdícios pós-colheita. Frutas secas são utilizadas principalmente em sobremesas, produtos de panificação e confeitaria, em molhos e recheios. Em países onde frutas frescas não estão disponíveis durante certas épocas do ano, as frutas secas são usadas extensivamente em seu lugar. Estas possibilitam o surgimento de novos tipos de produto (refresco de fruta natural, barras e/ou biscoitos energéticos, complementos alimentares), os quais poderão concorrer com os produtos artificiais tradicionais que, por vezes, contém compostos prejudiciais à saúde como aditivos e conservantes.

As técnicas de secagem mais utilizadas na preservação de frutas são a secagem solar, secagem convectiva, microondas, desidratação osmótica, “foam-mat”, “spray-drying”, liofilização e leito fluidizado (MARQUES et al., 2006). Em se tratando de alimentos, é de grande interesse para a indústria e, principalmente, para o consumidor que, além da qualidade nutricional, características como a aparência, o sabor e o odor dos mesmos sejam preservados. Assim a escolha de um método de secagem adequado pode ser a chave para o sucesso da operação.

A liofilização é conhecida como o processo de secagem que oferece produtos de elevada qualidade. Devido à ausência de água líquida e às baixas temperaturas requeridas no processo, o encolhimento e a migração de sólidos solúveis no interior do material são minimizados, a estrutura porosa do material seco facilita a rápida rehidratação, a retenção de componentes aromáticos voláteis é favorecida e as reações degradativas são minimizadas (RATTI, 2001; GEORGE & DATTA, 2002). No entanto, os elevados custos energéticos devido à energia de sublimação e dessorção, às baixas taxas de secagem, às baixas

temperaturas de condensação e o uso do vácuo limitam sua aplicação em escala industrial (LOMBRANÃ & IZKARA, 1996; LIAPIS et al., 1996).

Alguns trabalhos sobre liofilização vem sendo desenvolvidos no Brasil, LUCAS (1998), BIANCHI et al., (2002) e BOSS et al., (2002), e no âmbito internacional FONTAINE & RATTI (1999), SHARMA & ARORA (1995), GEORGE & DATTA (2002), SHISHEGARHA & RATTI (1999), LOMBRANÃ & IZKARA (1996), LIAPIS et al., (1996), SONG et al.; (2002), CHENG et al., (2002). No entanto, ainda há lacunas no que diz respeito à caracterização de frutas tropicais liofilizadas.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar a liofilização de frutas tropicais como abacaxi, acerola, goiaba, mamão papaya e manga. Para tal fim, o trabalho é composto de estudos experimentais da frente de congelamento e da determinação da velocidade e da taxa de congelamento criogênico, da frente de sublimação e da cinética de liofilização, assim como, da caracterização das propriedades estruturais (densidade aparente, densidade real e porosidade) em função do teor de umidade, da determinação do calor específico (c_p), difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k), e da caracterização das frutas liofilizadas através de parâmetros de qualidade como a temperatura de transição vítrea (T_g), atividade de água (a_w), encolhimento, cor, capacidade de rehidratação, teores de vitamina C, carotenóides totais, cálcio e fósforo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre frutas tropicais, o processo de liofilização e parâmetros de qualidade utilizados para caracterizar alimentos. Tem-se como propósito buscar embasamento para o desenvolvimento do trabalho aqui proposto.

Inicialmente é realizada uma revisão bibliográfica das frutas tropicais, ressaltando sua estrutura morfológica e as perspectivas do mercado nacional de frutas processadas. Posteriormente é apresentado o processo de liofilização, assim como, a importância dos nutrientes e da qualidade física no produto final.

2.1. ASPECTOS MORFOLÓGICOS DAS FRUTAS

As frutas são o órgão dos vegetais superiores resultante do desenvolvimento do ovário. Elas destacam-se pelo grande número de espécies e variedades, apresentando composição química variável no teor de hidratos de carbono e de gorduras e sendo excelentes fontes de carotenóides (β -caroteno, α -caroteno, α -criptoxantina e licopeno), vitaminas (A, C e do complexo B) e minerais, principalmente, cálcio, potássio, sódio, ferro, manganês, zinco, cloro (**FRANCO, 1992**). Nas frutas e vegetais, mais de 80% da composição é água, e o nível de água varia amplamente dependendo dos fatores ambientais. Em geral, a água é distribuída uniformemente através da porção comestível da fruta com

exceção da pele, a qual usualmente contém menos tecido (MCBEAN et al., 1971).

Os tecidos vegetais como as frutas e legumes são constituídos, principalmente por duas estruturas, o protoplasma e a parede celular. O protoplasma é um fluido essencialmente incompressível e altamente viscoso que exerce a pressão hidrostática interna (1-8bar) em oposição à parede celular. A parede celular consiste de microfibrilas celulósicas embebidas numa matriz amorfa de hemicelulose e pectina (AGUILERA et al., 1998; SENADEERA et al., 2000), como mostra a Figura 2.1.

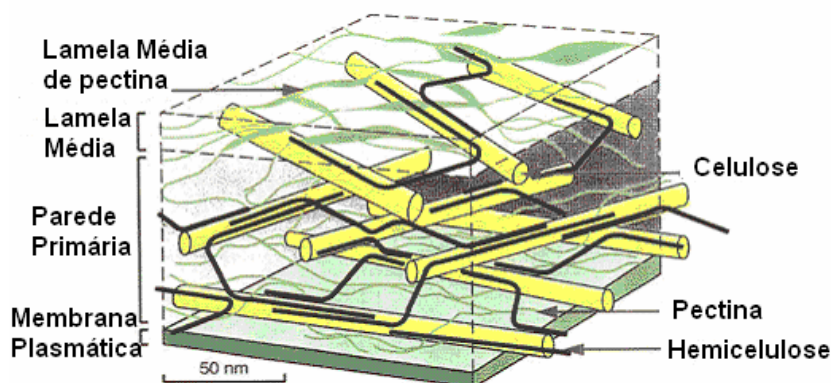


Figura 2.1: Figura esquemática da parede celular (www.daviddarling.info).

Entre as paredes das células adjacentes está uma camada fina chamada lamela média que é em grande parte de pectina e atua como um vínculo intercelular. A hemicelulose e a pectina são aproximadamente 30% do volume total da parede celular e sua remoção conduz ao encolhimento da parede e mudanças nas propriedades físicas (JAYARAMAN & GUPTA, 1995).

Muitas das atividades metabólicas das plantas são realizadas em um tecido não especializado chamado parênquima, que geralmente, compõe todo volume da parte macia, estrutura comestível da planta. O volume interno do parênquima é ocupado por um vacúolo cheio de seiva (**JAYARAMAN & GUPTA, 1995**).

A camada celular externa, a epiderme, protege a superfície, enquanto o suporte mecânico é fornecido por células altamente especializadas chamadas colênquima e esclerênquima, cujas paredes celulares são constituídas por lignina, aumentando a rigidez e a dureza das células. O tecido protetor e a epiderme contêm uma camada extracelular superficial impermeável à água, chamada cutícula. Na cutícula as células da parede celular são espessas e impregnadas com materiais lipídicos (cera e cutina). A água, minerais e produtos orgânicos do metabolismo vegetal são transportados através dos tecidos vasculares, xilema e floema, que apresentam elevado grau de especialização (**JAYARAMAN & GUPTA, 1995**).

2.2. FRUTAS

Os maiores produtores do mundo das quatro principais frutas tropicais, manga, abacaxi, abacate e mamão papaya, são Índia, China, Brasil, México, Tailândia, Filipinas, Indonésia e Nigéria. Frutas exóticas como o maracujá e a goiaba apresentaram em 2002 uma produção de 23% da produção global total, refletindo o contínuo crescimento no setor de frutas (**FAO, 2003**).

A produção de frutas no Brasil supera 34 milhões de toneladas. A base agrícola da cadeia produtiva das frutas abrange 2,2 milhões de hectares, gera 4 milhões de empregos diretos (2 a 5 pessoas por hectare) e um PIB agrícola de US\$ 11 bilhões. A fruticultura voltada especificamente para a agroindústria, com exceção da laranja, ainda é bastante limitada no Brasil. Na maioria dos casos os fruticultores produzem predominantemente para o mercado “in natura”, onde em geral conseguem um retorno maior, apenas o excedente é vendido para a indústria a um preço menor (**TODAFRUTA, 2008**).

No Brasil, praticamente inexistente, em escala comercial, a produção de frutas secas ou dessecadas, como uva passa, ameixa seca, damasco, figo seco. Em 2002 o Brasil importou 172.000 ton de frutas desidratadas, no valor de US\$ 738.000, e exportou 12.000 ton no valor de US\$ 42.000. Portanto, apesar de ser um grande produtor de frutas, o Brasil importa mais frutas desidratadas do que exporta (**TODAFRUTA, 2008**). Entretanto, hoje no Brasil o mercado interno para polpa de fruta encontra-se em expansão e é constituído pelas indústrias de bebidas, pela tradicional agroindústria de doces em massa, sorveterias e confeitarias, além de fabricantes de derivados lácteos e de “baby-foods”.

A tendência é de que o consumo das frutas tropicais “in natura” se torne menor que seu consumo industrializado e por isto a agroindústria é parte importante da cadeia de frutas. Ela agrega valor às frutas, reduz os desperdícios e as perdas oriundas dos processos de seleção e classificação, promove o aproveitamento dos excedentes de safra, cria empregos permanentes e satisfaz o novo perfil do consumidor que busca alimentos saudáveis e com praticidade.

2.2.1. Abacaxi (*Ananás sativa*)

O abacaxi é procedente da América Tropical, sua polpa é refrescante e cheia de caldo com um perfume forte e sabor variado, ora dulcíssimo, ora bastante ácido. A Figura 2.2 ilustra o abacaxi.



Figura 2.2: Abacaxi (*Ananás sativa*).

A cultura do abacaxi no Brasil obteve um significativo aumento de produção e área colhida de 1994 a 2001. Em área cultivada passou de cerca de 45 mil ha para mais de 63 mil ha nesse período e com isso, a produção saltou de cerca de 2 milhões de toneladas registrados em 1994 para mais de 3,1 milhões em 2001 (TODAFRUTA, 2007).

O sabor e o aroma característicos do abacaxi são atribuídos à presença e aos teores de diversos constituintes químicos, ressaltando entre eles os açúcares e os ácidos responsáveis pelo sabor, e compostos voláteis associados ao aroma. Os carotenóides são os responsáveis pela coloração amarela da polpa e as vitaminas e os minerais estão relacionados com o valor nutritivo, sobressaindo o ácido ascórbico (vitamina C) e o potássio. Os principais ácidos responsáveis pela acidez

são o cítrico e o málico, os quais contribuem respectivamente com 80% a 20% da acidez total (TODA FRUTA, 2007).

A Tabela 2.1 apresenta os teores de alguns dos nutrientes encontrados no abacaxi, importantes na dieta alimentar humana.

Tabela 2.1: Composição nutricional do abacaxi.

Componentes	Franco (1992)	IBGE (1999)	USDA (2001)
X(% b.u.)	-----	85,4	87,0
Proteína (g/100g)	0,40	-----	0,00
Vitamina C (mg/100g)	10,9	61,0	15,0
Cálcio (mg/100g)	18,0	18,0	7,0
Fósforo (mg/100g)	8,0	8,0	7,0

2.2.2. Acerola (*Malpighia glabra*)

A acerola (*Malpighia glabra*), também conhecida como cereja das Antilhas, é originária da América Tropical, sendo amplamente cultivada nas regiões nordeste e sudeste do Brasil (TODAFRUTA, 2007).

A acerola apresenta formas arredondadas, ovaladas ou mesmo cônicas com uma casca fina e delicada. O tamanho pode variar de 1 a 2,5 cm de diâmetro e o peso de 2 a 12 g. Os frutos quando maduros apresentam diferentes tonalidades que vão do amarelo ao vermelho intenso ou roxo, Figura 2.3. Ela apresenta, normalmente, três sementes que podem corresponder a aproximadamente, 10% do peso total da fruta. Seu sabor varia de levemente ácido a muito ácido (ALVES, 2003).



Figura 2.3: Acerola (*Malpighia glabra*).

O Brasil é o maior produtor, consumidor e exportador de acerola no mundo (CARVALHO, 2000). Contudo, é na região nordeste, por suas condições de solo e clima, onde a acerola melhor se adapta (PAIVA et al., 1999).

Devido ao reduzido tamanho, por possuir sementes grandes e à alta perecibilidade dos frutos, com perdas pós-colheita de até 40%, (OLIVEIRA & SOARES FILHO, 1998), seu consumo “in natura” se torna limitado. Mas o seu processamento como geléias, sucos, néctar, bala, licor, sorvete, cápsulas de vitamina C e produtos liofilizados, tem sido bastante explorado (ALVES 2003).

As indústrias processadoras de frutas tropicais processam, no Brasil, cerca de 34,40 mil toneladas de acerolas por ano, o que equivale a 7,16% do total de frutas processadas por estas empresas. As acerolas processadas geram, aproximadamente, 18 mil toneladas de sucos e polpas por ano, concentrando-se esta produção na região nordeste (ASTN & APEX, 2001).

O grande sucesso da acerola deve-se, principalmente, aos elevados teores de vitamina C, variando de 500,90 mg/100g (MOURA et al., 2002) a 3094,43 mg/100g (SANTOS et al., 2003). Entretanto, além de ser fonte potencial de vitamina C, a acerola é, também, importante fonte de β -caroteno e de outros carotenóides, que, além de atividade pró-vitamina A, participam como

antioxidantes no sistema biológico. Ao contrário da vitamina C, cujo teor é reduzido durante a maturação da acerola, os carotenóides apresentam aumento na concentração com a maturação das frutas (TODAFRUTA, 2007).

Os principais carotenóides encontrados na acerola são o β -caroteno, em concentrações que variam entre 400-2.580 mg/100g, e a β -criptoxantina, em concentrações que variam entre 50-360 mg/100g. Entretanto, em decorrência da alta instabilidade destes compostos naturais, o teor dos mesmos pode ser alterado em função do processamento e estocagem da acerola (TODAFRUTA, 2007).

A cor vermelha da acerola, no estágio maduro, decorre da presença de antocianinas, cujo teor varia de 3,81 a 47,36 mg/100g (LIMA et al., 2002).

A Tabela 2.2 apresenta a composição nutricional da acerola.

Tabela 2.2: Composição nutricional da acerola.

Componentes	EMBRAPA (1995)	USDA (2001)
X (% b.u.)	----	91,0
Proteína (g/100g)	-----	0,00
Vitamina C (mg/100g)	2000 a 5000	1678
Cálcio (mg/100g)	11,7	12,0
Fósforo (mg/100g)	10,9	11,0

2.2.3. Goiaba (*Psidium guajava*)

A goiaba (*Psidium guajava* L.), Figura 2.4, pertence à família Myrtaceae, que é composta por mais de 70 gêneros e 2.800 espécies. Atualmente, é cultivada em todas as regiões tropicais e sub-tropicais do mundo (TODAFRUTA, 2007).



Figura 2.4: Goiaba (*Psidium guajava*).

O Brasil está entre os principais produtores de goiaba do mundo, sendo o seu cultivo em escala comercial desde o Rio Grande do Sul até o Maranhão, com destaque para o Estado de São Paulo (4.084 ha, 151.285 ton) (TODAFRUTA, 2007).

Durante a Segunda Guerra Mundial, a goiaba foi usada como suplemento na alimentação dos soldados nas regiões frias (EDUCAR, 2001) e hoje é uma das principais matérias-primas utilizadas pela indústria de conservas, permitindo várias formas de aproveitamento: purê, polpa, néctar, suco, compota, sorvete e doce.

A goiaba tem grande valor nutritivo, principalmente pelo seu alto teor de vitamina C e licopeno, também possui as vitaminas A e B₁ e sua espessa, porém tenra casca contém altos teores de tanino. A Tabela 2.3 mostra a composição nutricional da goiaba.

Tabela 2.3: Composição nutricional da goiaba.

Componente	Franco (1992)	IBGE (1999)	USDA (2001)
X(%)		80,8	86,0
Proteína (g/100g)	0,90	-----	1,0
Vitamina C (mg/100g)	45,6	218,0	184,0
Cálcio (mg/100g)	17,0	22,0	20,0
Fósforo (mg/100g)	30,0	26,0	25,0

2.2.4. Mamão Papaya (*Carica papaya*)

O mamão papaya (*Carica papaya*) é uma fruta nativa da América tropical, tendo seu cultivo difundido em várias regiões tropicais. Ele é uma baga polposa e piriforme com uma só cavidade grande, em cujas paredes encontram-se aderidas, mediante tecidos filamentosos suaves, numerosas sementes negras envolvidas em mucilagem transparente (PRADO, 1999). Sua polpa é doce, alaranjada, suculenta e aromática, Figura 2.5.

Figura 2.5: Mamão papaya (*Carica papaya*).

No Brasil, dentre as frutas tropicais, o mamão papaya foi o que apresentou um significativo crescimento nos últimos dez anos, com expansão da cultura para

diversas regiões, destacando-se como principais estados produtores a Bahia e o Espírito Santo, com cerca de 25.965 hectares de área plantada. Com produção em torno de 11.745 ton, destinada a exportação (TODAFRUTA, 2007).

O valor nutritivo da fruta é mostrado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Composição nutricional do mamão papaya.

Componentes	Franco (1992)	IBGE (1999)	USDA (2001)
X(% b.u.)	-----	90,7	89,0
Proteína (g/100g)	0,20	-----	1,0
Vitamina C(mg/100g)	20,5	46,0	62,0
Cálcio (mg/100g)	21,0	20,0	24,0
Fósforo (mg/100g)	26,0	13,0	5,0

A importância dessa espécie deve-se principalmente ao grande aproveitamento dos frutos consumidos “in natura” ou verdes, em doces industrializados, ou para extração da papaína e da pectina. Tais enzimas proteolíticas possuem excepcionais qualidades digestivas, sendo utilizadas industrialmente no amaciamento de carnes e na fabricação de remédios contra a dispepsia (PRADO,1999).

2.2.5. Manga (*Mangifera indica*)

A manga (*Mangifera indica*) pertence à família *Anacardiaceae* e está entre as frutas tropicais de maior expressão econômica nos mercados brasileiro e internacional (BRANDÃO et al., 2003). A manga pode ser alongada, ovóide ou

arredondada com casca esverdeada e com manchas pretas, amarelas ou róseas quando madura, Figura 2.6.



Figura 2.6: Manga (*Mangifera indica*).

Sua polpa é carnosa, succulenta, de coloração amarela ou amarelo-alaranjada e fibrosa em algumas variedades. A semente é achatada e de tamanho variável. Além de sua aparência exótica, a manga é ótima fonte de carotenóides, carboidratos (BRANDÃO et al., 2003; SANTOS, 2003) e vitamina C (SCHNEIDER, 1984).

O Brasil está entre os principais países produtores de manga do mundo e sua produção em 2004 chegou a 845 mil toneladas. Em 2000 o Brasil produziu 538 mil toneladas e desse total, exportou-se 94 mil toneladas o que representou 17,4% da produção brasileira, os 82,6% restantes da produção ficou para a comercialização e consumo no mercado interno brasileiro (PINTO, 2002; FAO, 2005).

No Brasil são cultivadas diferentes variedades de manga como a *Bourbon*, *Espada*, *Coqueiro* e *Ouro* e outras de ampla aceitação no mercado como *Tommy*

Atkins, Haden, Keitt, Palmer (SUGAI, 2002). A variedade norte-americana *Tommy Atkins* possui uma polpa de cor amarelo-escura, de textura firme e consistente, com fibras finas e abundantes, correspondendo 80% do peso do fruto e tem 15% de sólidos solúveis (TODAFRUTA, 2007; SANTOS, 2003). Esta variedade tem boa aceitação no mercado nacional e internacional, sendo que sua comercialização no mercado brasileiro representa 79% da área plantada. Seus principais atributos são o bom rendimento físico e a boa resistência ao transporte a longas distâncias (PINTO, 2002).

A composição química da manga varia com as condições de cultura, variedade, estágio de maturação, mas em geral, a fruta “in natura” tem um alto teor de sólidos solúveis totais (SST), pobre em fontes de minerais e o conteúdo de açúcares é alto se comparado a muitas frutas (SANTOS, 2003). A porcentagem de SST na manga, varia de 6,65 a 21,9%, dependendo do cultivar e do estágio de maturação do fruto. Algumas variedades apresentam teores mais baixos, como a *Tommy Atkins*, com aproximadamente 12,0% no início da maturação (COCOZZA, 2003). A Tabela 2.5 apresenta a composição nutricional da manga.

Tabela 2.5: Composição nutricional da manga.

Componentes	Franco (1992)	IBGE (1999)	USDA (2001)
X(% b.u.)		83,50	82,00
Proteína (g/100g)	0,40	-----	1,00
Vitamina C (mg/100g)	43,00	53,00	28,00
Cálcio (mg/100g)	21,00	12,00	10,00
Fósforo (mg/100g)	17,00	12,00	11,00

2.3. LIOFILIZAÇÃO

Uma atenção especial tem sido direcionada para o desenvolvimento de técnicas de secagem de frutas para reduzir os desperdícios e as perdas pós-colheita, resultando no aproveitamento dos excedentes de safra e na comercialização de “commodities sazonais”. Diante de seu elevado valor nutricional e comercial as frutas requerem uma atenção especial, no sentido da adoção de uma técnica de desidratação, que permita torná-las um veículo adequado de nutrientes e vitaminas, enriquecendo produtos existentes no mercado ou ocasionando a criação de novos produtos isentos de conservantes.

A liofilização é uma técnica de secagem que retira a umidade contida no material através do congelamento da parte líquida e posterior sublimação do gelo. Por trabalhar com baixas temperaturas e, geralmente sob vácuo, esse processo é recomendado para materiais termosensíveis, materiais biológicos (fungos, enzimas, tecidos, sangue, cobaias), farmacêuticos (antibióticos, vacinas, soros), alimentos (sucos, carnes, legumes, frutas) e produtos químicos; gerando produtos de qualidade superior quando comparados às outras técnicas de secagem. **(PITOMBO, 1989; LOMBRAÑA & IZKARA, 1996; RATTI, 2001).**

Não se sabe a data certa e nem o local do surgimento da liofilização. **ADAMS (1991)** sugere que esta técnica surgiu da preservação de peixes pelos esquimós através da desidratação dos mesmos pelos ventos árticos secos. Em 1933 o laboratório Flasdorf da Universidade da Pensilvânia preparou, através da liofilização, os primeiros produtos utilizados em clínica **(MOIA, 1994).**

Na segunda guerra mundial a liofilização auxiliava na preservação de sangue e tecidos humanos e, em 1942 Greaves produziu plasma sangüíneo para o exército (CELIKER & KISAMKEK,1984). A liofilização também foi utilizada na alimentação dos astronautas e muitas vezes nas missões espaciais da NASA. A partir daí, a liofilização passou a despertar o interesse das indústrias, já que o processo poderia trazer vantagens na qualidade, estocagem e transporte do produto.

As vantagens da liofilização perante outros tipos de secagem são decisivas, uma vez que:

- reduz em muito a desnaturação oxidativa e também as reações degradativas (MUJUMDAR 1995);

- o produto pode ser reconstituído com grande facilidade, pois a estrutura dos poros formada se assemelha a uma colméia (COHEN & YANG, 1995), gerando boa permeabilidade no produto;

- ocorre preservação das propriedades químicas e/ou físicas do material;

- as condições operacionais não propiciam a desnaturação protéica, a perda de compostos voláteis (sabor e aroma) e vitaminas termosensíveis, assim como dificultam a proliferação de microorganismos e

- o encolhimento é mínimo, não ocorre formação de camadas duras e impermeáveis - “case-hardening”, e não há migração de sólidos solúveis para a superfície durante a secagem.

Apesar do elevado custo do processamento e conseqüentemente do produto final, a liofilização é amplamente difundida e utilizada por indústrias farmacêuticas e alimentícias e institutos de pesquisa.

A liofilização divide-se em três estágios principais: congelamento, sublimação e dessecamento, que serão descritos a seguir.

2.3.1. Congelamento

O congelamento é o primeiro estágio do processo de liofilização. O sucesso da liofilização depende significativamente deste estágio, uma vez que ele define a forma do poro, o tamanho do poro, a distribuição dos poros e a conectividade dos poros na camada seca formada durante a sublimação, e influenciando, conseqüentemente, os parâmetros que caracterizam a transferência de massa e de calor no produto seco durante a secagem primária e secundária. Se os cristais de gelo são pequenos e descontínuos então a taxa de transferência de massa de vapor de água pode ser limitada. Por outro lado, se o tamanho dos cristais de gelo é formado de maneira apropriada, e a dispersão da solução pré-eutética e pós-eutética congelada é homogênea, a taxa de transferência de massa de vapor de água na camada seca pode ser elevada e o produto pode secar mais rapidamente (LIAPIS et al., 1996).

O congelamento é um processo de transferência de calor em estado transiente em que os alimentos perdem calor através da superfície de transferência térmica e transferem calor do material (“bulk”) para o meio refrigerante. A transferência de calor no “bulk” é realizada através da combinação da condução no sólido e da convecção no líquido refrigerante. A entalpia total (ΔH) que é removida durante o congelamento de alimentos em função da temperatura

depende da variação da temperatura do material, do calor específico e da massa da amostra como mostra a seguinte equação (McCARTHY & REID, 1997):

$$\Delta H = m \cdot [c_{p(\text{innatura})} \cdot (T_i - P_c) + \lambda_f + c_{p(\text{cong.})} \cdot (P_c - T)] \quad (2.1)$$

onde m é a massa da amostra, $c_{p(\text{cong.})}$ e $c_{p(\text{in natura})}$ são os calores específicos do material congelado e “in natura”, respectivamente, λ_f é o calor latente de fusão e P_c e T_i são o ponto de congelamento do material e a temperatura inicial, respectivamente. O primeiro termo dentro dos colchetes representa o calor removido para resfriar o produto até seu ponto de congelamento, através do calor sensível, o segundo é a entalpia de fusão, ou seja, o calor latente, e o terceiro é calor removido para resfriar o produto congelado até a temperatura final, T .

Dependendo do tempo de congelamento e de como ele se processa, têm-se diferentes velocidades de congelamento e taxas de congelamento resultantes.

A velocidade de congelamento (V_c) pode ser calculada pela equação:

$$V_c = \frac{T_i - T_f \text{ [}^\circ\text{C/s]}}{\Delta\tau} \quad (2.2)$$

onde T_i é temperatura inicial do material, T_f a temperatura final do material, $\Delta\tau$ o tempo necessário para a temperatura cair de T_i para T_f .

De acordo com PITOMBO (1989) apud LUCCAS (1998), a velocidade de congelamento pode ser classificada como:

- muito lenta: abaixo de $0,01^\circ\text{C/s}$;

- lenta: de 0,01°C/s a 0,06°C/s;
- rápida: 0,06°C/s a 50°C/s e
- super-rápida: acima de 50°C/s.

A taxa de congelamento é comumente definida como o quociente da meia espessura do produto dividido pelo tempo necessário para a temperatura do centro do material variar de um certo valor para o valor desejado (**KUPRIANOFF, 1964; CHEN & PAN, 1995**). Porém essa definição varia de acordo com os autores e pode ser adotada também, a notação de taxa de congelamento em termos de °C/s. As equações que se seguem representam, respectivamente, essas duas notações:

$$T_c = \frac{0,5 \cdot L}{\Delta t} \text{ [mm/min]} \quad (2.3)$$

$$T_c = \frac{0 - T_f}{\Delta t} \text{ [°C/s]} \quad (2.4)$$

onde T_c é taxa de congelamento, L a espessura do material, Δt o tempo necessário para a temperatura do centro do material variar de 0°C até T_f e T_f a temperatura final desejada para o material congelado.

As taxas de congelamento podem ser baixas ou elevadas. A forma, o tamanho e a distribuição dos cristais de gelo formados no material são determinados por essa taxa de congelamento (**LIAPIS et al., 1996; REY, 1964; MOIA, 1994**) onde baixas taxas de congelamento originam cristais de gelo e

poros grandes no produto e, altas taxas de congelamento produzem cristais de gelo e poros menores (**REY, 1964; PITOMBO, 1989**).

PARTMANN (1975), observou que elevadas taxas de congelamento retém melhor a qualidade do produto em relação a taxas de congelamento lentas. **DELGADO & RUBIOLO (2005)**, também verificaram que o congelamento de morangos a taxas elevadas manteve a integridade das células isodiamétricas dos tecidos parênquimais com membranas intactas devido à formação de cristais de gelo de tamanho pequeno, que ao crescerem não danificam a parede celular, pois a nucleação foi principalmente intracelular. Os autores também observaram que taxas de congelamento lentas produzem alterações nas propriedades de transporte das membranas celulares, resultando em desnaturação protéica e alterações nas interações proteína-lipídios. Como consequência da deterioração da membrana há perda de habilidade para atuar como membrana semi-permeável ou barreira difusional. Isto tem consequências práticas em termos de lavagem de substâncias celulares dos tecidos e perda de água, causando mudanças nas propriedades térmicas, aroma e paladar (**DELGADO, 1997**).

Na criogenia (usando nitrogênio líquido ou dióxido de carbono) ocorre o rápido congelamento das camadas externas com formação de barreiras que retém a umidade e o aroma do produto. **GROUT et al. (1991)** verificaram que o congelamento utilizando esta técnica oferece melhor textura e aroma ao material após o seu derretimento, quando comparado aos demais.

AGNELLI & MASCHERONI (2002) observaram que a coloração de alguns materiais (hambúrguer, frango e aspargo) congelados pelo método da criogenia foi melhor quando comparado ao congelamento convencional. Isto foi

atribuído à formação de grande quantidade de pequenos cristais de gelo que refletiram a luz diferentemente. No entanto, caso o tempo de congelamento utilizando a criogenia seja excessivo haverá ruptura do material causando danos estruturais ao mesmo.

A criogenia tem elevado consumo de gás ou líquido refrigerante (mais de 1 kg de N₂ por kg de produto processado), portanto elevados custos operacionais. Assim este método de congelamento é indicado somente para produtos de elevado valor comercial como frutos do mar e frutas (**SALVADORI & MASCHERONI, 2002**).

Diante da sua importância é necessária uma investigação sobre o estágio do congelamento, de modo que os cristais de gelo sejam contínuos e altamente conectados, e que seu tamanho e forma ofereçam a máxima taxa de transferência de massa e calor na estrutura seca durante a secagem primária e secundária, assim como, uma elevada taxa de rehidratação.

2.3.2. Sublimação ou Secagem Primária

A sublimação ou secagem primária é um fenômeno essencialmente endotérmico e por esse motivo calor deve ser fornecido ao sistema durante todo o processo. Isso pode ser feito de diferentes maneiras: mecanismos condutivos, radiação ou combinados (convecção/radiação, condução/radiação).

O solvente congelado é removido por sublimação, isto requer que a pressão do sistema (liofilizador) no qual o produto está sendo seco seja menor, ou próximo, à pressão de vapor de equilíbrio do solvente congelado. Se este solvente

for água pura congelada, então a sublimação da água pura será a pressão absoluta de 4,58 mmHg (6,1 mbar), assim o material deve ser resfriado abaixo de 0°C para manter a água no estado congelado (LUCCAS, 1998).

Por esta razão durante a secagem primária a temperatura da camada congelada é mantida à -10°C ou a uma pressão absoluta de 2 mmHg (2,67 mbar) ou menor. O calor latente fornecido para que ocorra a sublimação (2.840 kJ/kg gelo) pode ser conduzido através da camada de material seca (q_I) e/ou da camada congelada (q_{II}), como mostra a Figura 2.7.

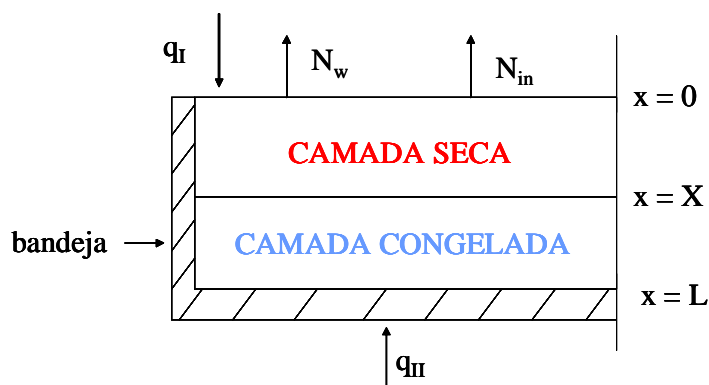


Figura 2.7: Esquema da transferência de calor e massa durante a liofilização.

A partir da Figura 2.7 também é possível visualizar os fluxos mássicos de água (N_w) e de inerte (N_{in}) transferidos durante o processo de liofilização, assim como a evolução da frente de sublimação ($x = X$).

Quando as moléculas de água sublimam o vapor d' água formado carrega uma quantidade significativa de calor latente de sublimação (2.840 kJ/kg gelo) e assim, a temperatura do produto congelado é reduzida. Caso não exista nenhum

calor abastecendo o produto através de uma fonte térmica, a pressão de vapor d' água na temperatura do produto alcança o mesmo valor que a pressão parcial de vapor de água da câmara de secagem, e o sistema entra em equilíbrio e não ocorrerá nenhuma sublimação de água do produto.

A quantidade de calor que pode ser fornecida ao produto não pode ser aumentada livremente porque existem certas condições limite que tem que ser satisfeitas durante a secagem primária. Uma das limitações é a temperatura máxima que o produto seco (camada seca, Figura 2.7) pode tolerar sem que haja perda da bioatividade, mudança de coloração, reações químicas, bioquímicas degradativas e deformações estruturais na camada seca. A temperatura máxima que o produto pode tolerar sem sofrer os danos mencionados é chamada de temperatura de "scorch" (T_{scor}) (LIAPIS et al.,1996).

Algumas limitações têm que ser feitas com relação à máxima temperatura na camada congelada para que esta permaneça congelada. A fusão na interface de sublimação ou alguma fusão que aconteça na camada congelada pode ocasionar um aumento de defeitos como inchaço, encolhimento e topologias estruturais preenchidas com solução. Quando ocorre a fusão em algum ponto da camada congelada a remoção da umidade por sublimação pode não acontecer.

Se o material tem uma forma vítrea e se a temperatura de congelamento mínima for excedida durante a secagem primária o fenômeno de colapso pode ocorrer, ocasionando perda de rigidez na matriz sólida.

Em geral a estabilidade do produto está relacionada com a temperatura da camada congelada durante a secagem primária. A temperatura máxima que a

camada congelada pode tolerar sem sofrer danos é dada pela temperatura de fusão da interface de sublimação da camada congelada (T_m).

A sublimação é o estágio mais estudado dentro da liofilização e existem na literatura vários trabalhos de modelagem e otimização dessa etapa para materiais e condições de operação diversas. Para avaliar a secagem primária e obter informações mais precisas da frente de sublimação é necessário obter o perfil de temperatura da secagem primária durante a liofilização.

O final da secagem primária e início da secagem secundária acontece quando não existir mais camada congelada, ou seja, não existir a interface de sublimação.

2.3.3. Dessorção ou Secagem Secundária

Consiste na retirada de água que está ligada à estrutura do material. Ocorre com velocidade menor que a sublimação, já que a concentração de umidade é menor e a água não está livre (5% a 10% do total de água do material). O tipo de fornecimento de calor é o mesmo que na sublimação e a temperatura não deve exceder 30 ou 50°C, dependendo do material (**LUCCAS, 1998**).

Essa etapa deve acontecer até que a umidade residual seja tão pequena quanto a que o material necessite para manter sua estabilidade e qualidade por longo tempo. No caso de materiais bioquímicos e farmacêuticos a umidade deve estar entre 0,1% e 1,0% e, para alimentos, entre 2,0% e 10,0% (**REY, 1964**).

2.3.4. Cinética de Secagem

O estudo sobre liofilização cresce de importância quando se trata de materiais para os quais as informações sobre o comportamento cinético de secagem são escassas, possibilitando o estudo da influência das variáveis do processo sobre a transferência de massa. Neste sentido, o estudo da cinética de secagem é de fundamental importância para a predição das equações de taxa de secagem utilizadas na modelagem dos fenômenos de transferência na liofilização.

A partir dos estudos de secagem se observa dois ou mais períodos distintos de secagem. Inicialmente, materiais com elevada umidade apresentam um período durante o qual a secagem ocorre a taxa constante. Durante essa etapa a taxa de secagem é controlada pela difusão de vapor de água através da interface ar - superfície de camada seca. Em seguida, são observados um ou mais períodos em que a taxa de secagem é decrescente, quando a migração interna de umidade controla o processo de secagem. Os períodos a taxa constante e decrescente são separados por um teor de umidade do sólido conhecido por umidade crítica.

Na literatura são encontrados diversos modelos empíricos e semi-empíricos para descrever a cinética de secagem. O objetivo é buscar uma forma de representar a cinética de secagem que melhor se ajuste aos dados experimentais e assim, obter as equações de taxa de secagem para utilização na modelagem da liofilização de frutas tropicais. A Tabela 2.6 apresenta as equações de secagem semi-empíricas mais utilizadas.

Em analogia à lei de resfriamento de Newton, **LEWIS (1921)** propôs a Equação (2.5). As Equações (2.6) a (2.10) são equações oriundas de modificações

empíricas da equação de **LEWIS (1921)**, sendo k e n parâmetros ajustáveis. O parâmetro k , denominado constante de secagem varia com a temperatura segundo uma função do tipo Arrhenius. Os parâmetros das equações agrupadas na Tabela 2.6 apresentam uma forte dependência com as variáveis operacionais, fazendo com que a aplicação das mesmas fique restrita à faixa de condições de operação na qual foram estimadas (**PRADO, 1999**).

CHEN & DOUGLAS (1998) propuseram as Equações (2.11), (2.12) e (2.13). Uma relação simplificada entre taxa de secagem e umidade foi empregada para descrever o período de taxa de aquecimento, Equação (2.11). O período de taxa constante é representado pela Equação (2.12). A lei de potência foi utilizada para representar o período de taxa decrescente, Equação (2.13).

Outra maneira de representar a taxa de secagem é baseada na curva de secagem generalizada para um material específico, a partir de dados experimentais. A taxa de secagem relativa é assumida como sendo uma função única do teor de umidade característico, possibilitando assim uma análise a parâmetros agrupados do comportamento de secagem de um dado material, **KEEY & SUZUKI (1974)**. No modelo a taxa de secagem e o teor de umidade são normalizados por uma taxa de secagem constante e pelo teor de umidade crítico. A função taxa de secagem relativa é representada pela Equação (2.14) e as variáveis normalizadas pelas Equações (2.15) e (2.16).

Tabela 2.6: Equações semi-empíricas para a cinética de secagem.

Equação	Representação Matemática	Referência
Lewis	$MR = \exp(-k \cdot t)$ (2.5)	Lewis (1921)
Page	$MR = \exp(-k \cdot t^n)$ (2.6)	Page (1949)
Page Modificada	$MR = \exp(-(k \cdot t)^n)$ (2.7)	Overhults et al. (1973)
Brooker	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t)$ (2.8)	Brooker et al. (1974)
Logarítmica	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$ (2.9)	Lahsasni et al. (2004)
Dois Termos Exponenciais	$MR = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)$ (2.10)	Lahsasni et al. (2004)
Chen & Douglas	$\frac{R}{R_c} = \frac{1 - e^{-n_i \left(\frac{X_0 - X}{X_0 - X_i} \right)}}{1 - e^{-n_i}}$ $X_i < X \leq X_0$ (2.11)	Chen & Douglas (1998)
	$\frac{R}{R_c} = 1$ $X_{cr} \leq X \leq X_i$ (2.12)	
	$\frac{R}{R_c} = 1 - \left(1 - \frac{X}{X_{cr}} \right)^{n_f}$ $X < X_{cr}$ (2.13)	
Curva Generalizada	$f = a\Phi^n$ (2.14)	Van Meel (1958)
	onde, $f = \frac{\left(\frac{dM}{dt} \right)}{\left(\frac{dM}{dt} \right)_{cr}}$ (2.15)	
	$\Phi = \frac{X - X_e}{X_{cr} - X_e}$ (2.16)	

$$* MR = (X - X_e)/(X_0 - X_e)$$

2.4. QUALIDADE NUTRICIONAL

O stress oxidativo, induzido por espécies reativas do oxigênio (ROS), é um importante contribuinte para o desenvolvimento de doenças crônicas, como câncer, doenças cardiovasculares, osteoporose e diabetes. Os antioxidantes naturais presentes em frutas e vegetais ganharam interesse dos consumidores e da comunidade científica, uma vez que estudos epidemiológicos indicaram que o consumo freqüente de frutas e vegetais está associado com menores riscos de doenças crônicas. Os efeitos dos antioxidantes naturais presentes nas frutas e vegetais estão relacionados com três grandes grupos: vitamina C, fenólicos e os carotenóides. O ácido ascórbico e os fenólicos são conhecidos como antioxidantes hidrofílicos, enquanto os carotenóides são conhecidos como antioxidantes lipofílicos (THAIPONG et al., 2006).

2.4.1. Ácido Ascórbico (Vitamina C)

A vitamina C, incluindo ácido ascórbico e ácido dehidroascórbico, é um dos mais importantes fatores de qualidade nutricionais em muitas horticulturas. A vitamina C tem múltiplas funções no organismo. É necessária para a produção e manutenção do colágeno; responsável pela cicatrização de feridas, fraturas, contusões e sangramentos gengivais; reduz a suscetibilidade à infecção, desempenha papel na formação de dentes e ossos, aumenta a absorção de ferro e previne o escorbuto. Desse modo, a vitamina C é importante no desenvolvimento e manutenção do organismo humano (MAIA et al., 2007).

O ácido ascórbico é amplamente encontrado nas frutas cítricas, na acerola, na goiaba, no mamão papaya, nas folhas cruas de vegetais e tomates. O abacaxi é boa fonte quando ingerido em grandes quantidades. O teor de vitamina C, em frutas e vegetais, pode ser influenciado por vários fatores, entre os quais: grau de maturação, tratos culturais, condições de plantio, manuseio pré e pós-colheita, bem como estocagem (**RIGHETTO, 2003**).

A administração da temperatura na pós-colheita é o fator mais importante para manter o teor de vitamina C nas frutas e vegetais. As perdas deste nutriente aumentam devido aos longos períodos de estocagens, elevadas temperaturas, baixa umidade relativa, danos físicos e resfriamento. Isto acontece porque o ácido ascórbico é facilmente oxidado, especialmente em soluções aquosas, e grandemente favorecido na presença de O₂, íons metálicos pesados, Cu²⁺, Ag⁺ e Fe³⁺ e em pH alcalinos (**LEE & KADER, 2000**). A concentração de sal e açúcar, e a presença de enzimas também podem contribuir para a deterioração da vitamina C (**RIGHETTO, 2003**).

Existem numerosos procedimentos analíticos para detectar o ácido ascórbico, mas nenhum é totalmente satisfatório, seja por sua falta de estabilidade ou porque a maioria dos alimentos possui numerosas substâncias interferentes.

Para a quantificação do ácido ascórbico, é necessário primeiramente extraí-lo dos tecidos com soluções ácidas para prevenir a oxidação do ácido ascórbico. Entre as soluções extratoras utilizadas estão as de ácido metafosfórico, oxálico, acético, tricloroacético e suas combinações, ou ainda estas mesmas soluções e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). A maioria dos métodos de determinação química do ácido ascórbico é baseada na sua eficiência como agente

reduzidor, embora esta não seja a única propriedade do ácido ascórbico em sistemas alimentares (**RIGHETTO, 2003**).

A estabilidade do ácido ascórbico e do β -caroteno em acerola liofilizada foi estudada por **LEME et al., (1973)**, que verificaram uma perda média de 5,0% de ácido ascórbico após o processo e de 1% durante o armazenamento a temperatura ambiente por 4 a 9 meses.

UDDIN et al., (2002) estudaram a cinética de degradação da vitamina C da goiaba liofilizada durante o seu armazenamento, e verificaram que ela representa uma cinética de 1ª ordem. Os autores também verificaram que a velocidade da reação de degradação aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento da atividade de água. A velocidade da reação aumentou cinco vezes quando a atividade de água aumentou de 0,43 para 0,97.

Resultados semelhantes foram obtidos por **PITOMBO (1999)** para o suco de laranja liofilizado e por **PITOMBO & CANTELMO (2000)** para o suco de acerola liofilizado. Estes autores observaram ainda que para as temperaturas estudadas 15, 25, e 35°C a perda de vitamina C apresentou um ponto crítico para a atividade de água igual a 0,7 onde a perda foi mais acentuada.

KAREL & NICKERSON (1964) sugeriram que o teor de umidade no produto desejado deve ser o menor possível para prevenir a perda de ácido ascórbico.

2.4.2. Carotenóides Totais

Os carotenóides são pigmentos naturais sintetizados por plantas e microorganismos, mas não pelos animais. As frutas como goiaba, melancia,

papaya, manga, pitanga, damasco, caqui e vegetais como tomate, cenoura, milho, pimentão, espinafre e brócolis, constituem as maiores fontes de carotenóides na dieta humana (WILBERG & RODRIGUEZ-AMAYA, 1995; RAO & RAO, 2007; ROLDÁN-GUTIÉRREZ & CASTRO, 2007; QUEK et al., 2007). Os carotenóides estão presentes como micro-nutrientes nas frutas e vegetais e são responsáveis pelas suas colorações. A presença de β -caroteno e α -caroteno são responsáveis pelas cores amarela-laranja, α -criptoxantina pelo laranja, a luteína pelo verde-escuro e o licopeno pelo vermelho. Mais de 600 tipos de carotenóides tem sido identificados na natureza, contudo, apenas 40 estão presente na dieta humana, e destes 40 apenas 20 tem sido identificados nos tecidos e no sangue humano. Assim, próximo de 90% dos carotenóides na dieta e no corpo humano são representados pelo β -caroteno, α -caroteno, α -criptoxantina, luteína, licopeno e a zeaxantina (RAO & RAO, 2007; HORNERO-MÉNDEZ & MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2007).

Todos os carotenóides possuem uma estrutura química de poliisoprenóide, uma longa cadeia de ligações duplas conjugadas. Os diferentes carotenóides são derivados essencialmente, por hidrogenação, dehidrogenação, ciclização, oxidação ou combinações desses processos. A propriedade chave dos carotenóides é quelar o oxigênio “singlete”^{*} e os radicais livres. Esta capacidade depende do número de duplas ligações conjugadas presente na sua estrutura química (ROLDÁN-GUTIÉRREZ & CASTRO, 2007).

* O oxigênio singlete apresenta alta reatividade, oxidando muitas funções orgânicas ricas em elétrons, como sulfetos, aminas e fenóis.

A Tabela 2.7 apresenta os teores dos principais carotenóides encontrados no abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya.

Tabela 2.7: Teor dos principais carotenóides nas frutas estudadas.

Frutas	α -caroteno ($\mu\text{g/g}$)	β -caroteno ($\mu\text{g/g}$)	β -criptoxantina ($\mu\text{g/g}$)
Abacaxi	-----	3,74 ^a , 2,30 ^c	0,89 ^c
Acerola	0,078-0,593 ^b	2,655-16,694 ^b	0,163-0,565 ^b
Goiaba	-----	3,74 ^a ; 9,84 ^c	0,66 ^c
Manga	0,17 ^a	4,45 ^a ; 5,53 ^c	0,11 ^a ; 1,37 ^c
Papaya	-----	2,76 ^a ; 4,40 ^c	7,61 ^a ; 1,80 ^c

^a. USDA, Release 19 (2006); ^b. DE ROSSO & MERCADANTE (2005); ^c. SETIAWAN et al., (2001).

Licopeno

A palavra licopeno vem do latim, *Lycopersicum esculentum*. O licopeno, cuja fórmula molecular é (C₄₀H₅₆) pertence ao subgrupo dos carotenóides não oxigenados, sendo caracterizado por uma estrutura acíclica e simétrica contendo 11 ligações duplas conjugadas (RAO, 2002). O maior número de duplas ligações presente no licopeno, quando comparado aos outros carotenóides, o torna excepcionalmente efetivo no combate aos ROS. O licopeno também pode interagir com o peróxido de hidrogênio e o dióxido de nitrogênio (ROLDÁN-GUTIÉRREZ & CASTRO, 2007).

O teor de licopeno no abacaxi (3,99 $\mu\text{g/g}$) e na manga (3,53 $\mu\text{g/g}$) (SETIAWAN et al., 2001) é muito inferior ao encontrado na goiaba e no papaya,

como mostra a Tabela 2.8. **DE ROSSO & MERCADANTE (2005)** e **CAVALCANTE & RODRIGUEZ-AMAYA (1992)** realizaram um estudo para determinar a composição de carotenóides na acerola e o licopeno não foi encontrado.

Os teores de licopeno na goiaba e no papaya, encontrados na literatura, estão apresentados na Tabela 2.8. Pode-se verificar que as diferenças nos teores de licopeno são, principalmente, devido à localização geográfica, pois **ROLDÁN-GUTIÉRREZ & CASTRO (2007)** apresentam dados de frutas dos Estados Unidos da América, **SETIAWAN et al., (2001)** da Indonésia e **WILBERG & RODRIGUEZ-AMAYA (1995)** do Brasil.

Tabela 2.8: Teor de licopeno ($\mu\text{g/g}$) para a goiaba e o papaya “in natura”.

Frutas	Roldán-Gutiérrez & Castro (2007)	USDA, Release 19 (2006)	Wilberg & Rodriguez-Amaya (1995)	Setiawan et al., (2001)
Goiaba	54,0	52,04	48,2-54,2	11,50
Papaya	20,0-53,0	-----	18,8-20,6	57,50

Estudos clínicos e epidemiológicos têm confirmado que dietas ricas em licopeno estão associadas com a redução do risco de desenvolvimento de câncer de próstata e ovário, bem como a menor incidência de doenças degenerativas crônicas e cardiovasculares (**RAO, 2002**).

Em uma revisão realizada por **FAULKS & SOUTHON (2005)** verificou-se que a quantidade de nutrientes (incluindo os carotenóides) potencialmente absorvidos (biodisponibilidade) é governada principalmente pelas propriedades

físicas da matriz do alimento que afeta a eficiência do processo digestivo químico, enzimático e físico. Os carotenóides são liberados dos alimentos através da destruição celular, que ocorre durante a preparação, processamento e mastigação do alimento. A extração dos carotenóides a partir dos alimentos durante a digestão e sua subsequente incorporação nas micelas lipofílicas é o passo limitante para a formação de frações aceitáveis para que estes pigmentos possam ser aderidos pelas células intestinais.

O licopeno pode existir tanto na forma *cis* quanto na forma *trans*. Na natureza, o licopeno está presente em todas as formas isoméricas *trans*. Entretanto, ele pode sofrer mono ou poliisomerização para a forma *cis* devido à presença de luz, energia térmica e reações químicas. Estudos têm mostrado que o licopeno é estável sob processos térmicos e durante a armazenagem. **HORNERO-MÉNDEZ & MÍNGUEZ-MOSQUERA (2007)** demonstraram o efeito positivo do processamento e da presença de gorduras na biodisponibilidade dos carotenóides, contudo é sabido que somente uma proporção de 10-30% do licopeno é absorvido pelos seres humanos. O aumento da absorção de licopeno a partir de produtos processados como extrato de tomate, tomate seco e ketchup, bem como a adição de gordura, é atribuído a presença de isômeros *cis* do licopeno (**RAO & RAO, 2007; HORNERO-MÉNDEZ & MÍNGUEZ-MOSQUERA 2007**).

LAVELLI et al. (2001) estudaram as atividades antioxidantes de pós de tomate liofilizado obtidos da fruta inteira e da polpa depois da separação do soro. A separação parcial do soro diminuiu o tempo da liofilização em torno de 50%, mas obteve uma redução de 60% no ácido fenólico. O ácido ascórbico foi quase

completamente removido através do fracionamento, mas tanto o pó obtido do tomate inteiro quanto da polpa apresentou excelentes atividades antioxidantes.

As metodologias empregadas na determinação dos teores de licopeno, em frutas e hortaliças, são a cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e a análise espectrofotométrica. Esta última tem sido empregada na determinação de carotenóides totais e utilizada para uma estimativa dos teores de licopeno quando este se encontra em maiores proporções comparado aos outros carotenóides. Os métodos espectrofotométricos encontrados na literatura são bastante precisos, entretanto muito trabalhosos, sendo necessário a utilização de uma quantidade excessiva de reagentes, além de demandar muito tempo (CARVALHO et al., 2005).

RODRIGUEZ-AMAYA & MATIOLI (2003) obtiveram licopeno da goiaba vermelha “in natura”. A goiaba foi inicialmente triturada e homogeneizada, depois foram adicionados celite e acetona gelada até obter a consistência de uma massa pastosa. Utilizando um funil de vidro sinterizado foi realizada a filtração. O material retido no filtro foi lavado com acetona para retirar todo carotenóide. Os carotenóides foram então transferidos para éter de petróleo em funil de separação. Água destilada foi lentamente adicionada à parede do funil e duas fases foram formadas. A fase inferior correspondente a água e acetona foi descartada, sendo a fase superior, contendo os carotenóides e éter de petróleo, novamente submetidos a lavagem com água destilada. Este processo foi repetido várias vezes até total eliminação da acetona. Essa solução foi então transferida para um balão volumétrico e a quantificação de licopeno presente em éter de petróleo foi realizada espectrofotometricamente.

A acetona possui um excelente rendimento de extração, mas com o inconveniente de degradar os carotenóides de forma mais rápida. O éter de petróleo não possui um rendimento de extração tão bom quanto a acetona, mas por outro lado, é capaz de conservar os carotenóides por um tempo maior **(RODRIGUEZ-AMAYA & MATIOLI, 2003)**.

2.4.3. Cálcio

O cálcio é o quinto elemento mais abundante no organismo humano, atingindo 1,5 a 2,0% do peso corpóreo, sendo a quase totalidade encontrada no tecido ósseo e nos dentes (99%) e o restante (1%) no sangue e tecidos moles.

O cálcio é constituinte da coagulação sangüínea, que necessita de um nível normal de cálcio para a formação do coágulo sangüíneo, exercendo papel vital na contração e relaxamento muscular e também é importante ativador de várias enzimas. Nos ossos há constante deposição e reabsorção de cálcio, sendo que a quantidade de cálcio que os ossos necessitam acha-se relacionada com o desenvolvimento do esqueleto. A função primordial do cálcio, assim como a do fósforo, é a formação dos ossos e dos dentes **(FRANCO, 1992)**.

Nos vegetais o cálcio desempenha importante função bioquímica e favorece numerosos processos metabólicos, como: formação da parede celular, regulação da funcionalidade da membrana celular, constituição da lamela média, além de ativar vários sistemas enzimáticos, contribuindo assim para o adequado desenvolvimento das plantas **(MENGEL & KIRKBY, 2000)**.

Em frutíferas o cálcio afeta a qualidade do produto final e a capacidade de armazenamento depois da colheita. Há relação direta entre o conteúdo de cálcio nos frutos e o amolecimento, firmeza e tempo de vida útil de prateleira. Quando o conteúdo de cálcio no fruto é baixo, o metabolismo respiratório aumenta e acelera a maturação e a senescência (PRATELLA, 2003). Outro aspecto da importância desse macronutriente, na estabilidade da membrana, é que seu baixo conteúdo em órgãos de reserva induz à alta permeabilidade da membrana e permite a difusão de solutos desses tecidos (MARSCHNER, 1995). Em condições de baixa disponibilidade desse nutriente no solo (solos ácidos), excesso de umidade (baixa transpiração) ou estresse hídrico (competição pela seiva), os teores de cálcio nos frutos podem não atingir valores adequados (MENGEL & KIRKBY, 2000).

2.4.4. Fósforo

O fósforo, na forma de íon fosfato, ou não, é um dos mais importantes constituintes minerais presentes em cereais, carnes, leite e frutas. Seu metabolismo acha-se intimamente ligado ao do cálcio, sendo um mineral largamente distribuído em todas as células, em fluidos orgânicos e em alimentos naturais.

O fósforo acha-se distribuído em todas as células vivas, participando nas inter-relações com as proteínas, lipídios e glicídios, intervindo na transformação do glicogênio hepático em glicose, na produção de energia e na formação e reparação dos tecidos. É o constituinte de parte dos ácidos DNA (ácido desoxirribonucléico) e RNA (ácido ribonucléico), que determinam o código

genético e integra o ATP (trifosfato de adenosina), fosfato de alta energia (FRANCO, 1992).

Nos vegetais o fósforo é vital para a formação de sementes e maturação dos frutos. Quando as plantas estão bem nutridas em fósforo, de 85 a 95% do fósforo orgânico se encontra nos vacúolos.

2.5. QUALIDADE FÍSICA

A estabilidade é uma característica extremamente importante e desejável em alimentos. No entanto, os alimentos são formados por diferentes componentes que, geralmente, ocorrem num estado de não-equilíbrio amorfo, estando susceptíveis às mudanças estruturais indesejáveis associadas às variações de temperatura e pressão do ambiente. Assim, é fundamental o conhecimento das propriedades físico-químicas das frutas liofilizadas tais como temperatura de transição vítrea, temperatura de colapso, atividade de água e isothermas de equilíbrio higroscópico. Estas mudanças físico-químicas também são refletidas em mudanças na coloração e na rehidratação do produto.

2.5.1. Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais como densidade aparente, densidade real e porosidade são importantes para a caracterização da qualidade do produto desidratado, uma vez que, a estrutura dos alimentos tem grandes efeitos nas suas propriedades térmicas e de transporte.

2.5.1.1. Densidade Aparente

A densidade aparente das amostras, ρ_{ap} , é determinada através da massa do material, m , e o volume total (sólido mais vazios), de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_{ap}} = \frac{m_s + m_w}{V_s + V_w + V_a} \quad (2.17)$$

onde V_s é o volume de sólido, V_w o da água e V_a o de ar .

O volume total é determinado através das características geométricas do material (KARATHANOS et al. 1996).

2.5.1.2. Densidade Real

A densidade do sólido, ρ_s , é obtida através da massa do material, m , e o volume do sólido, V_s , de acordo com a equação:

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (2.18)$$

O volume do sólido é considerado o volume do material sólido (incluindo cadeias poliméricas e outros sólidos, bem como líquidos semelhante a água, os ácidos, etc) excluindo o volume de todos os poros abertos e fechados. A medida do volume do sólido, V_s , é determinada através de um picnômetro. Este instrumento usa o método do deslocamento de gás, onde o gás é capaz de penetrar todos os poros abertos, desde que estes tenham no mínimo o mesmo tamanho da

molécula do gás. O resto da amostra, na qual o gás não penetra é considerado como volume de sólido. O gás hélio é usado, uma vez que, o seu raio atômico é de aproximadamente 3 Å, assim somente poucos poros abertos não podem ser alcançados pelas moléculas de hélio (KARATHANOS et al. 1996).

SOKHANSANJ & LANG (1996) desenvolveram um modelo matemático para a determinação da densidade e volume de grão. Para este modelo assumiu-se que:

- o grão é um sistema de duas fases com uma fase sólida (núcleo) e uma fase gasosa (ar);
- um núcleo de grão individual é um sistema de duas fases, fase sólida (massa seca) e a água pura, e
- mudanças na massa ou volume, do núcleo ou do grão individual será devido a mudanças no teor de umidade do núcleo.

A densidade real, ρ_r de um núcleo úmido pode ser representado por:

$$\rho_r = \frac{m}{V} = \frac{m_s + m_w}{V_s + V_w} \quad (2.19)$$

onde m e V são a massa e o volume do núcleo, respectivamente. Os subscritos r , s e w denotam real, massa do sólido e água respectivamente. Substituindo $V_s = m_s/\rho_s$ e $V_w = m_w/\rho_w$ na equação (2.19), obtém-se:

$$\rho_r = (1 + X_{b.s.}) \cdot \frac{\rho_s}{1 + \xi \cdot X_{b.s.}} \quad (2.20)$$

onde $X_{b,s}$ é o teor de umidade em base seca e ξ é a gravidade específica da massa seca, definida como:

$$\xi = \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (2.21)$$

onde ρ_s e ρ_w são a densidade do sólido e água, respectivamente.

2.5.1.3. *Porosidade*

Os alimentos constituem sistemas de tecidos celulares, podendo ser considerados como um sistema poroso peculiar. Assim, a porosidade é um importante parâmetro na predição da transferência de umidade difusional (**Mc MINN & MAGEE, 1997a**). A estrutura porosa dos materiais afeta propriedades de transporte como a difusividade de gases e líquidos no material. A difusividade na fase gasosa em um sólido poroso é proporcional à porosidade do material e inversamente proporcional à tortuosidade. A porosidade do material expressa a razão de espaços vazios do material em relação ao volume total do material. O fator de tortuosidade considera a complexidade do caminho difusional do gás, sendo sempre maior que um.

A porosidade é um termo quantitativo de identificação da estrutura porosa. Similarmente, o tamanho do poro, a distribuição do tamanho dos poros e a área superficial específica de vários materiais agrícolas podem ter importância no controle de qualidade e desenvolvimento de novos produtos tais como sopas desidratadas, tortas, etc (**KARATHANOS et al. 1996**).

A porosidade é determinada através da seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad (2.22)$$

2.5.2. Temperatura de Transição Vítrea

Os materiais podem ser classificados como cristalinos ou amorfos, dependendo, respectivamente, da presença ou ausência da ordem estrutural.

Muitos polímeros encontrados em alimentos como os carboidratos (açúcares, pectina e amido) e proteínas são termoplásticos e existem, freqüentemente, num estado amorfo metaestável que é muito sensível a mudanças na temperatura e na umidade. A matriz amorfa pode existir como um material sólido-vítrea muito viscoso ou como um estado semi-líquido gomoso. Essa matriz amorfa pode ser formada em processos em que a temperatura é rapidamente diminuída abaixo do ponto de fusão ou a água é rapidamente removida por evaporação ou pela formação de gelo. Sua formação ocorre através de mudanças no material as quais acontecem numa velocidade suficientemente alta, de maneira que não haja tempo para que o produto se ajuste às mudanças que ocorrem nas vizinhanças e, portanto saia do estado de não-equilíbrio para o estado de equilíbrio (ROOS, 1995).

O resfriamento rápido de alimentos com elevado teor de água resulta na formação de materiais amorfos vítreos. Isto acontece devido ao aumento da viscosidade e diminuição da mobilidade molecular (difusão) da solução líquida residual (fase “unfrozen”) retardando ou evitando a cristalização da água (SLADE

& LEVINE, 1991; GOFF, 1992). A formação de um estado sólido-vítreo também poderá ocorrer se após a fusão de polímeros cristalinos (como os açúcares), estes forem resfriados ainda mais (**ROOS, 1995**).

A transição vítrea é um importante efeito térmico utilizado na caracterização de materiais amorfos ou semicristalinos como os polímeros dos alimentos. O fenômeno de transição vítrea se caracteriza por uma variação contínua das variáveis termodinâmicas extensivas em função da temperatura, tais como o volume, a entropia ou a entalpia (**AVANSI Jr., 2006**).

A temperatura de transição vítrea (T_g) define a mudança de fase de segunda ordem, ou seja, é a temperatura em que ocorre a passagem do estado vítreo para o estado “borrachoso”, sem a ocorrência de uma mudança estrutural.

As substâncias sólidas amorfas (dentre eles os açúcares) dos alimentos carecem de forma geométrica natural e de uma estrutura interna regular, e são estáveis no seu estado vítreo, abaixo da T_g . Este estado é caracterizado como um líquido com viscosidade bastante elevada (10^{12} Pa.s), que flui com uma taxa de difusão molecular muito lenta, o que impede a sua cristalização (**WHITE & CAKERBREAD, 1966**).

Conforme a temperatura aumenta, acima do T_g , eles existem como semi-líquidos borrachosos. Esta transição ocasiona várias mudanças como aumento do volume livre, diminuição da viscosidade, aumento do calor específico e aumento da expansão térmica. As mudanças mais importantes que afetam o comportamento dos alimentos estão relacionadas com o aumento exponencial da mobilidade molecular e diminuição da viscosidade (**ROOS, 1995**). Tais fatores governam transformações estruturais como a pegajosidade (**DOWNTON et al., 1982**), o

colapso (perda da estrutura, diminuição no volume) (TO & FLINK, 1978), a cristalização (ROOS & KAREL, 1991) e as taxas de reações e deterioração (COLLARES et al., 2004) dos alimentos durante o processamento e armazenagem.

A transição vítrea ocorre dentro de uma faixa de temperaturas, embora seja, freqüentemente, referida como uma única temperatura, T_g . Geralmente, o valor considerado como a temperatura de transição vítrea é a temperatura inicial (“onset”) ou a temperatura média (“midpoint”) da faixa de variação da transição vítreo-gomoso (BHANDARI et al., 1997; ROOS, 1995).

Os valores de T_g de componentes amorfos em alimentos são, freqüentemente, determinados por calorimetria de varredura diferencial (DSC). As taxas de resfriamento utilizadas para a formação de material vítreo, bem como as taxas de aquecimento empregadas em experimentos com DSC afetam a forma e a posição da T_g no termograma (THRELFALL, 1995), sendo que elevadas taxas de resfriamento fornecem uma T_g maior (EISENBERG, 1984).

De acordo com ROOS, (1995), o estado físico dos alimentos é, geralmente, governado pela transição de fase dos seus principais componentes. A água é o principal componente e diluente das frutas, aproximadamente 87%. Logo ela afeta significativamente o estado físico e as propriedades dos demais compostos, dentre eles os açúcares e os polissacarídeos (fibras solúveis e insolúveis), já que as frutas também apresentam elevados teores destes nutrientes, como mostra as Tabelas 2.9, 2.10 e 2.11.

Tabela 2.9: Teor de açúcares (USDA, (Release 16, 1987); (Release 19, 2006)).

Frutas	Glicose (g/100g)	Frutose (g/100g)	Sacarose (g/100g)	Açúcares totais(g/100g)
Abacaxi	2,9	2,1	3,1	9,3
Goiaba	1,2	1,9	1,0	8,9
Manga	0,7	2,9	9,9	14,8
Papaya	1,4	2,7	1,8	5,9

*Na USDA (1987 e 2006) os teores de açúcares da acerola não foram encontrados.

A Tabela 2.10 apresenta os teores de açúcar e sólido totais da acerola para três estádios de maturação diferentes. Os açúcares redutores incluem o teor de glicose, sacarose e frutose.

Tabela 2.10: Teor de açúcar e sólido totais da acerola (VENDRAMINI & TRUGO, 2000).

Características	Estádio de Maturação		
	Imatura	Intermediária	Madura
Sólidos solúveis (°Brix)	7,8	7,7	9,2
Açúcar redutor (g/100 g)	3,3	4,2	4,4
Açúcar não-redutor (g/100 g)	1,1	0,1	nd
Açúcar total (g/100 g)	4,4	4,3	4,4

nd-não detectado.

Nas frutas, os polissacarídeos como a celulose, hemicelulose e pectina estão presentes, principalmente, na parede celular, Figura 2.1, os quais se encontram na forma de uma matriz amorfa (HEREDIA et al., 1995). Os teores de fibras insolúveis e solúveis das frutas estudadas são apresentados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Teor de fibras das frutas “in natura” (MENDEZ et al., 2004).

Frutas	Fibra Insolúvel (g/100g)			Fibra Solúvel (g/100g)		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Pectina	Protopectina	Pec. Total
Abacaxi	0,38	0,58	0,02	0,07	0,46	0,53
Acerola	0,78	0,13	0,22	0,33	0,87	1,20
Goiaba	2,32	1,06	1,66	0,14	0,75	0,89
Manga	0,47	0,10	0,54	0,29	0,74	1,03
Papaya	0,72	0,01	0,02	0,35	0,38	0,73

A Tabela 2.12 apresenta as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), dos principais açúcares encontrados nas frutas. A razão T_f / T_g caracteriza a propriedade física de um componente amorfo. Açúcares com elevados valores de T_f / T_g tendem a se cristalizar rapidamente (ROOS, 1995).

Tabela 2.12: Temperatura de transição vítrea (T_g), variação do calor específico (Δc_p) e temperatura de fusão (T_f) para açúcares (ROOS, 1995).

Açúcares	T_g (°C)	Δc_p (J/g°C)	T_f (°C)
Frutose	5	0,75	108
Glicose	31	0,63	143
Sacarose	62	0,60	173
Ramnose	-7	0,69	--

* As ramnoses são unidades de açúcares ligados à cadeia principal da pectina (COULTATE, 1998).

Segundo **NAGGY & ATTAWAY (1980)** as soluções aquosas de carboidratos (sacarose, glicose e frutose) presente nas polpas e no suco de frutas compõe cerca de 95% dos sólidos dissolvidos.

Açúcares cristalinos existem na forma anidra (sem água de cristalização) e hidratada e essas formas interagem com a água principalmente por mecanismos de adsorção. Açúcares amorfos geralmente retêm água no interior de suas estruturas e podem experimentar grandes mudanças em suas propriedades físico-químicas (**CARLOS et al., 2005**).

Quando o açúcar se encontra no estado cristalino há uma menor possibilidade de ligação com as moléculas de água, por haver maior organização e rigidez do sólido, ao passo que no estado amorfo há uma maior exposição dos grupos funcionais à umidade, permitindo esse tipo de ligação. A sacarose amorfa adsorve água em maior quantidade do que a sacarose cristalina, quando expostas à mesma umidade (**CARLOS et al., 2005**).

A temperatura de transição vítrea dos açúcares presentes em frutas e vegetais é a responsável pelas transições de fase nestes tecidos em baixos teores de umidade (**SÁ & SERENO, 1994**).

A água plasticiza materiais alimentares amorfos, e o seu teor nos alimentos define a localização da T_g . A água diminui drasticamente a T_g destes polímeros alimentícios, e igualmente, traços de água podem diminuir significativamente os valores de T_g . A plasticização da água é típica de carboidratos de baixo peso molecular (**LEVINE & SLADE, 1988**), oligossacarídeos (**LEVINE & SLADE, 1986**; **ORFORD et al., 1990**), polissacarídeos (**ROOS & KAREL, 1991**), proteínas (**SLADE & LEVINE, 1993**) e polímeros (**SLADE & LEVINE, 1991**).

Para descrever a dependência de T_g – composição de misturas binárias de polímeros miscíveis é utilizada a seguinte equação:

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + \kappa x_2 T_{g2}}{x_1 + \kappa x_2} \quad (2.23)$$

onde x_1 e x_2 são frações mássicas dos componentes, T_{g1} e T_{g2} as temperaturas de transição vítrea dos componentes e κ é definida pela razão, $\kappa = \Delta c_{p2} / \Delta c_{p1}$ de acordo com **COUCHMAN & KARASZ, (1978)**. O efeito da água no T_g de vários materiais alimentícios tem sido predito a partir da Equação (2.23).

ROOS (1993) determinou uma relação linear entre os valores de κ e os valores de T_g para diversos açúcares (lactose, frutose, glicose, sacarose entre outros), como mostra a equação:

$$\kappa = 0,0293 \cdot T_g + 3,61 \quad (2.24)$$

ROOS & KAREL (1991) afirmam que o peso molecular dos homopolissacarídeos (amido, celulose, pectina) anidros é o fator mais importante na modificação dos valores de seus T_g , e que este diminui linearmente com o aumento de $1/M$, de acordo com a seguinte equação:

$$T_g = T_g(\infty) - K_g M^{-1} \quad (2.25)$$

onde M é o peso molecular; K_g é a constante e $T_g(\infty)$ é a T_g limitante em elevados pesos moleculares.

As modificações sofridas na textura dos alimentos (pegajosidade, aglomeração, amolecimento e endurecimento) estão diretamente relacionadas ao fenômeno de transição vítrea que ocorre durante o tempo de prateleira do produto **(ROOS & KAREL, 1991; SLADE & LEVINE, 1989; LABUZA et al., 2004)**.

A textura é um dos atributos sensoriais de maior importância nos alimentos e está diretamente relacionada com o estado físico do produto final.

A crocância característica de alimentos no estado vítreo é altamente desejada em biscoitos, batatas fritas, cereais matinais e alimentos desidratados. Já a maciez associada ao estado gomoso é desejável em alguns produtos desidratados, como damasco e banana, e, também em produtos industrializados como os biscoitos recheados **(BARONI 2004; LABUZA et al., 2004)**.

A Figura 2.8 mostra a transição do estado vítreo para o borrachoso de um material (A) que está numa determinada temperatura e umidade. Quando ele é colocado em um ambiente cuja temperatura é superior ao seu T_g ocorre a transição de A para C, ou acontece a transição de A para B quando houver um aumento na concentração do plasticizante (água).

O efeito plasticizante da água é o principal responsável pela transição do estado vítreo para o borrachoso, principalmente, em produtos secos com elevada concentração de açúcar. A liofilização, devido à rápida remoção de umidade, resulta em produtos no estado vítreo **(WHITE & CAKEBREAD 1996)**. Após o processamento, os açúcares amorfos vítreos são altamente higroscópicos e absorvem água quando expostos a ambientes com elevada umidade relativa,

resultando na cristalização e aglomeração do açúcar, as quais são texturas indesejáveis (ROOS, 1995, BHANDARI et al., 1997; LABUZA et al., 2004).

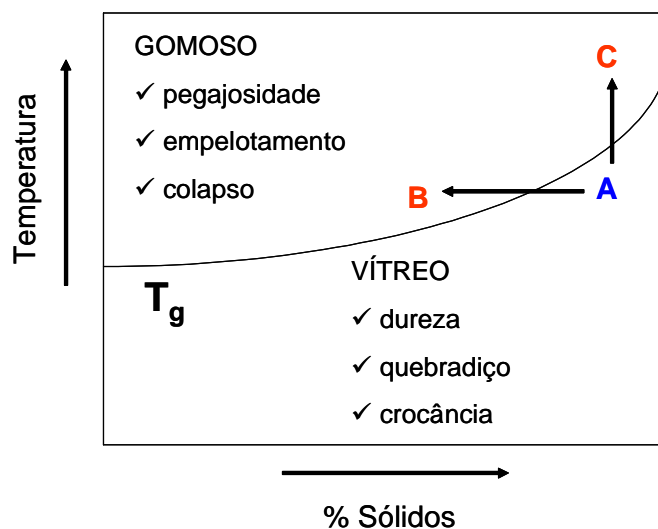


Figura 2.8: Diagrama representativo da transição de fase entre o estado vítreo e o gomoso (Adaptado de LABUZA et al., 2004).

DOWNTON et al. (1982) descreveram o fenômeno da pegajosidade que ocorre quando um produto desidratado é exposto a temperaturas acima da T_g e umidade alta, provocando a transição do estado vítreo para o estado “borrachoso”, devido a sensibilidade do material amorfo à mudanças de umidade e temperatura, Figura 2.8.

WHITE & CAKEBREAD (1996) notaram que pós, obtidos pela liofilização de líquidos contendo açúcares, frequentemente se aglomeravam, formando grumos (“caking”) ou até mesmo se liquefaziam parcialmente durante o armazenamento. Tais fatos foram atribuídos à transição do estado amorfo vítreo dos açúcares para o estado borrachoso.

A cristalização dos açúcares causa as mais drásticas variações nas propriedades físicas de polímeros alimentícios. Ela afeta, consideravelmente, a estabilidade dos alimentos e diminui a capacidade de rehidratação dos pós, além afetar as propriedades de textura (**ROOS & KAREL, 1992**).

As transições de fase em pós também podem ocasionar a perda de componentes voláteis ou à oxidação de lipídeos encapsulados. De acordo com **LABUZA et al (2004)**, atividades de água entre 0,3 e 0,4 à temperatura ambiente, são suficientes para provocar alterações estruturais. Usualmente os valores de T_g de alimentos em pó estáveis são bem acima da temperatura ambiente (**SLADE & LEVINE, 1991**).

2.5.3. Temperatura de Colapso

Na secagem de alimentos pode ocorrer o colapso do material. O colapso é muito severo em secagens de materiais naturais com ar e alimentos com elevados teores de água. Na liofilização o colapso é usualmente menos severo ou desprezível. O colapso é responsável pelo encolhimento dos tecidos vegetais e afeta a qualidade do produto, perda de compostos voláteis, perda de capacidade de rehidratação e diminuição da taxa de rehidratação (**KARATHANOS et al, 1993**). **PIKAL & SHAH (1990)** relacionaram a temperatura de colapso com a temperatura de transição vítrea dos materiais amorfos.

O fenômeno de encolhimento nos tecidos vegetais também tem sido relacionado com o T_g . O encolhimento nestes tecidos ocorre devido à transição do estado vítreo para o borrachoso do protoplasma, e não por transições térmicas da

parede celular. Esta relação encolhimento/protoplasma/ T_g , surgiu de observações de colapso em soluções de açúcares amorfos concentrados (**LEVINE & SLADE, 1986**). A liofilização induz o mínimo encolhimento no produto quando a temperatura da matriz seca (T) está abaixo da temperatura de colapso (T_c), a qual está relacionada com a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo que $T_c > T_g$ (**AGUILERA et al., 1998**).

2.5.4. Atividade de Água

A água é o constituinte dos alimentos que afeta sua segurança, estabilidade, qualidade e propriedades físicas. A atividade de água é um importante fator na preservação de alimentos porque as alterações físico-químicas, o crescimento microbológico e as reações das fases lipídica e aquosa que podem ocorrer durante o processamento e armazenagem do produto alimentício dependem diretamente deste parâmetro (**JAYARAMAN & GUPTA, 1995**).

A atividade de água é a razão entre a pressão de vapor da água no alimento e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura do alimento (**FENNEMA, 1981; ROTH & LONCIN, 1984**), como mostra a seguinte equação:

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^0} = \frac{\%UR}{100} \quad (2.26)$$

A atividade de água também pode ser definida como a umidade relativa do ar (%UR), Equação (2.26). Assume-se na determinação da atividade de água o

equilíbrio termodinâmico interno no produto com a vizinhança, evitando aspectos cinéticos. Não obstante, o equilíbrio pode não ser alcançado em sistemas alimentares complexos semelhante a produtos desidratados e com umidade intermediária (**GOFF, 1992**).

O estado da água nos alimentos resulta da estrutura da molécula da água, e de suas interações com os constituintes presentes nos alimentos. Assim as propriedades da solução são determinadas pelas interações água-água, água-soluto e soluto-soluto (**LEWICKI, 2004**). As interações entre moléculas de água e soluto são chamadas de hidratação.

Em macromoléculas como proteínas e polissacarídeos as interações intramoleculares podem formar dois estados de água. Num estado a molécula de água é imobilizada na estrutura da macromolécula, é a chamada água estrutural (ligada). No outro estado o movimento da molécula de água não está completamente restrito, ou seja, a molécula pode se reorientar em relação aos íons, ou ao hidrogênio ligado. Esta água é chamada água hidratada. As interações entre, a água e as macromoléculas, criam uma conformação espacial de biopolímeros (**LEWICKI, 2004**).

Alimentos com diferente atividade de água apresentam diferente quantidade de água ligada no material. Esta relação é chamada de isoterma de sorção da água que define o teor de umidade de equilíbrio com diferentes valores de atividade de água em uma temperatura constante.

2.5.5. Umidade de Equilíbrio

Para otimizar as condições de secagem e/ou rehidratação, e a qualidade final e estabilidade do produto durante a armazenagem, é importante conhecer as isotermas de equilíbrio da água no produto obtida em condições experimentais adequadas. A Tabela 2.13 apresenta algumas equações que representam as isotermas de alimentos.

Tabela 2.13: Equações para a umidade de equilíbrio.

Modelo	Equação	Características
FERRO FONTAN et al. (1982)	$X = \left\{ 1 / \left[\frac{1}{\phi} \ln \left(\frac{\gamma}{a_w} \right) \right]^{1/q} \right\} \quad (2.27)$	γ : constante que considera a água adsorvida q : constante que vincula o calor isostérico com o teor de umidade ϕ : constante
GUGGENHEIM, ANDERSON & DE BÔER (GAB), VAN DEN BERG (1984)	$X = X_m \frac{C_G \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)[1 + (C_G - 1) \cdot K \cdot a_w]} \quad (2.28)$	X_m : água adsorvida na monocamada K : constante que considera as propriedades modificadas do sorbato em região multi-camada C_G : constante Guggenheim C_G e K : relacionado com o efeito de temperatura
HALSEY (1948) e IGLESIAS & CHIRIFE (1976) simplificação	$X = \left(-\frac{D}{\ln a_w} \right)^{1/E} \quad (2.29)$	D : constante E : parâmetro que caracteriza o tipo de interação entre o sólido eo vapor
OSWIN (1946)	$X = M \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^N \quad (2.30)$	M, N : constantes

As análises das isotermas de equilíbrio com base em princípios termodinâmicos fornecem informações importantes como a microestrutura do material, propriedades físicas do material, propriedades da água e parâmetros cinéticos de equilíbrio (**RIZVI & BENADO, 1984 apud McMINN & MAGEE, 2003**). Permitem também verificar a influência da atividade de água nas reações degradativas dos alimentos (**SINGH & HELDMAN, 1993**).

Em geral, os produtos secos são higroscópicos. No caso de alimentos e bio-produtos o teor de água correspondente à camada monomolecular de adsorção de água é ótima, prolongando o tempo de prateleira (“shelf life”). Para materiais biotecnológicos a umidade de monocamada favorece o processo. A Figura 2.9 apresenta as três formas básicas de isoterma de sorção.

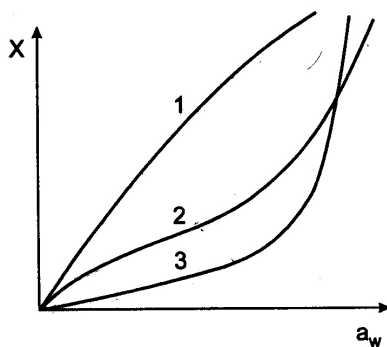


Figura 2.9: Formas básicas da isoterma de sorção: 1. altamente higroscópico; 2. meio higroscópico e 3. pouco higroscópico (**KAMINSKI & KUDRA, 2000**).

O tamanho da partícula também pode afetar o equilíbrio isotérmico dos alimentos secos, embora alguns pesquisadores tenham encontrado que isto possa ter pequena significância (**RASEKH et al., 1971; LLADSER & PIÑAGA, 1975**). No entanto, é possível verificar a influência da forma do material (pó ou

inteiro) no comportamento higroscópico do mesmo, uma vez que, pesquisadores que trabalharam com o material liofilizado em pó verificaram que estes ficam higroscópicos.

DE GOIS & CAL-VIDAL (1985), estudaram o pó do papaya liofilizado e verificaram que o pó de frutas secas é caracterizado por elevado teor de sólido solúveis presente no estado amorfo, tornando o produto muito higroscópico e sujeito a mudanças físicas semelhantes a pegajosidade e à formação de aglomerados de elevada consistência (“caking”).

HUBINGER et al. (1992) estudaram a isoterma de adsorção à 25°C para o abacaxi liofilizado e seco a vácuo e verificaram que o abacaxi liofilizado adsorveu mais água que o seco a vácuo. A alta capacidade de adsorção do abacaxi liofilizado foi atribuída à elevada porosidade do produto quando comparado com o abacaxi seco a vácuo. Entretanto, em um teor de umidade constante a atividade de água do abacaxi seco a vácuo foi maior que o liofilizado, indicando que a liofilização promove maior estabilidade química e microbiológica que a secagem a vácuo. **MAZZA (1982)** também relatou que a isoterma de adsorção para batata liofilizada foi maior que a vácuo.

2.5.6. Propriedade de Rehidratação

Muitos produtos desidratados, como refeições instantâneas, sopas, frutas secas, são rehidratados durante o seu uso.

A secagem pode diminuir as propriedades osmóticas das paredes celulares (**KAYMAK-ERTEKIN, 2002**), sendo a capacidade de rehidratação considerada

uma medida dos danos causados ao material após a secagem. A capacidade de rehidratação é dependente do grau de destruição celular e estrutural. **JAYARAMAN et al. (1990)** observaram que a desarticulação e a ruptura celular irreversível resultaram em perda de integridade celular com formação de uma estrutura densa e colapsada; encolhimento dos capilares com redução das propriedades hidrofílicas, os quais são refletidos na incompleta rehidratação. Fatores como temperatura, a natureza da solução de rehidratação, e do produto afetam a cinética de rehidratação (**GIRALDO et al., 2006**).

A rehidratação de tecidos vegetais secos são compostos de três processos simultâneos: a embebição do material seco em água, o aumento do volume dos materiais hidrofílicos (amido, celulose e materiais pécticos) e a lixiviação de sólidos solúveis (**KROKIDA & MARINOS-KOURIS, 2003**). No processo de rehidratação estão envolvidos dois fluxos de massa em contracorrente; o fluxo de água da solução de rehidratação para o produto e o fluxo de soluto do produto para a solução (**GIRALDO et al., 2006**).

Durante a rehidratação de alimentos liofilizados a água é absorvida rapidamente nos estágios iniciais, e depois a taxa de absorção diminui gradualmente até o teor de umidade de equilíbrio, quando a água preencheu todos os poros e o alimento atingiu um teor de umidade próximo ao original (**LEE et al., 2006**).

PAPPAS et al. (1998) estudaram o efeito do processo de microondas a vácuo na cinética de rehidratação de várias frutas desidratadas. **KROKIDA & MARINOS-KOURIS (2003)** também realizaram um estudo sobre a cinética de rehidratação de frutas. **ROSA et al. (1989)**; **BARBANTI et al. (1990)** e

MASTROCOLA et al. (1998) analisaram o ganho de água, o aumento da perda de sólidos e o teor de sólido solúveis de morangos liofilizados após a rehidratação em solução de açúcar.

Modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos podem ser utilizados para descrever a cinética de absorção de água. Os modelos baseados na teoria da difusão são os mais encontrados na literatura para representar o processo de rehidratação de materiais secos (**KAYMAK-ERTEKIN, 2002; GARCIA-PASCUAL et al., 2006**). Dentre as equações semi-empíricas, as mais comumente aplicadas para a rehidratação de diferentes tipos de alimentos são apresentadas na Tabela 2.14.

Tabela 2.14: Equações semi-empíricas de cinética de rehidratação.

Designação	Equação	Referência
Exponencial	$RR = RR_e - (RR_e - 1)\exp(-w \cdot t)$ (2.31)	KROKIDA et al. (2003)
Peleg	$RR = (RR_e - 1/k_2) + \frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t}$ (2.32)	PELEG (1988)
Weibull	$RR = RR_e + (1 - RR_e)\exp\left[-\frac{t}{\theta}\right]^\psi$ (2.33)	MACHADO et al. (1999)

A equação exponencial, Equação 2.31, representativa de uma cinética de primeira ordem e desenvolvida com base no truncamento da solução do modelo difusivo no 1º termo, foi aplicada com êxito para descrever o processo de rehidratação da banana, maçã e vegetais (**KROKIDA & MARINOS-KOURIS, 2003**).

O modelo semi-empírico proposto por **PELEG (1988)** é constituído por uma equação não-exponencial com dois parâmetros, Equação 2.32, a qual também tem sido aplicada para a rehidratação de diferentes tipos de alimentos (**SANJUÁN et al. 2001; TURHAN et al. 2002**). Nesta equação k_1 (s.kg de matéria seca/kg de água) é a constante cinética e k_2 (kg de matéria seca/kg de água) é o parâmetro relacionado à máxima capacidade de rehidratação.

O modelo probabilístico de Weibull foi utilizado primeiramente por Dr. Walodi Weibull para representar a distribuição da tensão de ruptura de materiais e posteriormente para descrever o comportamento de sistemas que têm algum grau de variabilidade, tais como aqueles envolvendo a cinética de rehidratação de cereais matinais e cenouras (**MACHADO et al., 1999, MARABI et al., 2003**). Na Equação (2.33) do modelo, ψ é o parâmetro de forma de Weibull (adimensional) e θ é o parâmetro de escala (s).

2.5.7. Propriedade Óptica

A cor é um atributo de importância fundamental no julgamento da qualidade de um alimento, uma vez que a apreciação visual é o primeiro dos sentidos a ser usado, sendo, portanto, uma característica decisiva na escolha e aceitação do produto (**LIMA et al., 2007**). O impacto visual gerado pela cor, muitas vezes, se sobrepõe ao causado por outros atributos de aparência e odor. Pode ainda, apresentar efeito na própria intensidade com que é percebido o sabor (**CARDOSO et al., 1997**).

A colorimetria tem sido utilizada para caracterizar a cor de diferentes pigmentos, a exemplo das antocianinas (MONTES et al., 2005; LIMA et al., 2007), clorofila (SINNECKER et al., 2002) e carotenóides (ARIAS et al., 2000; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2003; CARVALHO et al., 2005), bem como para avaliar a cor de alimentos.

Além do fator nutricional, tem sido demonstrado que teores de pigmentos carotenóides como o licopeno, estão fortemente relacionados com uma melhor percepção visual dos produtos (CARVALHO et al., 2005).

Com o intuito de obter a caracterização objetiva da cor, a CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), em 1976, estabeleceu o sistema Lab (Lightness, redness-greenness, yellowness-blueness), em que uma cor particular tem uma única localização, especificada numericamente em um espaço tridimensional definido pelas coordenadas retangulares, luminosidade (L^*), componente vermelho-verde (a^*) e componente amarelo-azul (b^*), e pelas coordenadas cilíndricas do mesmo espaço, croma ou intensidade cromática (C^*) e tonalidade cromática (hue) (ABNT, 1992; OLIVEIRA et al., 2003).

A luminosidade (L^*) varia de 0, para o preto até 100 para o branco, a^* positivo é uma medida do vermelho e o a^* negativo do verde, o b^* positivo é uma medida do amarelo e o b^* negativo do azul e hue é representado por um ângulo de 0° a 360° . Ângulos entre 0° e 90° são representados pelos vermelhos, laranjas e amarelos; de 90° a 180° são os amarelos, amarelo - verdes e verdes; de 180° a 270° são os verdes, cyans (azul - verde) e azuis; de 270° a 360° são os azuis, púrpuras, magentas e novamente os vermelhos. Um valor de hue igual a 360° é tratado de

igual modo que o de 0°. As Figuras 2.10 e 2.11 representam o espaço tridimensional CIELab.

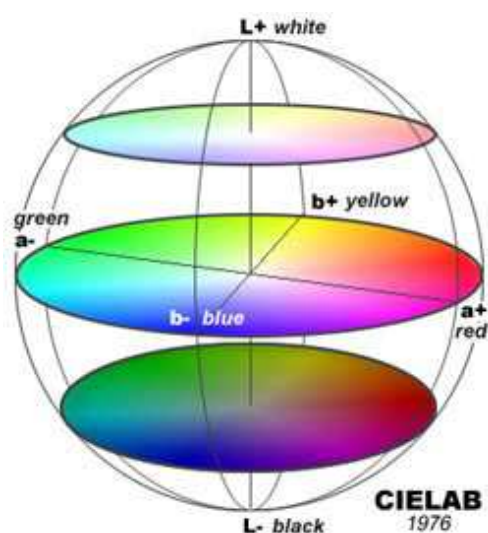


Figura 2.10: Espaço de cor CIELab. (www.personales.upv.es).

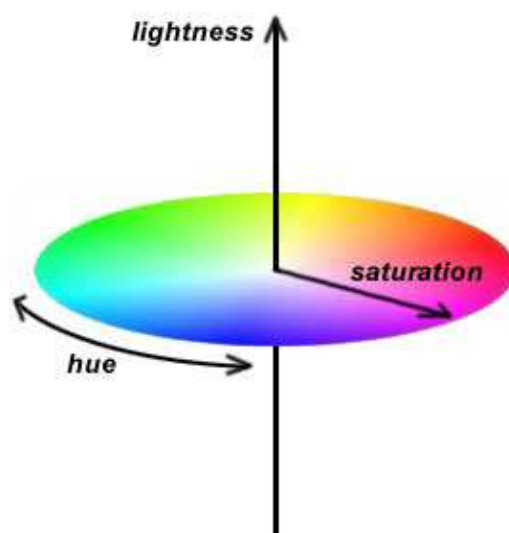


Figura 2.11: Coordenadas polares CIELab (www.personales.upv.es).

O ângulo hue e o cromatismo são determinados a partir das medidas de a^* e b^* de acordo com as seguintes equações:

$$hue = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (2.34)$$

$$croma = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2.35)$$

As coordenadas a^* e b^* aproximam-se do zero para cores neutras como o branco, o cinza e o preto, como ilustra a Figura 2.12.

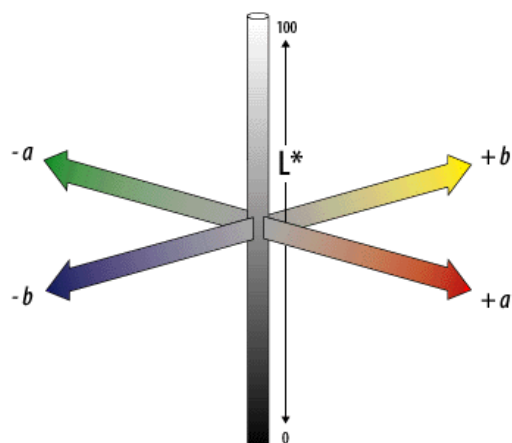


Figura 2.12: Sistema acromático e cromático do CIELab (www.vision-systems.com).

ARIAS et al. (2000) verificaram para os tomates tipo Laura que o teor de licopeno pode ser predito através de uma correlação exponencial com (a^*/b^*).

CARVALHO et al. (2005) determinaram o teor de licopeno na parede externa, na parede interna e na polpa homogeneizada do tomate em três híbridos, e relacionaram os teores de licopeno com os valores dos componentes de cromaticidade (L^* , a^* e b^*) obtidos via análise colorimétrica. Eles verificaram que os valores do componente acromático L^* decresceram à medida que os frutos passaram do estágio de verde-maduro para vermelho, tal resultado era esperado, pois à medida que os frutos amadurecem ocorre perda de brilho devido à síntese de carotenóides e diminuição da cor verde. Eles verificaram também que os valores de L^* foram maiores para a polpa homogeneizada quando comparada com a parede externa e interna, provavelmente devido à presença de tecido placentário.

QUEK et al. (2007) observaram que elevadas temperaturas (165 e 175°C) utilizadas na secagem de melancia via spray-drying ocasionaram perda de

licopeno e β -caroteno e conseqüente reduções nos valores de luminosidade (L^*) e de hue.

2.5.8. Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas, como calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica de alimentos desidratados, são essenciais nos projetos de equipamentos e são responsáveis por uma operação eficiente.

2.5.8.1. Calor Específico

O calor específico de um produto é influenciado pelos seus componentes, teor de umidade, temperatura e pressão. Ele aumenta com o aumento do teor de umidade do material e com o aumento da temperatura. Para processos em que ocorre mudança de estado, como no congelamento, o calor específico aparente é usado, pois ele incorpora o calor envolvido na mudança de estado em adição ao calor sensível.

MOHSENIN (1980) apresentou vários métodos para determinar o calor específico. No entanto, recentemente, a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) é recomendada para a determinação do calor específico. Esta técnica apresenta facilidade, examinando uma ampla faixa de temperatura, embora seja, cara e apresente dificuldades na obtenção de amostras homogêneas (**SWEAT, 1995**).

SHAMSUDIN et al., (2005); ZAINAL et al., (2000) e **TELIS-ROMERO et al., (1998)** determinaram o calor específico do suco da goiaba, da

goiaba vermelha e do suco de laranja, respectivamente. Estes autores verificaram que o calor específico aumenta linearmente com o aumento da temperatura. **TANSAKUL & CHAISAWANG (2006)** determinaram, utilizando a técnica do DSC, o calor específico do leite de coco para quatro teores de gordura 20, 25, 30 e 35%. Os autores observaram que o teor de gordura teve um significativo efeito no calor específico do leite de coco, e que o calor específico variou de 3,277 kJ/kg°C para um teor de gordura igual a 35% e 3,711 kJ/kg°C para 20% de gordura.

TANG et al. (1991) informaram que o calor específico de sementes de lentilha aumenta quadraticamente com o teor de umidade para uma variação de umidade em base seca de 2 a 35% e aumenta linearmente com a temperatura variando de 10 a 80°C. **WANG & BRENNAN (1993)** estudaram o efeito do teor de umidade e da temperatura no calor específico da batata usando DSC. Foi relatado que o calor específico aumenta quadraticamente para um teor de umidade em base seca variando entre 0 a 413% e linearmente para uma variação de temperatura de 40 a 70°C.

Para suco de frutas com teor de umidade maior que 50%, **DICKERSON (1969)** propôs a seguinte expressão:

$$c_p = 1,675 + 0,025 \cdot X \quad (2.36)$$

sendo X o teor de água (%).

Para produtos nos quais a composição é conhecida, a seguinte equação pode ser usada (**SINGH & HELDMAN, 1993**):

$$c_p = 1,424 \cdot x_c + 1,549 \cdot x_p + 1,675 \cdot x_g + 0,837 \cdot x_{cz} + 4,187 \cdot x_w \quad (2.37)$$

onde x_j são as frações mássicas e os subscritos são c, carboidratos, p, proteína, g, gordura, cz, cinza e w, água.

PHAM (1996) através do modelo aditivo estimou o calor específico de alimentos utilizando-se também da composição nutricional, como mostra a seguinte equação:

$$C_{\text{mistura}} = \sum c_j \cdot x_j \quad (2.38)$$

onde c_j é o calor específico de vários componentes dos alimentos. Os valores de c_j em $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, a 20°C para a água, a gordura, a proteína, a cinza e os carboidratos são, 4177, 2012, 2032, 1129, 1587, respectivamente.

2.5.8.2. *Difusividade Térmica*

Em materiais agrícolas, a temperatura e a umidade, têm uma grande influencia na difusividade térmica, assim como no calor específico e condutividade térmica devido ao elevado calor de sorção, calor específico e condutividade térmica da água (**SINGH & GOSWAMI, 2000**).

A variação da difusividade térmica em relação ao teor de umidade tem sido relatada para milho e trigo (**MUIR & VIRAVANICHAJ, 1972**; **KAZARIAN & HALL, 1965**), pistache (**HSU et al. 1991**), grama (**DUTTA et al., 1988**) e amendoins (**WRIGHT & PORTERFIELD, 1970**) apud **SINGH & GOSWAMI (2000)**. **SARRIA & HONÓRIO (2004)** e **ARAÚJO et al. (2004)**

determinaram a difusividade térmica do figo roxo e da polpa do cupuaçu, respectivamente.

A difusividade térmica também pode ser determinada através da composição do alimento utilizando equações encontradas na literatura. A equação de Riedel, Equação 2.39, da Tabela 2.15, é uma expressão empírica que inclui o teor de água do alimento (X_w), sendo α_w a difusividade térmica da água na temperatura desejada. A equação de Singh inclui a temperatura absoluta (K), e a equação de Choi & Okos inclui a difusividade térmica e a fração de sólidos, Equações 2.40; e 2.41-2.43, respectivamente, da Tabela 2.15.

Tabela 2.15: Equações para o cálculo da difusividade térmica de produtos alimentícios.

Produto	Equação	Referência
Alimentos (Riedel, 1969)	$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot X_w$ (2.39)	ARAÚJO et al. (2004)
Alimentos (Singh, 1982)	$\alpha = [0,057363 \cdot X_w + 0,000288(T + 273)] \cdot 10^{-6}$ (2.40)	ARAÚJO et al. (2004)
Alimentos (Choi & Okos, 1983)	$\alpha = \alpha_w \cdot X_w + \alpha_s \cdot X_s$ (2.41) $\alpha_w = [0,1363 + 0,0004875 \cdot T - 0,000001632 \cdot T^2] \cdot 10^{-6}$ (2.42) $\alpha_s = [0,009508 + 0,000234 \cdot T + 0,000001761 \cdot T^2] \cdot 10^{-6}$ (2.43)	ARAÚJO et al. (2004)

2.5.8.3. Condutividade Térmica

A condutividade térmica dos alimentos é uma das propriedades térmicas utilizadas para estimar a taxa de transferência de calor condutivo em processos alimentares como congelamento, esterilização e secagem. A água nos alimentos possui um papel importantíssimo na determinação da condutividade térmica

enquanto a parte não-aquosa do alimento é menos importante (**MAROULIS et al., 2002**).

A condutividade térmica de alimentos diminui com a diminuição do teor de água. A formação de uma fase gasosa (ar) nos alimentos durante o processamento promove a diminuição da condutividade.

SWEAT (1974) propôs uma correlação linear para prever a condutividade térmica de frutas e vegetais, obtendo um desvio de $\pm 15\%$ dos valores experimentais. Este modelo, entretanto, é válido para umidade maior que 0,60 e não considera o efeito da temperatura e da porosidade.

RAHMAN et al. (1997) desenvolveram alguns modelos para frutas e vegetais durante a secagem, baseando-se em fatores estruturais como mostra a equação:

$$k_{ef} = \epsilon_a \cdot k_a + f_r [(1 - \epsilon_a - \epsilon_w) \cdot k_s + \epsilon_w \cdot k_w] \quad (2.44)$$

onde

$$f_r = 0,996 [1 - \epsilon_a + k_a / (k_w)_r] \cdot (T/T_r)^{0,713} \cdot X^{0,285} \quad (2.45)$$

onde o subscrito a é ar, s sólido, w água e r é a temperatura de referência, 273K, T a temperatura absoluta em Kelvin (K), e X a fração mássica de água em base úmida. Estas equações foram desenvolvidas para um teor de umidade de 14 a 94% em base úmida, temperatura entre 5 a 100°C e porosidade entre 0 e 0,56.

Dentre os modelos estruturais propostos na literatura para sistemas multifases, o modelo de Krischer's é um dos mais amplamente utilizados (MAROULIS et al., 2002). Este modelo assume que o alimento possui três fases: ar (a), água (w) e sólido (s), e que os valores de condutividade térmica estão entre dois extremos, um derivado do modelo em série e outro do modelo em paralelo, como mostra a Figura 2.13.

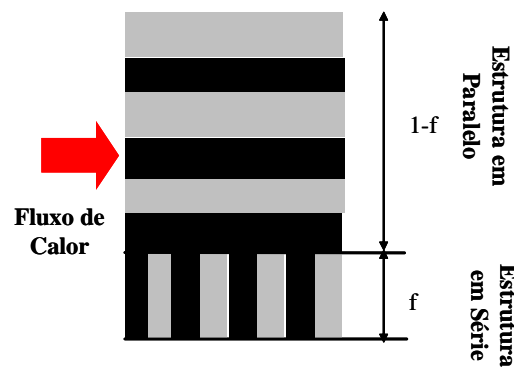


Figura 2.13: Figura esquemática do modelo proposto por Krischer.

Assim o modelo de Krischer é descrito por:

$$k_{ef} = 1 / \left(\frac{1-f_k}{k_{pa}} + \frac{f_k}{k_{se}} \right) \quad (2.46)$$

$$k_{pa} = \epsilon_s k_s + \epsilon_w k_w + \epsilon_a k_a \quad (2.47)$$

$$k_{se} = 1 / \left(\frac{\epsilon_s}{k_s} + \frac{\epsilon_w}{k_w} + \frac{\epsilon_a}{k_a} \right) \quad (2.48)$$

onde k_s , k_w , k_a , são a condutividade térmica do sólido, da água e do ar, respectivamente, e ϵ_s , ϵ_w , ϵ_a são as frações volumétricas do sólido, da água e do ar, respectivamente. As condutividades térmicas das substâncias puras (k_s , k_w , k_a) são conhecidas em função da temperatura.

De acordo com **CHOI & OKOS (1986)** a condutividade térmica da água, para temperaturas variando entre -40 a 100°C, pode ser estimada pela seguinte equação:

$$k_w = 5,7109 \times 10^{-1} + 1,7625 \times 10^{-3} T - 6,7036 \times 10^{-6} T^2 \quad (2.49)$$

RAHMAN & CHEN (1995) consideraram o teor de sólidos da maçã igual ao teor de carboidratos, assim a condutividade térmica do sólido pode ser estimada pela equação:

$$k_s = 2,01 \times 10^{-1} + 1,39 \times 10^{-3} T - 4,33 \times 10^{-6} T^2 \quad (2.50)$$

A condutividade térmica do ar para temperaturas entre 0 a 1000°C, pode ser calculada a partir da equação que se segue (**KROKIDA et al., 2001**):

$$k_a = 2,43 \times 10^{-2} + 7,89 \times 10^{-5} T - 1,79 \times 10^{-8} T^2 - 8,57 \times 10^{-12} T^3 \quad (2.51)$$

As frações volumétricas (ϵ_s , ϵ_w , ϵ_a) podem ser calculadas a partir da umidade (X), densidade real (ρ_r) e densidade aparente (ρ_{ap}). Logo, tem-se:

$$\varepsilon_a = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad (2.52)$$

$$\varepsilon_w = \frac{X}{(1+X)} \frac{\rho_{ap}}{\rho_w} \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_s = \frac{1}{(1+X)} \frac{\rho_{ap}}{\rho_s} \quad (2.54)$$

As densidades real (ρ_r) e aparente (ρ_{ap}) do material são dependentes da umidade (X) e do encolhimento resultante do método e das condições de secagem.

KROKIDA et al. (1997) apresentaram as seguintes equações para densidade real e aparente:

$$\rho_r = (1+X)/(1/\rho_s + X/\rho_w) \quad (2.55)$$

$$\rho_{ap} = (1+X)/(1 + X_i/\rho_{ai} + \beta(X - X_i)/\rho_w) \quad (2.56)$$

onde ρ_s , ρ_w são as densidades do sólido e da água, respectivamente, e ρ_{ai} a densidade aparente inicial para a umidade inicial (X_i), e β o coeficiente de encolhimento. O coeficiente de encolhimento pode ser zero, quando não ocorre encolhimento ou acima de zero, indicando a existência de encolhimento. Quando β é igual a 1 indica que o encolhimento é equivalente ao volume de água

evaporada, e β maior que 1 indica expansão. Na liofilização o encolhimento é considerado desprezível, logo $\beta=0$.

Diante disto, verifica-se que poucos são os trabalhos existentes na literatura sobre a determinação de propriedades térmicas para as frutas tropicais, havendo necessidade de uma caracterização térmica mais precisa para tais frutas.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos experimentais foram realizados no Centro de Secagem de Pastas, Suspensões e Sementes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (CS/DEQ/UFSCar).

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, o equipamento e as metodologias empregadas para a caracterização nutricional e para a determinação da temperatura de transição vítrea, de propriedades de rehidratação, ópticas, estruturais e térmicas das frutas “in natura” e liofilizadas. São apresentados também os métodos de tratamento dos dados de cinética de secagem.

3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram as seguintes frutas tropicais: abacaxi, acerola, goiaba, mamão papaya e manga, obtidas comercialmente na cidade de São Carlos-SP. As frutas foram adquiridas conforme a realização de cada experimento, e não por lotes, em razão da sua elevada perecibilidade.

A escolha destas frutas para o trabalho baseou-se em critérios como: a disponibilidade no comércio, a composição nutricional e testes preliminares de congelamento e de secagem, os quais permitiram a verificação da viabilidade da secagem destas frutas.

3.2. EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado na secagem foi um liofilizador fabricado pela Edwards, modelo L4KR, mostrado na Figura 3.1. Esse equipamento é de escala laboratorial e possui as seguintes dimensões: 103,5 cm de altura, 88,0 cm de largura e 60,0 cm de comprimento.



Figura 3.1: Fotografia do liofilizador.

O liofilizador, esquematizado na Figura 3.2, é composto basicamente por: painel de controle, câmara de secagem, bandejas de aquecimento, câmara de condensação do vapor, compressor, sistema de vácuo, trocador de calor, secador de ar e saída do dreno.

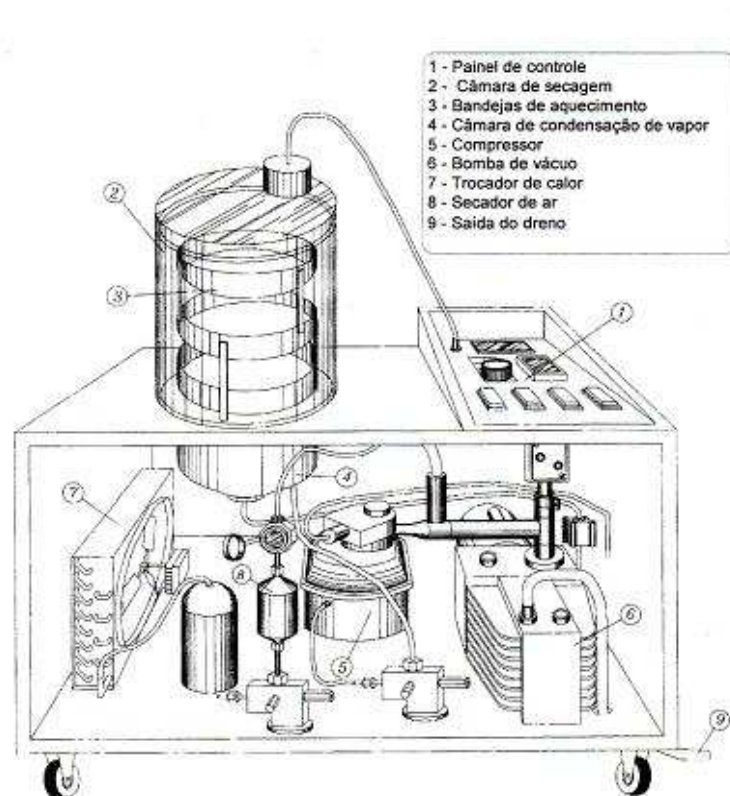


Figura 3.2: Esquema do equipamento.

Na seqüência será feita uma breve descrição dos itens que compõem o equipamento de acordo com o seu manual de instruções.

1.) *Painel de controle* - onde é feita a monitoração e medida de temperatura (condensador e bandeja) e da pressão.

- Medição de temperatura - possui medidor analógico para indicar a temperatura na serpentina do condensador cobrindo a faixa de -60 a 60°C. Existe também um medidor analógico da temperatura de aquecimento da bandeja que cobre a mesma faixa de operação.

- Medição de pressão - possui um medidor modelo Pirani 501 cuja faixa de operação varia de 10^{-3} a 5 mbar, existe ainda um sensor de vácuo de modelo PRE 10K montado no lado seco do sistema.

2.) *Câmara de secagem* - composta de câmara cilíndrica em vidro ou acrílico com medidas de 23 cm de diâmetro e 27 cm de altura.

3.) *Bandejas de aquecimento* - consiste em bandejas metálicas compostas de resistências internas na base, ligadas em paralelo, com os respectivos valores: bandeja 1 com resistência igual a 84,4 Ω , bandeja 2 com resistência de 87,1 Ω e bandeja 3 com resistência de 90,7 Ω . Tais bandejas são interligadas entre si, como mostra a Figura 3.3 e são responsáveis pelo fornecimento de calor durante o processo, permitindo um aquecimento simultâneo do material nelas contido.

4.) *Câmara de condensação do vapor* - composta por um condensador de aço inoxidável do tipo AISI304. O condensador é refrigerado por expansão direta do freon 502, possui capacidade nominal de 4 kg/24 horas e temperatura mínima entre -50 e -45°C. No condensador existe um sistema de degelo por inversão de ciclo de refrigeração e válvula manual para o dreno.

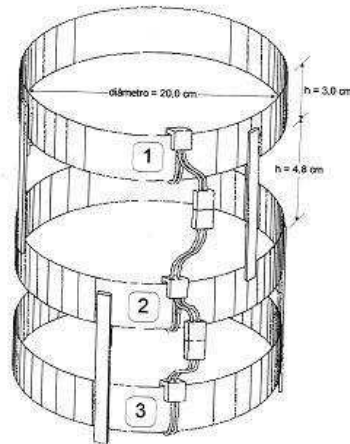


Figura 3.3: Ilustração das bandejas de aquecimento.

5.) *Compressor* - é responsável por manter a câmara de condensação refrigerada.

6.) *Sistema de vácuo* - possui bomba rotativa de alto vácuo a 2 estágios, modelo E2M8, a qual produz um deslocamento de $11,4 \text{ m}^3/\text{h}$. O sistema possui um dispositivo de gás "ballast" e de não retorno de óleo ao sistema e também uma válvula para admissão de ar no sistema cujo acionamento é eletromagnético.

7.) *Trocador de calor* - parte integrante do sistema de refrigeração do equipamento.

8.) *Secador de ar* - existe para impedir a entrada de ar úmido ao sistema quando a secagem está completa.

9.) *Saída do dreno* - responsável pela eliminação de vapores liberados pela bomba de vácuo e da água do sistema.

3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Preparação das Frutas

As frutas foram escolhidas através da visualização e do tato para verificar o grau de maturação, e foram obtidas comercialmente, sempre no mesmo local. Foram utilizadas amostras fatiadas e amassadas com o auxílio de um garfo. As amostras fatiadas foram cortadas em um cortador que manteve fixa a espessura da amostra em 5 mm. As amostras amassadas foram colocadas nas bandejas de alumínio na espessura de 5 mm.

3.3.2. Determinação do Ponto de Congelamento

O ponto de congelamento das frutas foi determinado através de ensaios em calorímetro de varredura diferencial (DSC). O equipamento utilizado nessa etapa foi o DSC 50 da Shimadzu, mostrado na Figura 3.4 e, a faixa de temperatura utilizada nos ensaios foi de -50°C a 50°C com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Trabalhou-se com baixo valor de taxa de aquecimento para que não houvesse interferência na determinação do ponto de congelamento, já que à medida que aquela aumenta, o ponto de congelamento é deslocado (CHEN & PAN, 1995).

O ponto de congelamento das frutas foi assumido como sendo o ponto de “onset”, onde todo o material encontrava-se congelado.



Figura 3.4: DSC 50 fabricado pela Shimadzu.

3.3.3. Congelamento

Os tipos de congelamento empregados neste trabalho foram: nitrogênio líquido ($N_2(l)$), vapor de nitrogênio ($N_2(v)$) e freezer convencional. Para realizar tais congelamentos as amostras fatiadas ou amassadas com espessura de 5 mm foram colocadas em bandejas de alumínio.

O congelamento do material em nitrogênio líquido ocorreu através do contato da bandeja com o nitrogênio líquido. O congelamento no vapor de nitrogênio foi realizado através do contato do material com vapor de nitrogênio. A Figura 3.5 mostra o aparato utilizado no congelamento criogênico, $N_2(l)$ e $N_2(v)$.

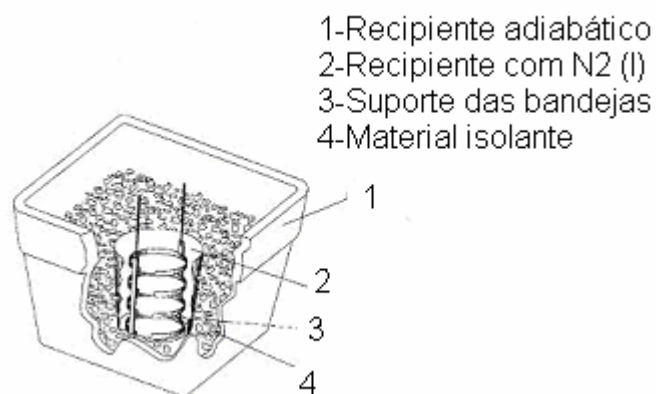


Figura 3.5: Aparato utilizado no congelamento.

O sistema da Figura 3.5 compõe-se basicamente de: caixa de isopor, partículas de isopor, recipiente para o nitrogênio líquido e suporte para as bandejas com a amostra. O congelamento no freezer foi realizado em freezer convencional, à temperatura de -16°C por 24h.

3.3.4. Obtenção das Curvas de Congelamento

As amostras foram colocadas na bandeja apresentada na Figura 3.6 e em seguida congeladas com $\text{N}_2(\text{l})$. Para a obtenção das curvas de congelamento foram utilizados 5 termopares do tipo cromel-alumel, inseridos axialmente na bandeja de alumínio nas posições de 0, 5, 10, 15 e 20 mm de profundidade.

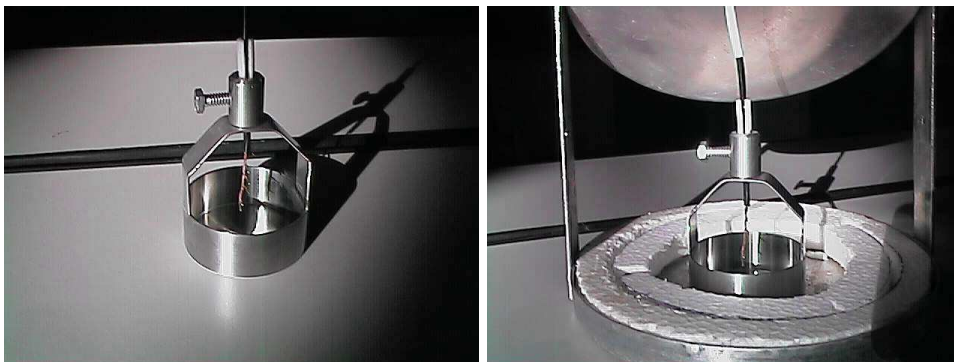


Figura 3.6: Fotografia da bandeja de congelamento.

As curvas de congelamento em nitrogênio líquido das frutas “in natura” (abacaxi, acerola, goiaba, mamão papaya e manga) foram determinadas “on line” a partir de um sistema de aquisição de dados de temperatura.

3.3.5. Liofilização

Após o congelamento a amostra era inserida no liofilizador, dando início ao processo de secagem propriamente dito. O perfil de temperatura durante o período de sublimação foi determinado utilizando 4 termopares do tipo cromel-alumel, colocados na bandeja de alumínio (Figura 3.6) nas posições 5, 10, 15 e 20 mm de profundidade. Os dados de temperatura foram obtidos “on line”.

Para inserir os termopares no equipamento sem que houvesse interferência na formação do vácuo uma abertura no centro da tampa da câmara de secagem foi realizada, como a mostra a Figura 3.7.



Figura 3.7: Fotografia da tampa da câmara de secagem com a abertura central.

Os experimentos foram realizados sob uma pressão total de $1,3 \times 10^{-1}$ mbar e temperatura da câmara de secagem de -30 °C.

Para a obtenção das curvas de secagem, as amostras foram retiradas do liofilizador em intervalos de tempo pré-determinados, pesadas numa balança analítica AND modelo FR200MKII, de precisão $1,0 \times 10^{-7}$ kg, e posteriormente recolocadas no secador. Para o cálculo do teor de umidade, ao final de cada

experimento a massa de sólido seco foi determinada via método direto da estufa a $(105 \pm 3) ^\circ\text{C}$, por 24 horas.

3.3.6. Secagem Convectiva

A secagem convectiva foi realizada numa estufa de convecção forçada, de escala laboratorial, fabricada pela Fabbe – Primar Industrial LTDA. As condições de secagem utilizadas nos experimentos compreenderam temperatura de 45°C ; velocidade do ar de $0,6 \text{ m/s}$ e umidade relativa de 42% . Estas condições foram escolhidas por serem consideradas amenas, esperando-se uma menor degradação de ácido ascórbico.

3.3.7. Tratamento e Análise dos Dados de Cinética de Secagem

A partir dos resultados de umidade (base seca) e tempo obtidos ao longo de cada experimento, foram traçadas as curvas de secagem da umidade adimensional (MR) em função do tempo de liofilização. Realizou-se a análise da cinética de secagem das cinco frutas estudadas, utilizando as equações semi-empíricas encontradas na literatura, Tabela 2.6, e o método da curva de secagem generalizada, através das Equações (2.14) a (2.16). As equações foram selecionadas com base no coeficiente de correlação, R^2 .

Também foi realizado um estudo específico de cinética de secagem para diferentes tipos de congelamento. A acerola e o mamão papaya foram as frutas escolhidas para este estudo. Os dados experimentais da cinética de liofilização da acerola e do papaya congelados no freezer, $\text{N}_2(\text{l})$ e $\text{N}_2(\text{v})$ foram ajustados para as Equações (2.5) a (2.10), apresentadas na Tabela 2.6.

Para a seleção da equação mais apropriada, o pacote STATISTICA[®] versão 6.0 para Windows foi utilizado para ajustar as equações a cada conjunto de dados experimentais (acerola e mamão papaya). Os parâmetros das equações foram estimados utilizando a análise de regressão não-linear através do método dos mínimos quadrados em uma série de passos iterativos.

Os critérios quantitativos usados para comparar o melhor ajuste das equações de cinética de secagem foram o coeficiente de correlação, R^2 (CHEN, 2003) e o desvio padrão de estimação, SEE (MENKOV, 2000; CHEN, 2003) na Tabela 3.1. Três outros critérios estatísticos, baseados na soma dos quadrados dos resíduos, RSS (DA-WEN SUN, 1999), soma dos erros preditos absolutos, APS (CHEN, 2003) e resíduo aleatório (e) foram também usados para comparar o desempenho dos valores preditos, Equações (3.2) a (3.4), respectivamente, na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Critérios estatísticos utilizados na discriminação das equações de cinética de secagem.

Métodos de Comparação	Equações
Desvio Padrão de Estimação	$SEE = \left(\frac{\sum(Y - y)^2}{n - P} \right)^{0.5}$ (3.1)
Soma dos Quadrados dos Resíduos	$RSS = \sum_{i=1}^n (e_{i,-i})^2$ (3.2)
Soma dos Erros Preditos Absolutos	$APS = \sum_{i=1}^n e_{i,-i} $ (3.3)
Resíduo Aleatório	$e = Y - y$ (3.4)

3.3.8. Caracterização Nutricional

A fim de avaliar a influência do processo sobre atributos de qualidade do produto, procedeu-se à caracterização nutricional através da determinação do teor de vitamina C, cálcio, fósforo e carotenóides totais nas frutas estudadas, antes e após serem submetidas à liofilização.

3.3.8.1. *Ácido ascórbico (Vitamina C)*

Para a determinação do teor de vitamina C, ácido ascórbico, foi utilizado o método padrão da **AOAC (1995)**, modificado por **BENASSI & ANTUNES (1988)**.

Para a preparação da solução indicadora, dissolveu-se 50 mg de 2,6-diclorofenol-indofenol em aproximadamente 150 ml de água destilada quente, contendo 42 mg de bicarbonato de sódio. Resfriou-se e diluiu-se com água destilada até 200 ml. Guardou-se no refrigerador e padronizou-se antes do seu uso, por titulação com solução contendo 5 ml de ácido ascórbico padrão (100 mg L⁻¹) e 5 ml de ácido oxálico 2%, até aparecer a cor rosa, persistente, pelo menos por 15 s.

Para a análise de ácido ascórbico nas frutas, 1 g da fruta “in natura” ou liofilizada foi pesada e homogeneizada com uma alíquota de 30 ml da solução extratora (ácido oxálico 2%) em liquidificador por dois minutos. Uma alíquota de 10 ml dessa solução foi titulada com a solução padronizada de 2,6-diclorofenolindofenol até a obtenção do ponto de “viragem” (cor rosa persistente por pelo menos 15 s).

Para o cálculo da quantidade de ácido ascórbico utilizou-se a equação:

$$A_a = \frac{(V_T)(0,5/V_t)(V_{af})(100)}{(V_a)(m)} \quad (3.5)$$

onde A_a é o teor de ácido ascórbico (mg/100 g); V_T o volume da titulação (ml); V_t o volume titulado na padronização da solução indicadora (ml); V_{af} o volume aferido (ml); V_a o volume da alíquota (ml), e m a massa da fruta (g).

Para calcular o teor de vitamina C em base seca utilizou-se a seguinte equação:

$$A_{a_s} = \frac{A_a}{1 - X_{b.u}} \quad (3.6)$$

As análises foram realizadas para 3 amostras, sendo que para cada amostra foram feitas tréplicas. Os resultados apresentados são a média desses valores.

3.3.8.2. Carotenóides Totais (Licopeno)

O teor de carotenóides totais, baseado em licopeno, da goiaba e do papaya “in natura” e liofilizados foi determinado pelo método de extração de carotenóides por acetona e armazenagem em éter de petróleo, proposto por **RODRIGUEZ-AMAYA (1999)**.

Aproximadamente 1,0 grama de fruta foi acondicionada dentro do graal junto com celite e macerado com o auxílio de um pistilo. Misturou-se um pouco de acetona gelada e filtrou-se a vácuo utilizando um funil de vidro sinterizado acoplado ao kitassato, o resíduo retornou ao grau para ser macerado novamente,

lavou-se o grau com acetona e filtrou-se. Este procedimento foi repetido até que o grau ficasse branco novamente.

Em um funil de separação colocou-se um pouco de água destilada e éter de petróleo, o filtrado (acetona + carotenóides) foi despejado aos poucos pela parede do funil para evitar formação de emulsões. Com as fases separadas retirou-se a acetona livre de licopeno pela saída do funil. Lavou-se de 6 a 8 vezes o éter e o funil com água destilada (400 ml) para a retirada da acetona. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 ml, completou-o com éter de petróleo e fez-se a medida no espectrofotômetro em 470 nm de comprimento de onda. O valor de absorbância lida deve estar dentro da faixa de 0,2 a 0,8, caso o valor não se enquadre nessa faixa diluições devem ser feitas.

Como o papaya apresenta grandes quantidades de xantofila, que pode causar interferências na análise de carotenóides totais, após o processo de extração foi necessário deixar o papaya saponificando por 16 h em solução 10% KOH em metanol, posteriormente ele foi lavado para retirar o excesso de acetona.

A acetona foi deixada em ambiente refrigerado antes e durante o experimento. Como o licopeno se degrada em contato com a luz, realizou-se o experimento em uma sala escura e as vidrarias utilizadas foram revestidas com papel alumínio para evitar o efeito da luz.

Para calcular o teor de carotenóides totais, baseado em licopeno, utilizou-se a seguinte equação:

$$Li = \left| \frac{A_{470nm} \cdot V \cdot 10^4}{A_{1cm}^{1\%} \cdot m} \right| \quad (3.7)$$

onde A_{470nm} é a absorvância lida no espectro; $A_{1cm}^{1\%}$ o coeficiente de absorção; V o volume da diluição do extrato (ml); m a massa da amostra (g) e Li o teor de licopeno ($\mu\text{g/g}$).

O coeficiente de absorção utilizado, $A_{1cm}^{1\%}$, para o éter de petróleo, foi 3450. Para calcular o teor de licopeno em base seca utilizou-se a seguinte equação:

$$Li_s = \frac{Li}{1 - X_{b.u}} \quad (3.8)$$

As análises foram realizadas para 3 amostras, sendo que para cada amostra foram feitas trélicas. Os resultados apresentados são a média desses valores.

3.3.8.3. Cálcio

A análise de cálcio foi realizada através da metodologia apresentada pelo **INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976)**.

Para a análise de cálcio, aproximadamente, 10 g da fruta “in natura” e 10 g da liofilizada reidratada, foi incinerada em um forno à temperatura de 550 °C, por cerca de 10 horas. As cinzas obtidas foram dissolvidas com ácido clorídrico (1:1), 2 gotas de ácido nítrico e água deionizada. A amostra resultante foi filtrada com auxílio de um pequeno funil e o filtrado coletado em um balão de 100 ml, cujo volume final foi ajustado empregando-se água deionizada de padrão Milli-Q®. O teor de cálcio foi então determinado através de titulação com EDTA.

A solução de EDTA ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) foi obtida por dissolução de 37,21 g do sal dissódico em 1000 ml de água. A padronização do EDTA foi realizada com titulação de solução de carbonato de cálcio. Para tanto, pesou-se cerca de 1,0 g de carbonato de cálcio anidro em um erlenmeyer de 250 ml e acrescentou-se 50 ml de água. Adicionou-se ácido clorídrico (1:1), lentamente, até que todo carbonato fosse dissolvido. Neutralizou-se com hidróxido de amônio (1:1). Adicionou-se 20 ml de solução de trietanolamina a 30%, 10 ml de solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ e 1 pastilha indicador-tampão. Realizou-se, então a titulação da solução de carbonato de cálcio com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ até que a coloração da solução passasse de vermelho-violáceo para verde. Sabendo-se que 1 ml de solução de EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ corresponde a 0,004 g cálcio, determinou-se o teor de cálcio presente na solução padronizada e também o fator de solução.

Para a análise de cálcio na amostra, transferiu-se, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 20 ml da solução reservada para a determinação de cálcio para um erlenmeyer de 250 ml. Adicionou-se 50 ml de água, 20 ml de trietanolamina a 30%, 10 ml de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ e 1 pastilha indicador-tampão. Titulou-se com solução de EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ até que a coloração da solução passasse de vermelho-violáceo para verde.

Para o cálculo da quantidade de cálcio utilizou-se a expressão:

$$\% \text{cálcio} = \frac{V \cdot f \cdot 0,4}{m} \quad (3.9)$$

onde V é o volume da solução de EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ gasto na titulação (ml); f o fator da solução de EDTA $0,1 \text{ mol l}^{-1}$; m a massa da amostra usada (g).

As análises foram realizadas para 3 amostras, sendo que para cada amostra foram feitas tréplicas. Os resultados apresentados são a média desses valores.

3.3.8.4. Fósforo

A análise de fósforo foi também realizada através da metodologia apresentada pelo **INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976)**.

A análise do fósforo, inicialmente, foi análoga à realizada para o cálcio em se tratando da preparação da solução da amostra, a partir das cinzas da fruta “in natura” e liofilizada, sendo o teor de fósforo determinado através do método de colorimetria.

Preparou-se uma solução de molibdato de amônio dissolvendo-se 20 g do sal $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ em 300 ml de água quente, e 140 ml de ácido nítrico concentrado, seguida da diluição para 1 litro em balão volumétrico.

A solução estoque de fosfato foi preparada com 0,9587 g de fosfatodiácido de potássio (KH_2PO_4) seco a 105°C e água até completar 500 ml. A solução padrão de fosfato foi preparada com 50 ml desta solução diluída em água até completar o volume final de 250 ml.

Sabendo-se que 1 ml dessa solução corresponde a 0,2 mg de P_2O_5 , foi possível determinar a quantidade de fósforo na solução padrão e, posteriormente obter a curva de calibração. Para a determinação desta curva preparou-se uma série de balões de 100 ml, colocando-se os volumes de solução padrão: 0,50, 1,00, 2,00, 3,00 e 3,50 ml. Em cada um desses balões adicionou-se 25 ml de solução de molibdato de amônio e 1 ml de solução de ácido ascórbico e completou-se com

água deionizada. Homogeneizou-se muito bem, esperou-se 10 min para realizar a leitura a 420 nm em um espectrofotômetro.

Para o procedimento de análise nutricional nas amostras, pipetou-se 25 ml da solução da amostra preparada a partir das cinzas, em um balão de 100 ml. Acrescentou-se 25 ml da solução de molibdato de amônio, 1 ml de solução de ácido ascórbico e completou-se o volume com água deionizada. Homogeneizou-se muito bem, esperou-se 10 min e realizou a leitura a 420 nm em espectrofotômetro.

Assim, determinou-se a quantidade de fosfato correspondente através da curva de calibração estabelecida anteriormente e do valor de absorvância.

As análises foram realizadas para 3 amostras, sendo que para cada amostra foram feitas trélicas. Os resultados apresentados são a média desses valores.

3.3.8.5. *Umidade*

A umidade das frutas “in natura” e a umidade residual do material seco foram determinadas através do método da estufa a $(105^{\circ}\text{C} \pm 3)$ °C por 24 h (GENIN et al. 1996, SABLANI & RAHMAN 2002; LUCCAS, 1998).

Os materiais liofilizados e “in natura” foram pesados em uma balança analítica AND, modelo FR200MKII de precisão 10^{-7} kg e suas massas iniciais (m) anotadas. As amostras foram, então, levadas à estufa, onde permaneceram por 24 horas. Passado este período, as amostras foram retiradas e levadas para um dessecador, onde permaneceram até atingir a temperatura ambiente quando então foram pesadas novamente (m_{ss}), sendo o teor de umidade da amostra calculado por:

$$\%umidade = \frac{(m - m_{ss}) \cdot 100}{m_{ss}} \quad (3.10)$$

3.3.9. Caracterização Física

Para o estudo dos materiais frente ao processo de liofilização, foi também necessária à determinação de algumas características, tais como, temperatura de transição vítrea, atividade de água, rehidratação, cor. Também foram determinadas as propriedades estruturais, densidade aparente, densidade real e porosidade, e as propriedades térmicas, como calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica.

3.3.9.1. Propriedades Estruturais

i. Densidade Aparente

As densidades aparentes (ρ_{ap}) das frutas “in natura”, e das frutas liofilizadas em diferentes valores de umidade, dados estes obtidos das curvas de cinética de secagem, foram determinadas pela equação (2.17) e o volume total das amostras calculado através de suas características geométricas, definidas pelas dimensões da bandeja de alumínio.

ii. Densidade Real

A medida do volume do sólido seco (V_s) foi determinada em um picnômetro a hélio, modelo Ultracycrometer 1000 da Quantachrome Instruments. Neste volume todos os poros abertos e fechados são excluídos. Assim, antes de efetuar uma medida, as amostras liofilizadas foram maceradas, a fim de remover

os poros internos. Por causa da aglomeração das amostras úmidas que formam uma pasta “sticky”, a densidade real das frutas “in natura” e parcialmente secas não foram determinadas experimentalmente. O comportamento da densidade real em função do teor de umidade foi expresso com base na equação (2.20).

iii. Porosidade

A partir da determinação das densidades real e aparente, a porosidade das amostras liofilizadas, ϵ , foram calculadas pela equação (2.22).

iv. Encolhimento

O encolhimento do abacaxi, mamão papaya e acerola, ocorrido durante a secagem, foi determinado a partir das medidas de espessura das frutas antes e após a secagem utilizando um paquímetro com precisão de 10^{-3} mm.

3.3.9.2. Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

Os ensaios foram realizados em calorímetro de varredura diferencial, DSC-50 da Shimadzu, Figura 3.4. Amostras de abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya liofilizados, contendo aproximadamente 2,0 mg, foram colocadas em painéis de alumínio para a análise térmica. A faixa de temperatura utilizada nos ensaios foi de -100°C a 100°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte, com injeção de 40 ml/min de N_2 .

A taxa de varredura selecionada ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) foi a mesma utilizada em outros estudos para determinar as transições térmicas de biopolímeros (GLASSER et al., 1995; APPELQVIST et al., 1993), maçã (AGUILERA et al.,

1998; BAI et al., 2001), tomate liofilizado (TELIS & SOBRAL, 2002), abacaxi liofilizado (TELIS & SOBRAL, 2001), camu-camu liofilizado (SILVA et al., 2006) e duas vezes o valor usado por SA & SERENO (1994) e KARATHANOS et al., (1993) em estudos de frutas e vegetais, KHALLOUFI E RATTI (2003) para morangos, maçãs e pêras liofilizadas, ROOS (1987) para morangos liofilizados.

3.3.9.3. *Atividade de Água (a_w)*

A atividade de água foi determinada apenas para a acerola liofilizada, já que informações sobre as isotermas de equilíbrio do abacaxi, da goiaba, da manga e do mamão papaya liofilizados foram encontradas na literatura (IGLESIAS & CHIRIFE, 1978; HUBINGER et al., 1992; TELIS & SOBRAL, 2001).

A atividade de água da acerola correspondente a diferentes valores de umidade no material foi determinada no Thermoconstanter TH200 da Novasina, bastando para isto ajustar a temperatura desejada, inserir a amostra no equipamento e esperar a sua estabilização.

Conforme apontado por KITIC et al., (1986), no método higrométrico o tempo requerido para atingir o equilíbrio no interior da câmara é função de parâmetros como a natureza física da amostra, o nível de atividade de água, a área superficial específica e as condições de transporte no espaço livre acima da amostra. Para a acerola liofilizada a taxa de adsorção para o equilíbrio foi alcançada depois de 60 min, aproximadamente, dependendo do teor de umidade da amostra. Três análises foram realizadas para cada teor de umidade e para cada tipo de congelamento.

Com o objetivo de selecionar uma equação para representar os dados de equilíbrio obtidos para a acerola liofilizada após os três tipos de congelamento, foram realizadas as discriminações das equações 2.27 a 2.30, apresentadas na Tabela 2.13. Tais equações são amplamente utilizadas para representar o comportamento higroscópico de frutas e vegetais.

Os parâmetros das equações de equilíbrio foram obtidos através de estimação não linear por mínimos quadrados e os critérios estatísticos utilizados na discriminação tiveram como base os valores do coeficiente de correlação, R^2 e o desvio padrão de estimação (SEE), de acordo com a equação (3.1) da Tabela 3.1.

3.3.9.4. Propriedade de Rehidratação

As frutas liofilizadas foram reidratadas por imersão das mesmas em água na temperatura ambiente. As amostras (em triplicata para cada fruta) foram retiradas do banho de imersão em diferentes tempos e pesadas. Antes da pesagem as amostras foram secas com papel absorvente para retirar a água superficial (água em excesso). A razão de rehidratação (RR) foi definida com base na relação entre a massa total da amostra após determinado tempo de rehidratação e a massa inicial da amostra seca. A massa de sólido seco das amostras após a rehidratação foi determinada através do método da estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ por 24h.

A fim de descrever a cinética de rehidratação das frutas liofilizadas, os modelos exponencial (**KROKIDA et al., 2003**), de Peleg (**GARCIA-PASCUAL et al., 2006; GIRALDO et al., 2006**) e de Weibull (**GARCIA-PASCUAL et al., 2006**) foram ajustados aos dados experimentais da cinética de rehidratação do

abacaxi, acerola, goiaba, mamão papaya e manga liofilizados. As equações de tais modelos semi-empíricos, comumente aplicados para descrever o processo de rehidratação de diferentes tipos de alimentos, estão listadas na Tabela 2.14 da Revisão Bibliográfica.

Para a seleção da equação mais apropriada, o pacote STATISTICA[®] versão 6.0 para Windows foi utilizado para ajustar as equações a cada conjunto de dados experimentais. Os parâmetros das equações foram estimados utilizando a análise de regressão não-linear através do método dos mínimos quadrados em uma série de passos iterativos

Três critérios estatísticos foram utilizados para avaliar o melhor ajuste das equações de cinética de rehidratação: o coeficiente de correlação (R^2), o qual é a variância relativa explicada pelo modelo com respeito a variância total, o desvio padrão de estimação (SEE), Equação 3.1 da Tabela 3.1, que relaciona a soma dos quadrados dos desvios e o número de graus de liberdade do modelo, e o desvio relativo médio (DVM), o qual indica o erro relativo das predições, como mostra a equação:

$$DVM = \frac{1}{n} \sum \frac{|Y - y|}{Y} \quad (3.12)$$

Além do ganho de água, durante o processo de rehidratação também ocorre perda de sólidos solúveis, o que pode representar significativas perdas de vitaminas, açúcares, aminoácidos e minerais. No entanto, a razão de rehidratação não fornece nenhuma informação sobre como os fluxos de água absorvida e de solutos lixiviados influenciam o aumento de massa do material. Assim, os índices

propostos por **LEWICK (1998)** para expressar as características de rehidratação de alimentos secos foram calculados para as frutas liofilizadas. Estes índices são a capacidade de absorção de água (WAC), a capacidade de retenção de matéria seca (DHC) e a capacidade de rehidratação (RA).

WAC informa a capacidade da matriz absorver água em relação à quantidade de água perdida durante a secagem. Este índice varia de 0 a 1, e pode ser calculado pela seguinte equação:

$$WAC = \frac{m_{rh}(100 - s_{rh}) - m_d(100 - s_d)}{m_0(100 - s_0) - m_d(100 - s_d)} \quad (3.13)$$

onde m é a massa da amostra (g), s é o teor de sólido seco (% kg ss/kg) e os subscritos 0, d e rh se referem ao material antes da secagem, após a secagem e após a rehidratação, respectivamente. Quanto menor o índice, maior capacidade de absorção de água é perdida durante a secagem.

O índice DHC, o qual é uma medida da capacidade do material reter sólidos solúveis após a rehidratação, fornece informações sobre os danos dos tecidos e a sua permeabilidade aos solutos, variando de 0 a 1, dado por:

$$DHC = \frac{m_{rh} \cdot s_{rh}}{m_d \cdot s_d} \quad (3.14)$$

Finalmente, o índice RA mede a capacidade do produto seco de se rehidratar e mostra os danos totais causados pelos processos de secagem e

rehidratação na estrutura do material. Quanto menor o índice, maior o dano causado. RA pode ser calculado a partir dos dois índices anteriores:

$$RA = WAC \cdot DHC \quad (3.15)$$

3.3.9.5. Propriedade Óptica

Os ensaios colorimétricos foram realizados em um colorímetro Minolta, CM 2600d, iluminante primário D65 e observador a 10°. As condições experimentais foram padronizadas para a emissão e detecção do feixe de luz. O espaço cromático utilizado foi o CIELab.

3.3.9.6. Propriedades Térmicas

i. Calor Específico

A medida do calor específico das amostras “in natura” e liofilizadas, em função da temperatura foram realizadas através da técnica de calorimetria de varredura diferencial, por meio de um analisador térmico, DSC-50 da Shimadzu, mostrado na Figura 3.4. A faixa de temperatura utilizada nos ensaios foi de -80°C a 80°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

ii. Difusividade Térmica

Para a medida de difusividade térmica das frutas, “in natura” e liofilizadas, utilizou-se o método proposto por Dickerson (**DICKERSON, 1965**). Este método baseia-se na utilização de um cilindro finito com temperatura inicial uniforme no material, o qual é exposto a uma elevação linear de temperatura da superfície com

o tempo. Ao se utilizar a célula de **DICKERSON (1965)** para determinar os valores de difusividade térmica efetiva, o raio da célula deve ser grande o suficiente para que a diferença de temperatura ocasionada seja mensurável e pequeno o bastante para que a inércia do aquecimento seja eliminada antes do estágio de aquecimento.

Para a célula de **DICKERSON (1965)** a equação da condução de calor simplificada é dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \tau = \alpha \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (3.16)$$

Segundo **DICKERSON (1965)** devido ao termo $\partial T / \partial t$ ser pouco dependente do tempo a Equação (3.16) torna-se:

$$\frac{\tau}{\alpha} = \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (3.17)$$

A solução desta equação é:

$$T = \frac{\tau \cdot r^2}{4\alpha} + C_1 \ln(r) + C_2 \quad (3.18)$$

Utilizando as seguintes condições de contorno:

$$\text{para } t > 0, r = RC: T = T_{RC} \quad (3.19)$$

$$\text{para } t > 0, r = 0: dT/dr = 0 \quad (3.20)$$

Obtêm-se a seguinte equação:

$$T_{RC} - T = \frac{\tau}{4\alpha} (R^2 - r^2) \quad (3.21)$$

No centro do cilindro ($r=0$), a Equação 3.21 se torna igual a:

$$T_{RC} - T_{r=0} = \frac{\tau R^2}{4\alpha} \quad (3.22)$$

Logo, a difusividade térmica é determinada pela seguinte equação:

$$\alpha = \frac{\tau \cdot R^2}{4 \cdot (T_{RC} - T_{r=0})} \quad (3.23)$$

As células de medidas utilizadas na determinação das difusividades térmicas das frutas “in natura” e liofilizada foram projetadas no Centro de Secagem de Pastas, Suspensões e Sementes do DEQ/UFSCar.

A célula de medida para as frutas “in natura” consiste de um cilindro de latão com comprimento de 0,15m, diâmetro interno de 0,088m, espessura da parede de 0,003m. Para as frutas liofilizadas a célula tem comprimento de 0.075 m, diâmetro interno de 0.044 m e espessura da parede de 0.0004 m, como mostra a Figura 3.8(a). A célula utilizada para as amostras liofilizadas apresenta uma relação de L/D muito pequena, assim, os dados obtidos são qualitativos e não

quantitativos. As extremidades das células foram feitas de PVC para minimizar o fluxo axial de calor, lembrando que $k_{\text{PVC}}/k_{\text{latão}} \approx 0,01$.

Quatro termopares do tipo-T (cobre-constantan) foram colocados nos cilindros, sendo dois localizados nos centros dos cilindros e posicionados nos topos das células, e os outros dois nas paredes dos mesmos. Os termopares foram acoplados aos termômetros digitais com precisão de $0,1^\circ\text{C}$, os quais permitiram que as leituras fossem realizadas. A Figura 3.8(b) apresenta o aparato utilizado nos experimentos.

As medidas das temperaturas em função do tempo, para as frutas “in natura”, foram adquiridas por um computador através de uma interface RS-232 e de um leitor (Thermocouple Thermometer modelo 21800-00A Cole Parmer). As medidas de temperatura para as frutas liofilizadas foram obtidas manualmente.

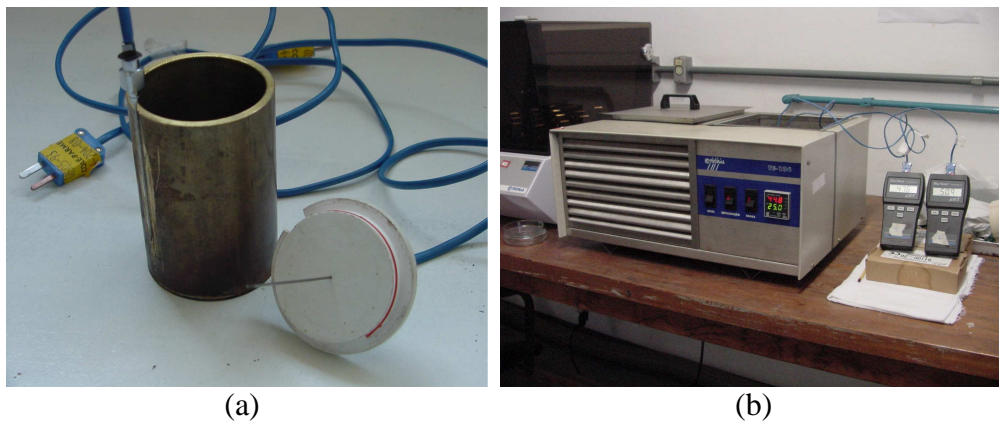


Figura 3.8: Fotografia do aparato utilizado na determinação da difusividade térmica efetiva: (a) célula de medida das frutas liofilizadas e (b) equipamento.

As frutas “in natura” foram amassadas. As liofilizadas foram maceradas, como mostra a Figura 3.9. Posteriormente, cada fruta foi colocada manualmente

em sua célula e essa foi inserida no banho termostático mantido à temperatura das amostras que também era a temperatura ambiente, cerca de 25°C. De minuto em minuto modificava-se a temperatura do banho aumentando-se 0,4 °C/min (=τ da Equação 3.23). Os ensaios foram realizados em réplica.



Figura 3.9: Fotografia da preparação do abacaxi liofilizado: (a) fatiado e (b) macerado.

iii. Condutividade Térmica

A condutividade térmica efetiva para o abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya “in natura” e liofilizados foi determinada indiretamente através da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho_{ap} \cdot c_p} \quad (3.24)$$

onde α é a difusividade térmica efetiva (m^2/s), k é a condutividade térmica efetiva ($W/m.K$), ρ_{ap} é a densidade aparente (kg/m^3) e c_p é o calor específico ($kJ/kg.K$).

Através dos dados de densidade aparente, densidade real e porosidade, também foi possível determinar a condutividade térmica efetiva com base no modelo de Krischer, Equações (2.46 a 2.48). Para tanto as condutividades térmicas da água, do sólido e do ar foram determinadas pelas Equações 2.49, 2.50 e 2.51, respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados do ponto de congelamento, velocidade e taxa de congelamento, cinética de liofilização, análise nutricional como teor de vitamina C, carotenóides totais (licopeno), cálcio e fósforo, assim como, temperatura de transição vítrea, características higroscópicas, encolhimento, cinética de rehidratação, análise colorimétrica e propriedades físicas e térmicas para o abacaxi, a acerola, a goiaba, o mamão papaya e a manga.

4.1. CONGELAMENTO

4.1.1. Ponto de Congelamento

As curvas obtidas no DSC para a determinação do ponto de congelamento estão apresentadas no Anexo A. Nas figuras do Anexo A, pode-se observar um pico endotérmico, evidenciando a existência do processo de fusão.

O ponto de congelamento das frutas foi assumido como o ponto de “onset”. Para isto basta fazer a interpretação inversa dos termogramas. No ponto de “endset”, o material está fundido. Em direção ao pico, ocorre o início da formação dos cristais de gelo até o completo congelamento da amostra no ponto de “onset”.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de temperatura referentes ao início da formação dos cristais de gelo e o ponto de congelamento das frutas estudadas.

Tabela 4.1: Temperatura de cristalização do gelo e ponto de congelamento das frutas estudadas.

Frutas	Temperatura (°C)	
	Início da cristalização	Ponto de congelamento
Abacaxi	-0,12	-8,20
Acerola	1,00	-8,62
Goiaba	-0,57	-9,11
Papaya	0,42	-9,13
Manga	-0,12	-6,00

4.1.2. Cinética de Congelamento

A Figura 4.1 apresenta a curva do congelamento utilizando a criogenia (nitrogênio líquido, $N_2(l)$) para o abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya. Inicialmente observou-se a existência de duas frentes de congelamento, em $L=20$ mm devido ao vapor de nitrogênio ($N_2(v)$) formado durante o congelamento e em $L=0, 10$, e 15 mm devido ao nitrogênio líquido. Para a posição $L=0$ mm (fundo da bandeja) observa-se a presença de ruídos, para o abacaxi, a goiaba e a manga.

Através das curvas de congelamento para a posição $L=20$ mm, pode-se distinguir, claramente, os três estágios típicos do congelamento: resfriamento, congelamento ou cristalização e pós-congelamento. No entanto, para as posições $L=0, 5, 10, 15$ mm, em que o congelamento foi exclusivamente por imersão em $N_2(l)$, não se distingue os três períodos. Nestas posições o estágio I, resfriamento, é praticamente imperceptível devido à elevada velocidade de congelamento e ao intenso gradiente térmico a que está exposto o produto.

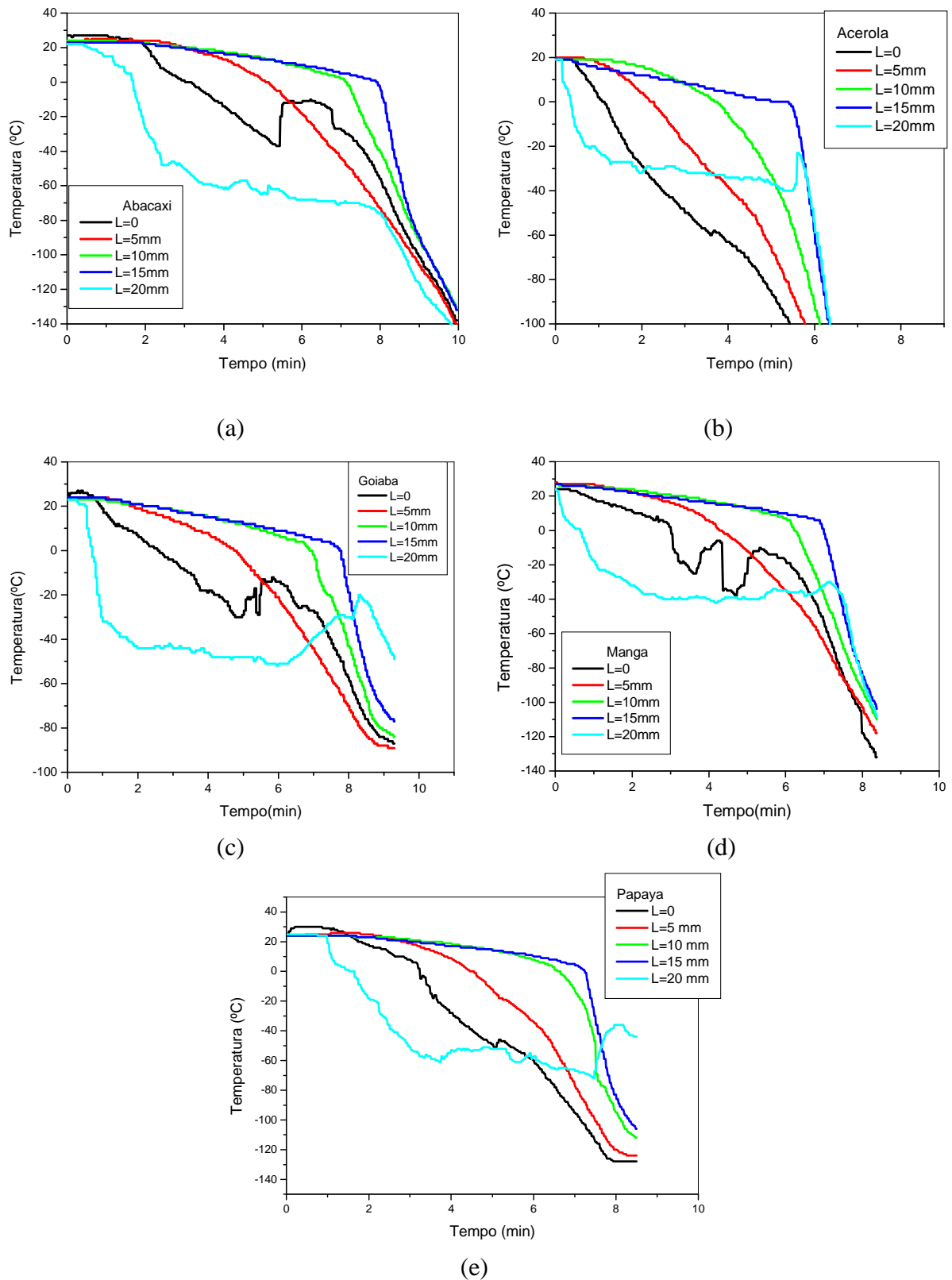


Figura 4.1: Temperatura em função do tempo de congelamento para: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.

Na frente de congelamento com o nitrogênio líquido, verifica-se que a posição $L=0$ mm é a primeira a se congelar, pois é a parte do material que está no fundo da bandeja, que se encontra em contato com o meio refrigerante ($N_2(l)$). Em seguida, a frente de congelamento se move para as posições $L=5$, 10 e 15 mm, ocorrendo então o completo congelamento do material. Observa-se que o tempo necessário para que ocorra o completo congelamento do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya foi de 10, 6, 9, 8,5 e 8 min, respectivamente.

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os valores de taxa e velocidade de congelamento, respectivamente, para as posições que sofreram a influência do congelamento no $N_2(l)$. Observa-se que a taxa de congelamento aumenta conforme a frente de congelamento avança de $L=0$ mm (contato da bandeja com o meio refrigerante) para $L=15$ mm (próximo à superfície).

Tabela 4.2: Taxa do congelamento criogênico.

Polpas	T_c ($^{\circ}C/min$)			
	$L=0$ mm	$L=5$ mm	$L=10$ mm	$L=15$ mm
Abacaxi	(16,8 \pm 0,5)	(26,5 \pm 0,5)	(47,0 \pm 0,5)	(73,9 \pm 0,5)
Acerola	(23,0 \pm 0,5)	(27,8 \pm 0,5)	(41,0 \pm 0,5)	(73,6 \pm 0,5)
Goiaba	(12,9 \pm 0,5)	(19,5 \pm 0,5)	(34,8 \pm 0,5)	(49,2 \pm 0,5)
Manga	(25,6 \pm 0,5)	(32,8 \pm 0,5)	(63,9 \pm 0,5)	(90,2 \pm 0,5)
Papaya	(20,8 \pm 0,5)	(27,3 \pm 0,5)	(51,0 \pm 0,5)	(74,8 \pm 0,5)

O maior valor de taxa de congelamento é obtido para $L=15$ mm, uma vez que, esta posição leva um tempo menor para sua temperatura variar de 0 a $-100^{\circ}C$. O aumento na taxa de congelamento (T_c) ao longo da espessura do material pode

ser explicado pela formação do gelo durante o processo de congelamento e o seu elevado valor de condutividade térmica quando comparado ao da água líquida. No início do congelamento, Figura 4.2(a), só existe água. Após um intervalo de tempo, Figura 4.2(b), ocorre a formação de uma camada de gelo que tende a oferecer uma menor resistência à transferência de calor. Próximo à superfície do material ($L = 15$ mm) o material está praticamente todo congelado, Figura 4.2(c), facilitando ainda mais a transferência de calor nesta posição e resultando numa maior taxa de congelamento. Tal fenômeno é confirmado pelas curvas de congelamento apresentadas na Figura 4.1.

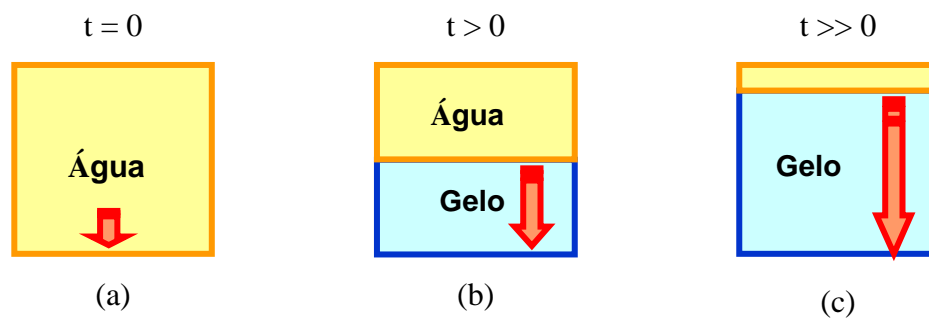


Figura 4.2: Esquema da formação do gelo durante o processo de congelamento.

As taxas de congelamento obtidas para as frutas foram elevadas, o que mantém a integridade das células, como apresentado por **DELGADO & RUBIOLLO (2005)**.

A velocidade de congelamento apresentou uma pequena variação para as posições $L=0, 5, 10, 15$ mm, para as frutas estudadas, como mostra a Tabela 4.3. Isto é explicado pela definição da velocidade de congelamento, Equação (2.2), que apenas considera a temperatura inicial (T_i) e final (T_f) do congelamento. Nos

experimentos realizados T_i e T_f foram iguais a 25 e -100°C , respectivamente. A diferença entre os valores de V_c para as diferentes frutas é justificada pela diferença no tempo total de congelamento.

Tabela 4.3: Velocidade do congelamento criogênico.

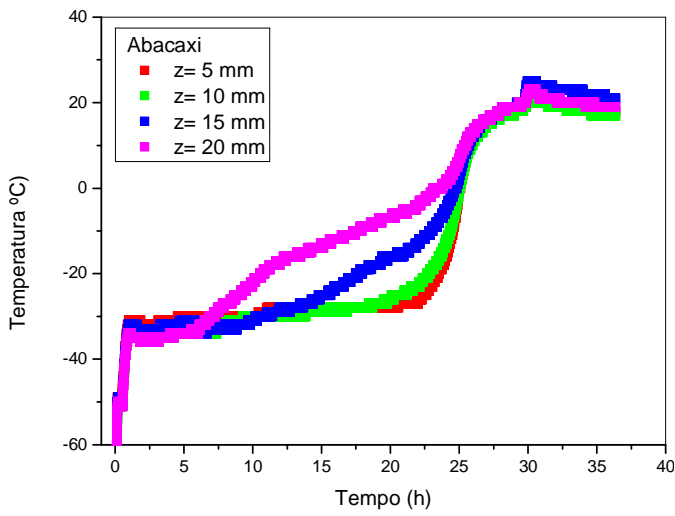
Polpas	V_c ($^\circ\text{C}/\text{min}$)			
	L=0 mm	L=5 mm	L=10 mm	L=15 mm
Abacaxi	(14,2 \pm 0,5)	(14,1 \pm 0,5)	(13,5 \pm 0,5)	(13,4 \pm 0,5)
Acerola	(22,0 \pm 0,5)	(20,8 \pm 0,5)	(19,5 \pm 0,5)	(19,3 \pm 0,5)
Goiaba	(12,1 \pm 0,5)	(12,2 \pm 0,5)	(11,5 \pm 0,5)	(10,9 \pm 0,5)
Manga	(15,9 \pm 0,5)	(16,1 \pm 0,5)	(15,6 \pm 0,5)	(15,3 \pm 0,5)
Papaya	(17,5 \pm 0,5)	(16,6 \pm 0,5)	(15,3 \pm 0,5)	(15,0 \pm 0,5)

4.2. LIOFILIZAÇÃO

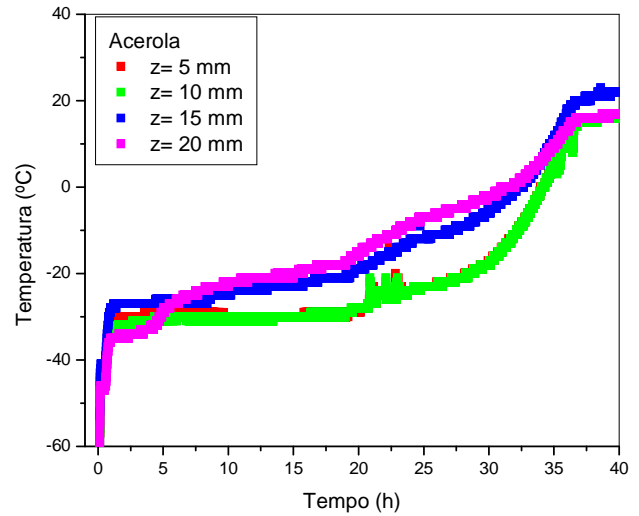
4.2.1. Frente de sublimação

A partir da Figura 4.3 é possível verificar o comportamento da frente de sublimação durante a liofilização do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya, bem como, a presença da secagem secundária (dessorção).

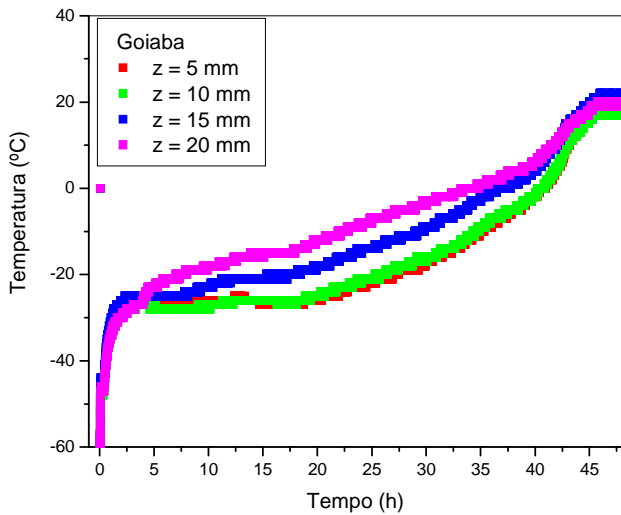
A sublimação iniciou a -40°C para o papaya, -38°C para a manga, -35°C para o abacaxi e a acerola e a -30°C para a goiaba, como pode ser observado na Figura 4.3. Nota-se que o estágio de secagem secundária ocorreu a 20°C , aproximadamente.



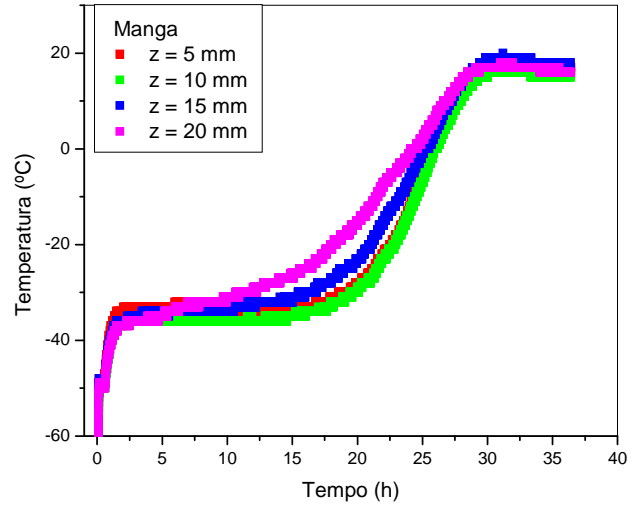
(a)



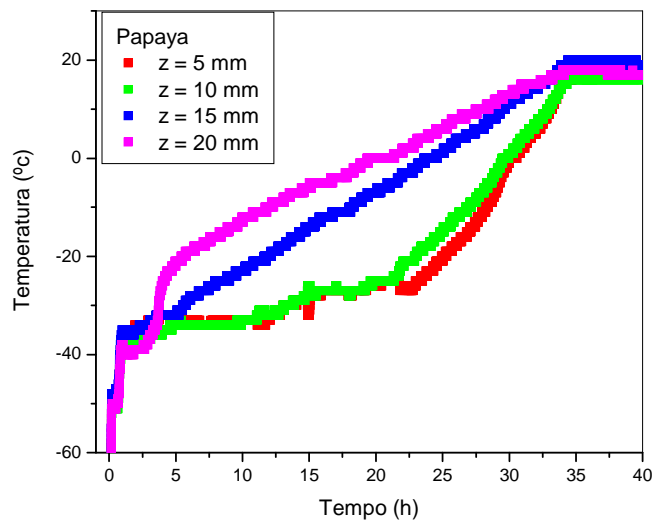
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.3: Temperatura em função do tempo de liofilização para: (a) abacaxi; (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.

Observa-se, também, que a frente de liofilização tem início na superfície da bandeja ($z = 20$ mm), e segue em direção ao seu fundo, perfil este que era esperado. A goiaba foi a fruta que apresentou maior tempo de processamento, seguida pela acerola, provavelmente devido a presença da casca e pele e das sementes destas frutas.

Para que haja uma contínua sublimação da água a partir do produto congelado, o calor latente de sublimação deve ser fornecido ao material a partir de uma fonte térmica. Neste estudo o calor foi fornecido através da condução e esta foi realizada pelo contato entre as placas de aquecimento e o material congelado.

O calor fornecido ao produto é para compensar a perda de calor latente pelo vapor d' água gerado durante a sublimação. Assim, durante a secagem primária, a temperatura do produto permanece significativamente menor que a temperatura da placa de aquecimento. Somente no final da secagem primária, quando a sublimação é cessada é que a temperatura do produto aumenta, até atingir temperatura próxima a da placa de aquecimento.

Ressalta-se aqui, o fato de que o calor fornecido ao material congelado é compensado pela energia que o vapor gerado arrasta, mantendo a temperatura da camada congelada reduzida num valor abaixo da temperatura de derretimento.

4.2.2. Cinética de Secagem

Na Figura 4.4 são apresentados os resultados típicos de cinética de liofilização do abacaxi, acerola, goiaba, manga e mamão papaya após o congelamento em $N_2(l)$.

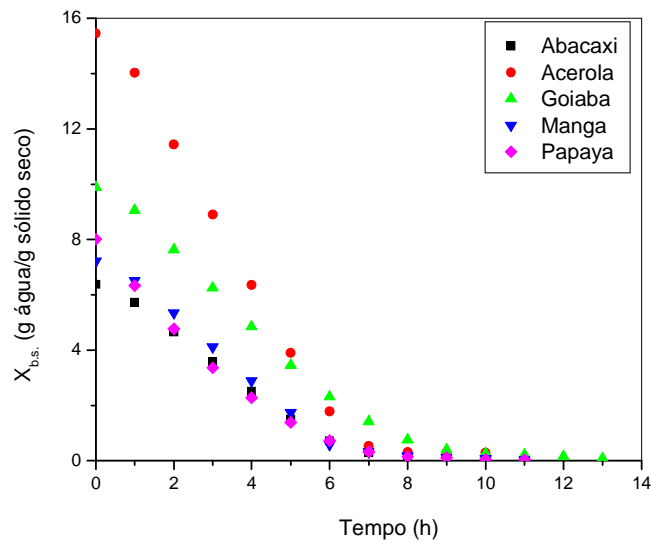


Figura 4.4: Teor de umidade em função do tempo de liofilização.

Para as condições estudadas, verifica-se que o processo leva cerca de dez horas para o abacaxi e a acerola perderem 85,0% e 92% de água, respectivamente, onze horas para a manga e o papaya perderem 86,6% e 87,7% de água, respectivamente e treze horas para a goiaba perder 90% de água.

A Figura 4.5 apresenta a densidade de fluxo de vapor de água em função do teor de umidade para as frutas liofilizadas. A presença do período de aquecimento pode ser observada, somente para o abacaxi, goiaba e manga. Isto indica que a temperatura inicial dessas frutas foi inferior à temperatura de sublimação do gelo.

Posteriormente, verifica-se que o processo ocorre à taxa de secagem constante, havendo liberação de vapor de água. No início do processo o sólido possui uma umidade muito elevada e necessita transformar os cristais de gelo em poros para que haja transferência de massa no seu interior. Como esta umidade não é ligada à estrutura molecular do produto, a sublimação ocorre facilmente.

Nota-se que o processo tem maior perda de umidade na etapa de sublimação, enquanto a etapa de dessecção tem a sua duração associada com a umidade residual desejada no produto.

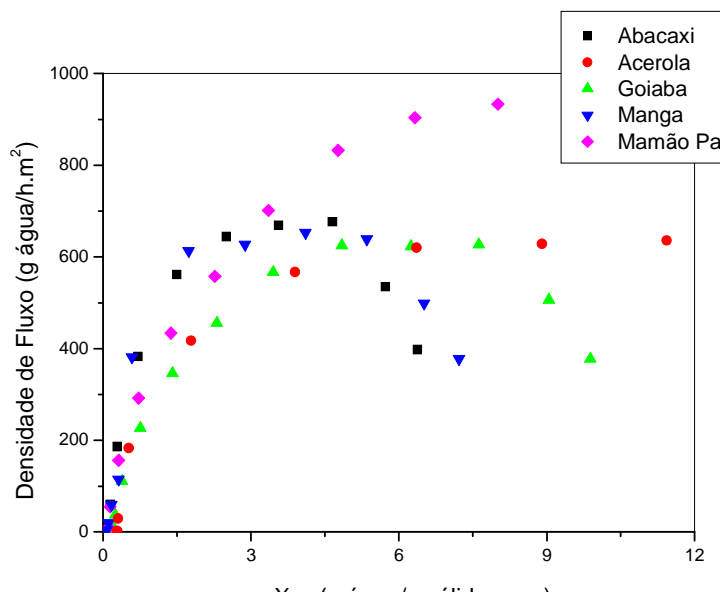


Figura 4.5: Densidade de fluxo de vapor de água em função da umidade ($X_{b,s}$).

O período de secagem à taxa constante termina quando toda água livre do material tiver sido sublimada. A umidade crítica marca a transição do período à taxa constante para o decrescente. A umidade crítica foi igual a 3,6 para o abacaxi; 6,4 para a acerola; 4,2 para a goiaba, 1,7 para a manga e 6,3 para o papaya.

No período de secagem à taxa decrescente há um aumento nas resistências à transferência de calor e massa. A transferência de calor é dependente da condutividade térmica da matriz seca e o vapor d' água se difunde até a superfície através dos caminhos formados pelas estruturas porosas da camada seca,

umentando a resistência à transferência de massa juntamente com a diminuição da concentração de umidade.

Na literatura encontram-se divergências em relação à presença ou não do período de secagem à taxa constante durante a secagem convencional de alimentos. A ausência deste período foi verificada na secagem de uvas (**GHIAUS et al., 1997**), tomates (**HAWLADER et al., 1991**), cenouras (**SERENO & MEDEIROS, 1990**), batatas (**ZHAO & POULSEN, 1988**). Entretanto, a presença do período à taxa constante tem sido observada para várias frutas e vegetais (**SARAVACOS & CHARM, 1962**), músculo de bacalhau (**JASON, 1958**) e peixe (**KANNAN & BANDYOPADHYAY, 1995**). **OKAZAKI (1994)** sugeriu que a causa destes conflitos pode ser devido à influência de fatores externos como as condições de secagem e fatores internos como a natureza do material.

A Figura 4.6 apresenta a cinética de secagem para a acerola e o mamão papaya para diferentes formas dos materiais (amassada e fatiada). A acerola e o mamão papaya foram escolhidos por apresentarem características estruturais, físicas e nutricionais representativas das demais frutas estudadas.

Com base na Figura 4.6 verifica-se que a forma do material influencia a transferência de massa durante o período de sublimação. No entanto, não era esperado que a amostra fatiada apresentasse maior taxa de secagem, uma vez que a amostra amassada apresentou maior quantidade de água livre quando foi preparada. Tal resultado pode ser atribuído às forças coesivas no material amassado tornando o material uma “massa compacta” à medida que a secagem ocorre, havendo uma diminuição na área de contato da secagem, aumentando a

resistência à transferência de massa. O material fatiado mantém sua estrutura original, poros internos e externos, diminuindo a resistência à transferência de massa.

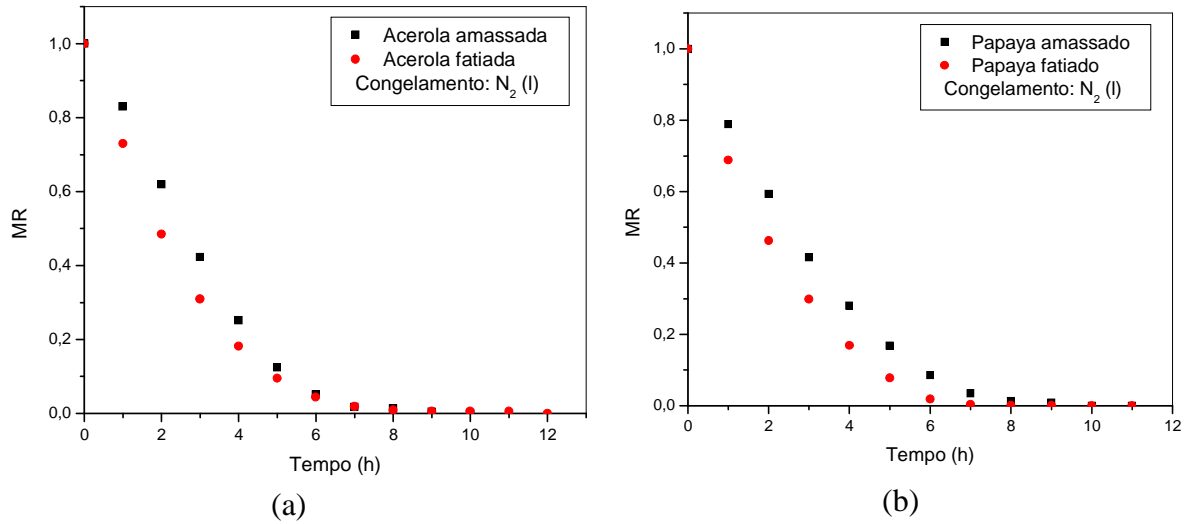


Figura 4.6: Adimensional de umidade em base seca em função do tempo: (a) acerola e (b) papaya.

Na secagem secundária não se verifica a influência da forma da fruta na taxa de secagem. Isto ocorre porque neste período há a remoção da água ligada à estrutura do material.

4.2.3. Tratamento dos Dados

Com o intuito de representar a cinética de liofilização do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya, os tratamentos dos dados foram divididos em três partes: a primeira através da discriminação das equações de secagem semi-empíricas, Equações (2.5) e (2.6) para o abacaxi, a goiaba e a manga amassados e congelados

no $N_2(l)$; a segunda forma de tratamento mediante a aplicação das Equações (2.11), (2.12) e (2.13) propostas por **CHEN & DOUGLAS (1998)** e da curva de secagem generalizada, Equações (2.14), (2.15) e (2.16), para as cinco frutas amassadas e congeladas no $N_2(l)$; e a terceira forma através da discriminação das equações semi-empíricas, Equações (2.5) a (2.10), para a acerola e o papaya amassados em diferentes tipos de congelamento. As equações citadas acima estão apresentadas na Tabela 2.6 da Revisão Bibliográfica.

– Discriminação das Equações de Secagem

Uma das formas, geralmente, utilizadas para descrever a secagem de materiais biológicos é através das equações de Lewis e de Page (**SALEK, 1986**), Equações (2.5) e (2.6) da Tabela 2.6. Essas equações foram discriminadas utilizando como conjunto de dados, todas as observações experimentais (incluindo trélicas).

A Figura 4.7 representa a cinética de secagem ajustada para a Equação (2.5), equação de Lewis, utilizando a média dos resultados experimentais obtidos. Verifica-se que o ajuste não foi bom, $R^2 = 93,6\%$, $93,4\%$ e $92,9\%$ para o abacaxi, a goiaba e a manga, respectivamente, e que esta equação subestimou os valores de MR no princípio e superestimou nas fases posteriores. Este comportamento também foi observado por **SHIVHARE ET AL. (1991)**.

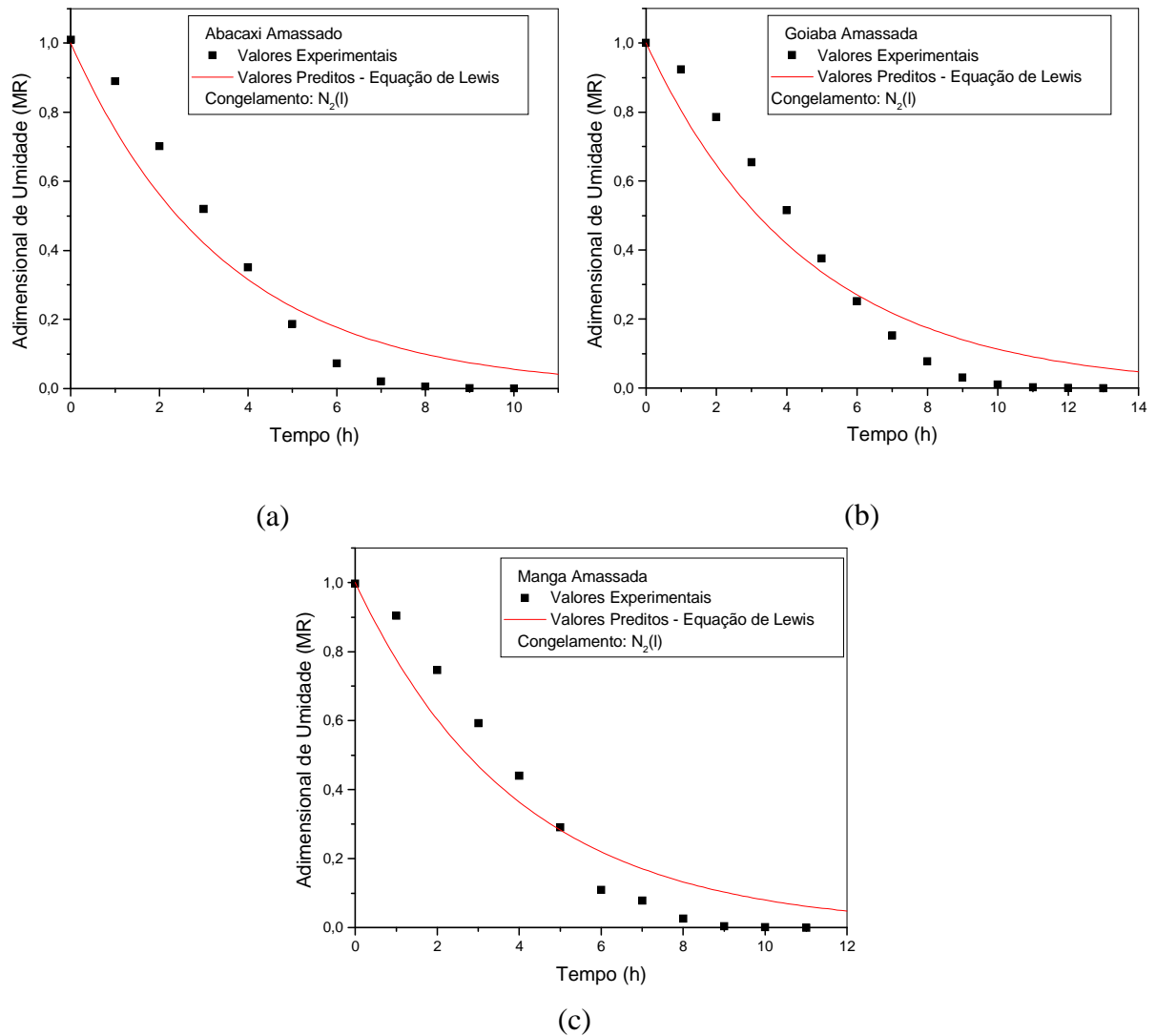


Figura 4.7: Valores experimentais médios do teor de umidade em função do tempo e valores preditos pela equação de Lewis: (a) abacaxi, (b) goiaba e (c) manga.

Para a acerola e o mamão papaya, este e outros modelos serão analisados para os diferentes tipos de congelamento (terceira forma dos tratamentos de dados). Os valores médios dos dados ajustados para a Equação (2.6), modelo de Page, estão representados na Figura 4.8.

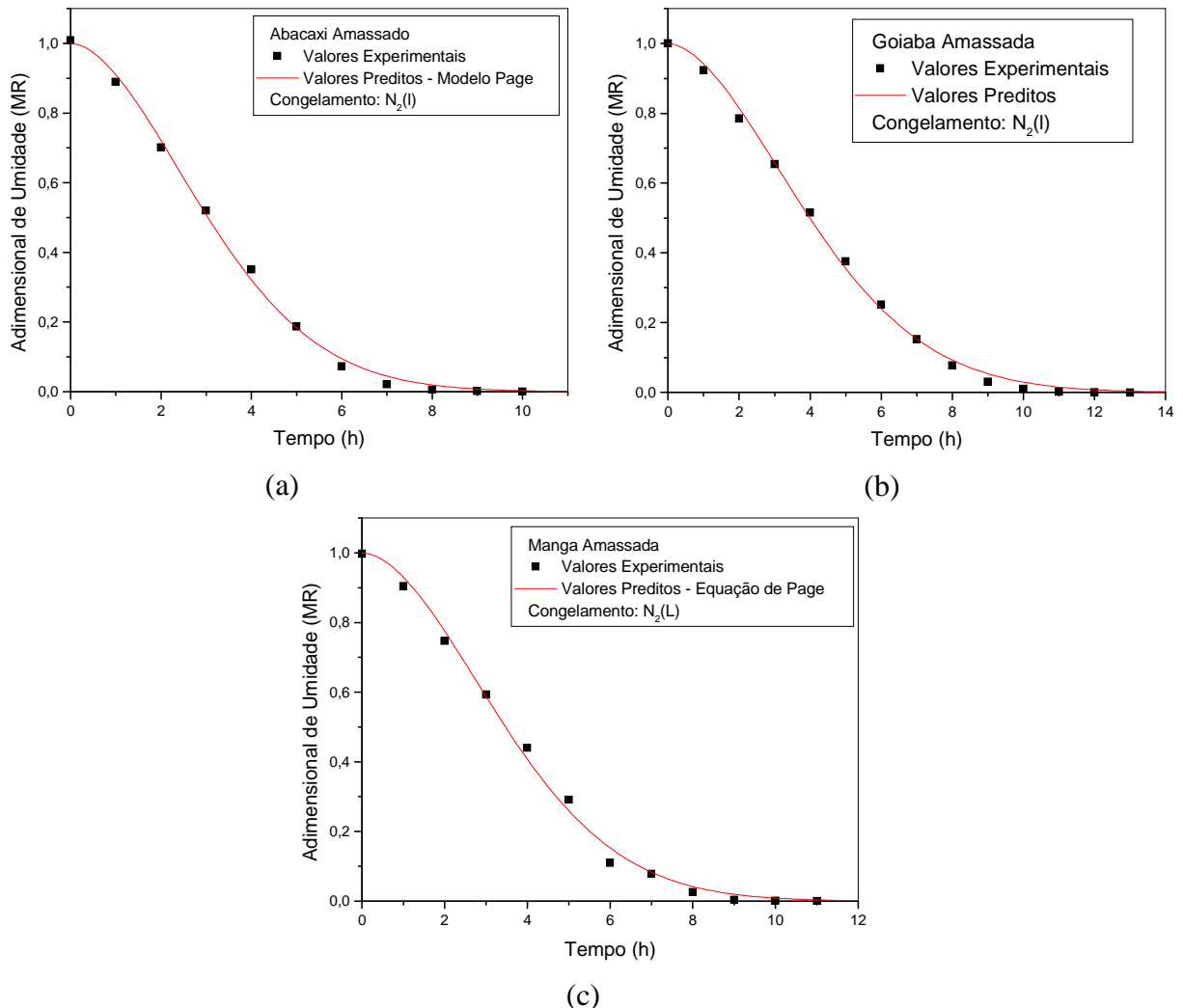


Figura 4.8: Valores experimentais médios do teor de umidade em função do tempo e valores preditos pela equação de Page: (a) abacaxi, (b) goiaba e (c) manga.

Nota-se que o modelo de Page descreveu adequadamente a cinética de secagem obtendo-se $R^2 = 99,7\%$, $99,8\%$ e $99,6\%$ para o abacaxi, goiaba, e manga, respectivamente. Outros autores, **BYLER et al (1987)**; **SHIVHARE et al (2000)**; **TAN et al (2001)**, também verificaram que o modelo de Page apresenta melhores resultados que o modelo de Lewis. Os valores dos parâmetros ajustados para a equação de Lewis e de Page estão na Tabela 4.4.

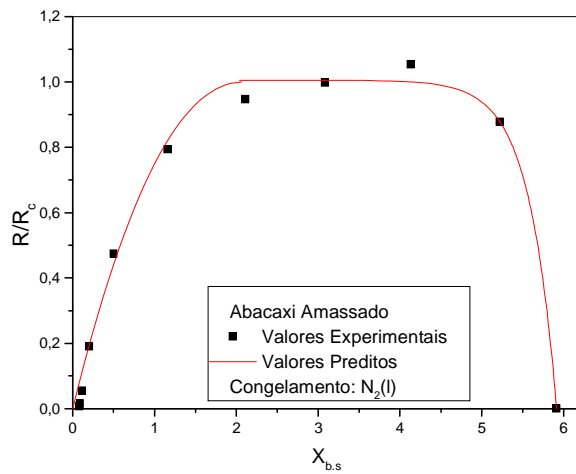
Tabela 4.4 Parâmetros ajustados para a equação de Lewis e de Page.

Polpas	MR= exp(-kt)	MR= exp(-k.t ⁿ)	
	k(h ⁻¹)	k(h ⁻¹)	n
Abacaxi	0,29	0,094	1,797
Goiaba	0,22	0.059	1,770
Manga	0,25	0.072	1,820

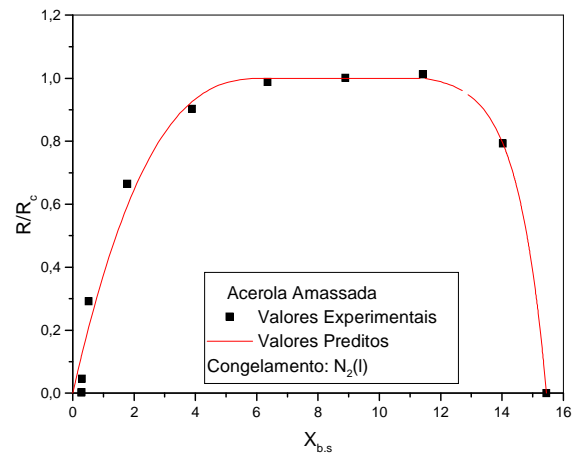
– Aplicação das Equações propostas por Chen e Douglas e da Curva de Secagem Generalizada

Com o objetivo de descrever os três períodos da cinética de secagem do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya, os dados experimentais foram analisados através das equações propostas por **CHEN & DOUGLAS (1998)**. Para representar a cinética de liofilização de forma mais generalizada, os dados de taxa de secagem e de umidade foram normalizados com as equações propostas por **VAN MEEL (1958)**.

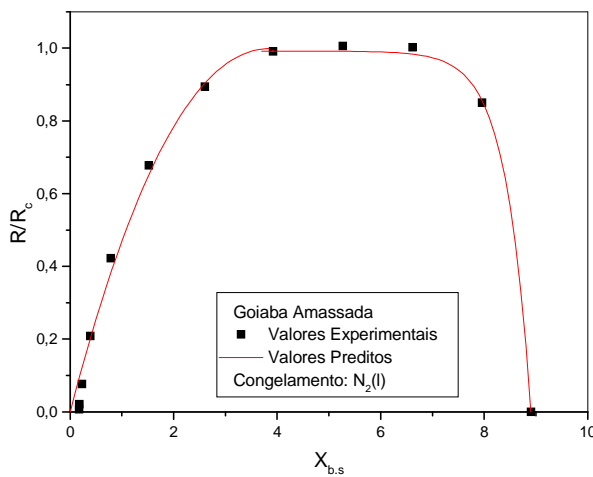
A Figura 4.9 apresenta a cinética de secagem para as frutas estudadas, determinadas de acordo com a equação semi-empírica proposta por **CHEN & DOUGLAS (1998)**.



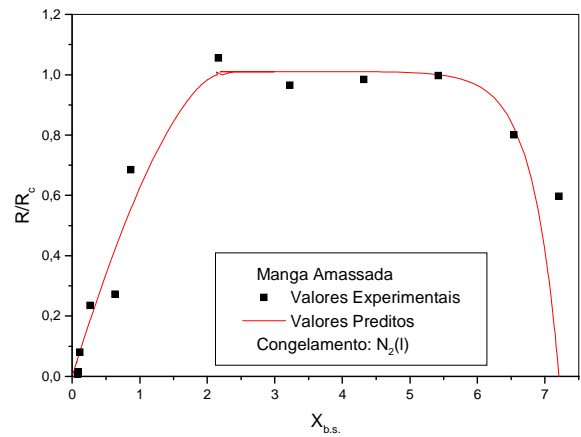
(a)



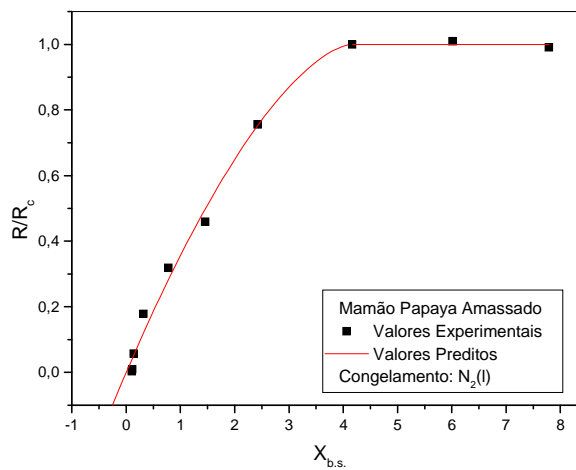
(b)



(c)



(d)



(e)

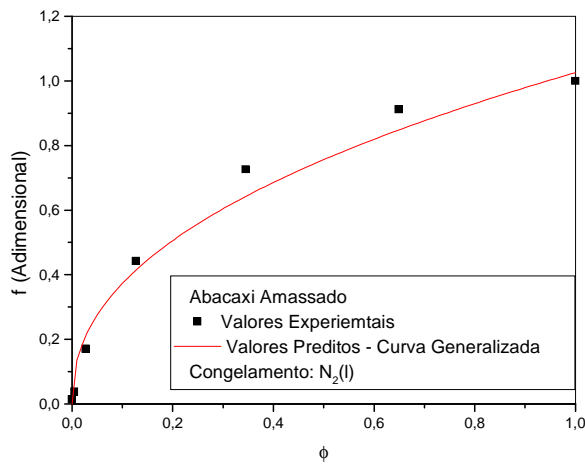
Figura 4.9: Valores experimentais médios e preditos pela equação de Chen & Douglas (1998) de R/R_c em função do teor de umidade: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.

A partir da Figura 4.9 pode-se verificar que os dados experimentais tiveram um bom ajuste às equações propostas por **CHEN & DOUGLAS (1998)**, com valores de R^2 iguais a 0,988, 0,979, 0,992, 0,991 e 0,973 para o abacaxi, acerola, goiaba, papaya e manga, respectivamente. Logo a cinética de secagem pode ser representada pelas Equações (2.11), (2.12) e (2.13). Observa-se também que apenas o papaya não apresentou o período de aquecimento, logo sua cinética é representada pelas Equações (2.12) e (2.13). Os parâmetros ajustados para a equação de **CHEN & DOUGLAS (1998)** estão na Tabela 4.5.

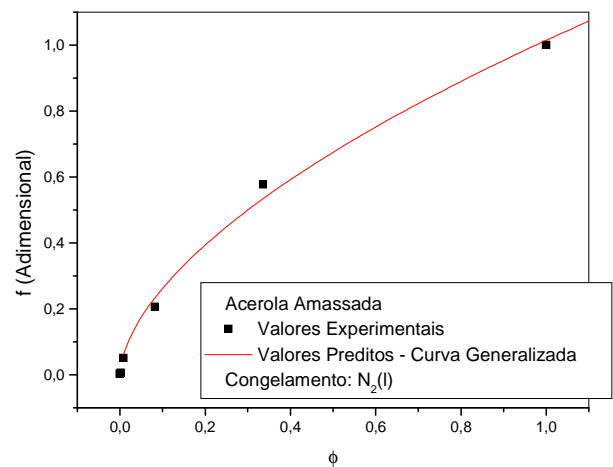
Tabela 4.5 Parâmetros ajustados para a equação de Chen & Douglas.

Polpas	X_i (kg/kg)	n_i	X_{cr} (kg/kg)	n_f
Abacaxi	4,1	5,3	2,1	2,0
Acerola	11,4	4,3	6,3	2,7
Goiaba	6,6	4,8	3,9	2,2
Papaya	-----	-----	4,2	1,6
Manga	5,4	4,6	2,2	1,6

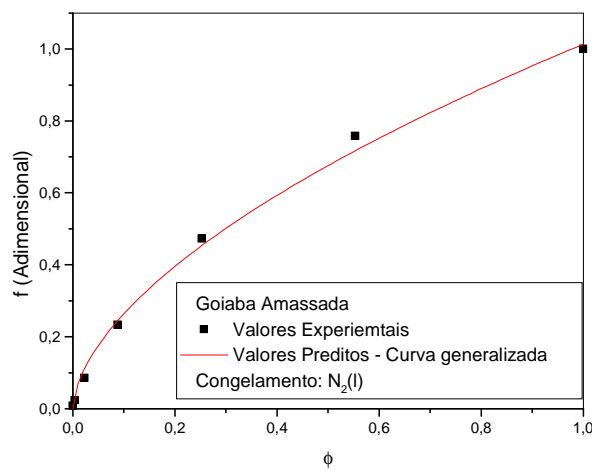
A Figura 4.10 mostra o comportamento do material no decorrer do processo através da curva característica de secagem obtida a partir dos valores experimentais ajustados às Equações (2.14), (2.15) e (2.16). Nota-se que a curva generalizada representa de forma satisfatória a cinética de secagem, apresentando valores de R^2 iguais a 0,985, 0,996, 0,997, 0,991 e 0,967 para o abacaxi, acerola, goiaba, papaya e manga, respectivamente. Assim, a curva generalizada pode ser utilizada na modelagem da liofilização. Os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 4.6.



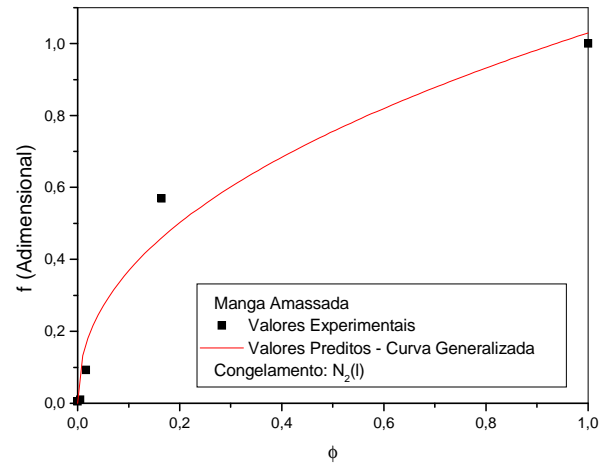
(a)



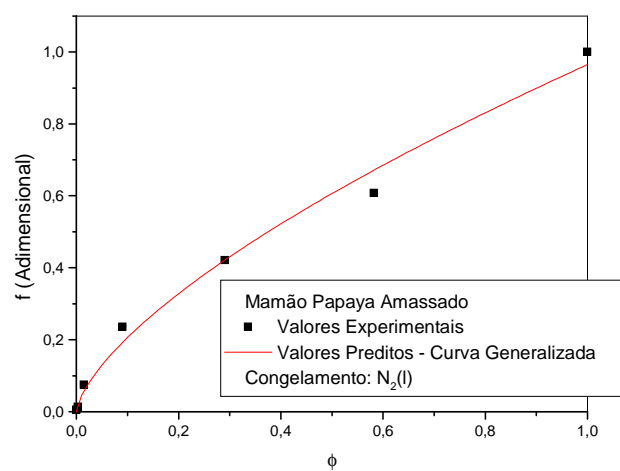
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.10: Taxa de secagem normalizada em função do teor de umidade médio normalizado. (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.

Tabela 4.6: Parâmetros estimados para a curva generalizada.

$f = a \cdot \phi^n$		
Polpas	a	n
Abacaxi	1,06	0,44
Acerola	1,01	0,59
Goiaba	1,02	0,58
Papaya	0,96	0,67
Manga	1,03	0,45

– Discriminação das Equações de Secagem parametrizadas em tipos diferentes de congelamento

Conforme apresentado na Revisão Bibliográfica, o desempenho da liofilização depende significativamente do congelamento do material, uma vez que, diferentes métodos de congelamento formam tamanhos de cristais de gelo diferentes.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a influência do tipo de congelamento na liofilização da acerola e do papaya, respectivamente. É possível verificar que o tipo de congelamento aplicado influencia somente a secagem primária, na qual ocorre a remoção da água livre das frutas estudadas. Nota-se ainda que para um mesmo intervalo de tempo o teor de umidade no material liofilizado, após o congelamento lento, freezer e $N_2(V)$, foi menor que o congelado no $N_2(l)$. A formação de cristais de gelo e, conseqüentemente, de poros grandes e homogêneos como resultado do congelamento lento explica as maiores taxas de transferência de vapor d' água observadas na etapa da sublimação.

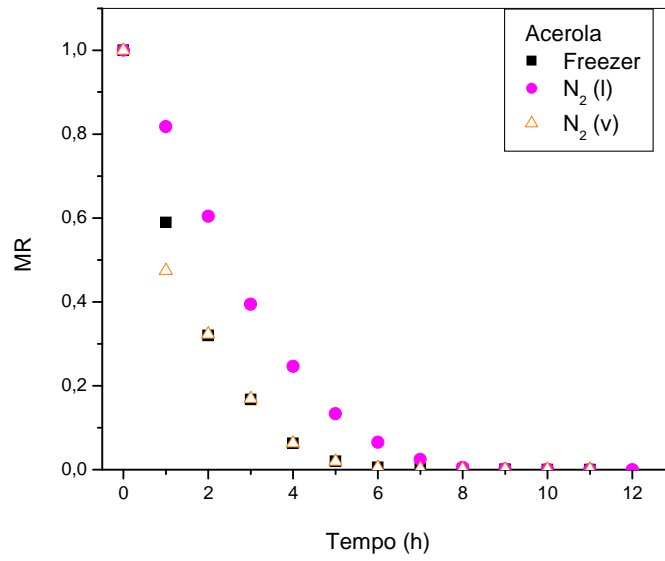


Figura 4.11: Umidade adimensional em base seca em função do tempo para a acerola.

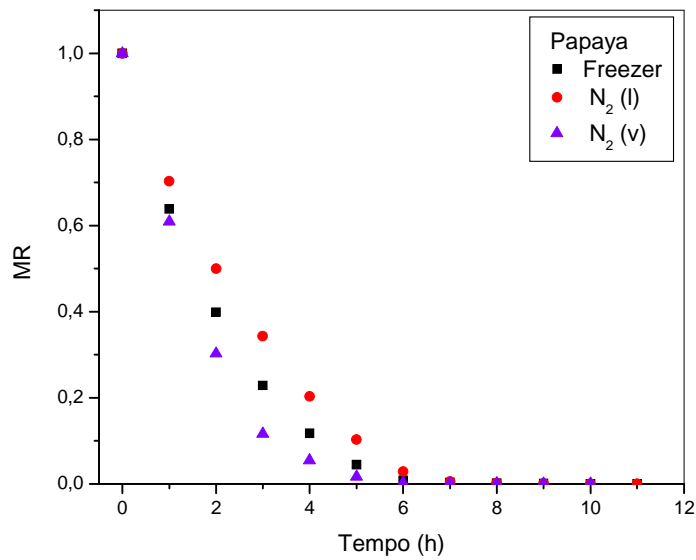


Figura 4.12: Umidade adimensional em base seca em função do tempo para o papaya.

Com base nas Figuras 4.11 e 4.12, verifica-se que a secagem secundária, por sua vez, não é afetada pelo tipo de congelamento, porque neste estágio ocorre a remoção da água ligada que depende da estrutura e das características físicas, químicas e biológicas do material. A escolha, entre o congelamento rápido e o lento é realizada conforme as características do produto, pois cada processo e produto tem sua necessidade própria.

As Equações (2.5) a (2.10) foram discriminadas utilizando os dados de todos os experimentos (incluindo réplicas) da liofilização da acerola e do papaya. A escolha do melhor ajuste das equações de cinética de secagem foi determinada através dos critérios estatísticos definidos pelas Equações (3.1), (3.2) e (3.3), da Tabela 3.1 de Materiais e Métodos.

Os resultados dos parâmetros estimados e da comparação dos métodos estatísticos, para as seis equações de cinética de secagem, para diferentes tipos de congelamento, para a acerola e o papaya, encontram-se nas Tabelas 4.7 a 4.12.

Tabela 4.7: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem da acerola congelada no freezer.

	Parâmetros				Critério de Comparação			
	k	n	a	c	R ²	SEE	RSS	APS
LW	0,591				0,9960	1,98x10 ⁻²	4,31x10 ⁻³	1,68x10 ⁻¹
PG	0,515	1,176			0,9994	8,24x10 ⁻³	6,80x10 ⁻⁴	6,83x10 ⁻²
MPG	0,569	1,176			0,9994	8,24x10 ⁻³	6,80x10 ⁻⁴	6,83x10 ⁻²
BRO	0,599		1,016		0,9963	2,01x10 ⁻²	4,03x10 ⁻³	1,73x10 ⁻¹
LGT	0,571		1,028	-0,016	0,9975	1,73x10 ⁻²	2,69x10 ⁻³	1,52x10 ⁻¹
TTEP	0,771		1,694		0,9993	8,95x10 ⁻³	8,02x10 ⁻⁴	7,57x10 ⁻²

Tabela 4.8: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem da acerola congelada N₂(l).

	Parâmetros				Critério de Comparação			
	k	n	a	c	R ²	SEE	RSS	APS
LW	0,342				0,9715	5,84x10 ⁻²	4,09x10 ⁻²	6,06x10 ⁻¹
PG	0,182	1,495			0,9995	8,16x10 ⁻³	7,32x10 ⁻⁴	7,35x10 ⁻²
MPG	0,320	1,495			0,9995	8,16x10 ⁻³	7,32x10 ⁻⁴	7,35x10 ⁻²
BRO	0,363		1,075		0,9770	5,48x10 ⁻²	3,30x10 ⁻²	5,80x10 ⁻¹
LGT	0,304		1,127	-0,071	0,9864	4,42x10 ⁻²	1,95x10 ⁻²	4,44x10 ⁻¹
TTEP	0,524		2,017		0,9975	1,81x10 ⁻²	3,62x10 ⁻³	1,89x10 ⁻¹

Tabela 4.9: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem da acerola congelada N₂ (v).

	Parâmetros				Critério de Comparação			
	k	n	a	c	R ²	SEE	RSS	APS
LW	0,645				0,9937	2,40x10 ²	6,34x10 ⁻³	1,89x10 ⁻¹
PG	0,677	0,939			0,9942	2,41x10 ²	5,82x10 ⁻³	1,99x10 ⁻¹
MPG	0,660	0,939			0,9942	2,41x10 ²	5,82x10 ⁻³	1,99x10 ⁻¹
BRO	0,639		0,989		0,9938	2,49x10 ²	6,21x10 ⁻³	1,99x10 ⁻¹
LGT	0,626		0,994	-0,006	0,9941	2,58x10 ²	5,99x10 ⁻³	1,92x10 ⁻¹
TTEP	0,648		1,063		0,9937	2,52x10 ²	6,35x10 ⁻³	1,89x10 ⁻¹

Tabela 4.10: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem do papaya congelado no freezer.

	Parâmetros				Critério de Comparação			
	k	n	a	c	R ²	SEE	RSS	APS
LW	0,501				0,9942	2,46x10 ²	6,64x10 ⁻³	2,30x10 ⁻¹
PG	0,420	1,184			0,9986	1,27x10 ²	1,62x10 ⁻³	1,09x10 ⁻¹
MPG	0,481	1,184			0,9986	1,27x10 ²	1,62x10 ⁻³	1,09x10 ⁻¹
BRO	0,509		1,020		0,9946	2,48x10 ²	6,16x10 ⁻³	2,35x10 ⁻¹
LGT	0,473		1,039	-0,025	0,9969	1,96x10 ²	3,46x10 ⁻³	1,82x10 ⁻¹
TTEP	0,654		1,697		0,9984	1,35x10 ²	1,83x10 ⁻³	1,16x10 ⁻¹

Tabela 4.11: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem do papaya congelado no N₂ (l).

	Parâmetros				Critério de Comparação			
	k	n	a	c	R ²	SEE	RSS	APS
LW	0,399				0,9868	3,82x10 ⁻²	1,61x10 ⁻²	3,72x10 ⁻¹
PG	0,300	1,242			0,9956	2,31x10 ⁻²	5,34x10 ⁻³	1,99x10 ⁻¹
MPG	0,380	1,242			0,9956	2,31x10 ⁻²	5,34x10 ⁻³	1,99x10 ⁻¹
BRO	0,410		1,031		0,9879	3,85x10 ⁻²	1,48x10 ⁻²	3,73x10 ⁻¹
LGT	0,354		1,070	-0,054	0,9942	2,81x10 ⁻²	7,08x10 ⁻³	2,53x10 ⁻¹
TTEP	0,537		1,756		0,9949	2,49x10 ⁻²	6,18x10 ⁻³	2,27x10 ⁻¹

Tabela 4.12: Parâmetros estimados e critérios de comparação para as equações de cinética de secagem do papaya congelado no N₂(v).

	Parâmetros				Critério de Comparação			
	k	n	a	c	R ²	SEE	RSS	APS
LW	0,614				0,9916	3,02x10 ⁻²	6,34x10 ⁻³	2,29x10 ⁻¹
PG	0,491	1,311			0,9998	4,51x10 ⁻³	5,82x10 ⁻³	2,93x10 ⁻²
MPG	0,582	1,311			0,9998	4,51x10 ⁻³	5,82x10 ⁻³	2,93x10 ⁻²
BRO	0,627		1,025		0,9922	3,05x10 ⁻²	6,21x10 ⁻³	2,38x10 ⁻¹
LGT	0,591		1,041	-0,021	0,9940	2,84x10 ⁻²	5,96x10 ⁻³	2,16x10 ⁻¹
TTEP	0,886		1,892		0,9997	6,31x10 ⁻³	6,35x10 ⁻³	4,35x10 ⁻²

A partir das Tabelas 4.7 a 4.12 é possível verificar a influência do tipo de congelamento na constante de secagem k. Observa-se, para a acerola e o papaya liofilizados após o congelamento no N₂(V), que os valores obtidos para k foram maiores, mostrando, conforme discutido anteriormente, que a difusividade de umidade no material para este tipo de congelamento é maior quando comparado com as frutas congeladas no freezer e principalmente no N₂(l).

Nas Tabelas de 4.7 a 4.12 nota-se que o parâmetro n, das equações de PG e MPG, apresentou valores iguais, variando entre 0,939 e 1,495 para a acerola e

entre 1,184 e 1,311 para o papaya, para os diferentes tipos de congelamento. Observa-se que os valores obtidos experimentalmente para o processo de liofilização estão dentro da faixa dos obtidos por **SENADEERA et al. (2003)**, que verificaram, para a secagem convectiva de vagem, ervilha e batata, que o parâmetro n da equação de PG exibiu valores elevados, variando entre 1,06 e 2,05 e que estes ficaram constantes com a temperatura do ar de secagem.

KARATHANOS & BELESSIOTIS (1999), também obtiveram valores elevados para n , entre 1,02 e 1,79, dependendo do tipo de produto. De acordo com estes autores, o valor de n aumenta devido à formação de uma camada externa (incrustação) no produto seco. Esta camada impermeabilizante ocasiona um aumento na resistência a transferência de massa, que será maior ou não dependendo do tipo de material e da espessura da camada formada. No processo de liofilização não se observou a formação da camada externa. No entanto, foi possível verificar a influência do tipo de congelamento durante a liofilização e conseqüentemente no valor de n .

Analisando os valores do R^2 , do desvio padrão, SEE e dos resíduos aleatórios, RSS e APS, presentes nas Tabelas 4.7 a 4.12 e a partir das curvas presentes nas Figuras 4.13 e 4.14 verifica-se que as equações de PG, MPG e TTEP foram as melhores para predizer a razão de umidade (MR) em função do tempo para a acerola e o papaya liofilizados, nos três tipos de congelamento utilizados.

A equação de PG tradicionalmente utilizada para representar as curvas de secagem na convecção forçada de materiais como batatas (**AKPINAR et al., 2003**), arroz (**IGUAZ et al., 2003**), vagem, batata e ervilha (**SENADEERA et al.,**

2003), cenoura (DOYMAZ, 2004), também poderá ser aplicada para representar a cinética de liofilização da acerola e do papaya.

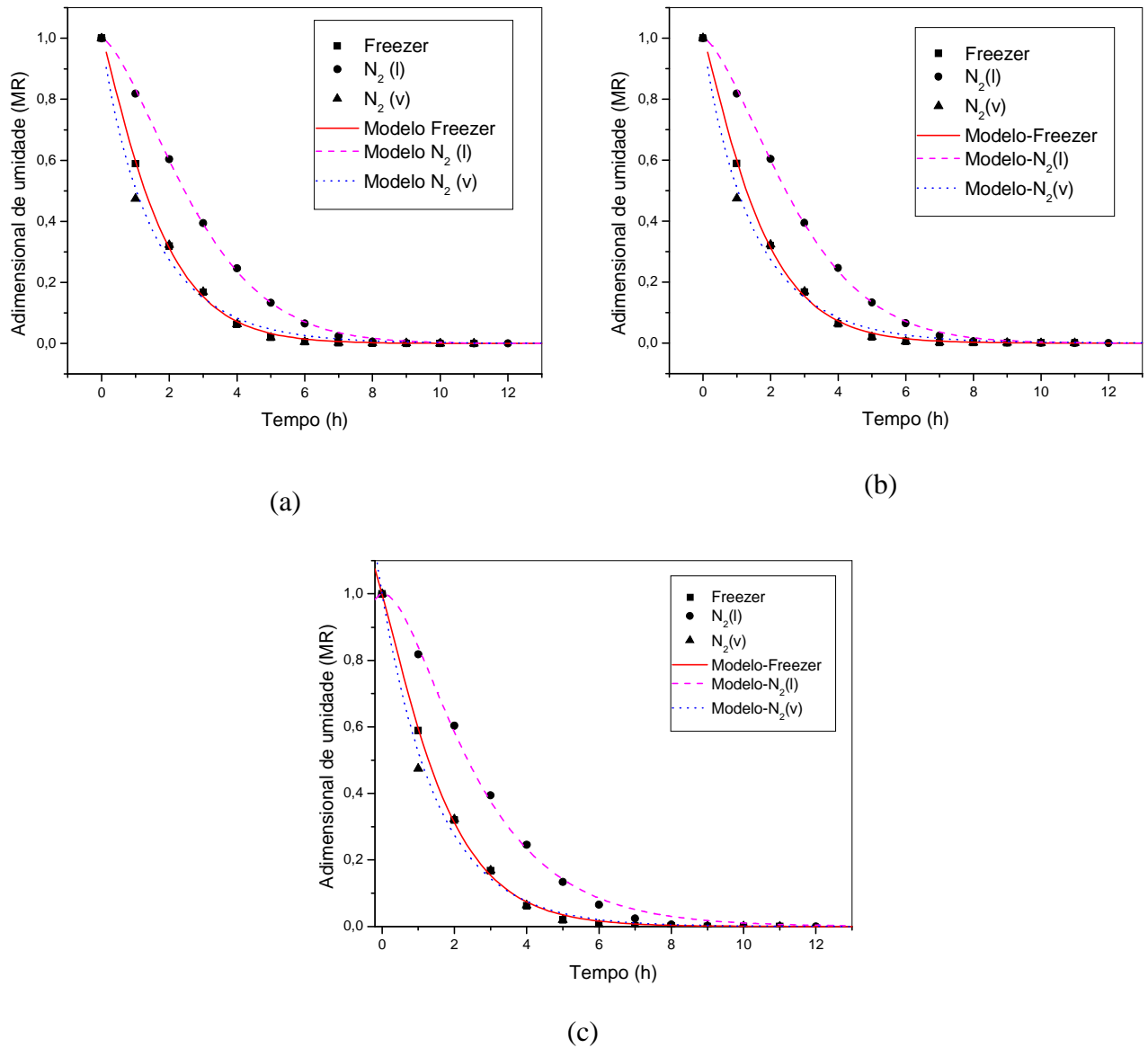


Figura 4.13: Resultados experimentais e preditos para a acerola: (a) PG, (b) MPG e (c) TTEP.

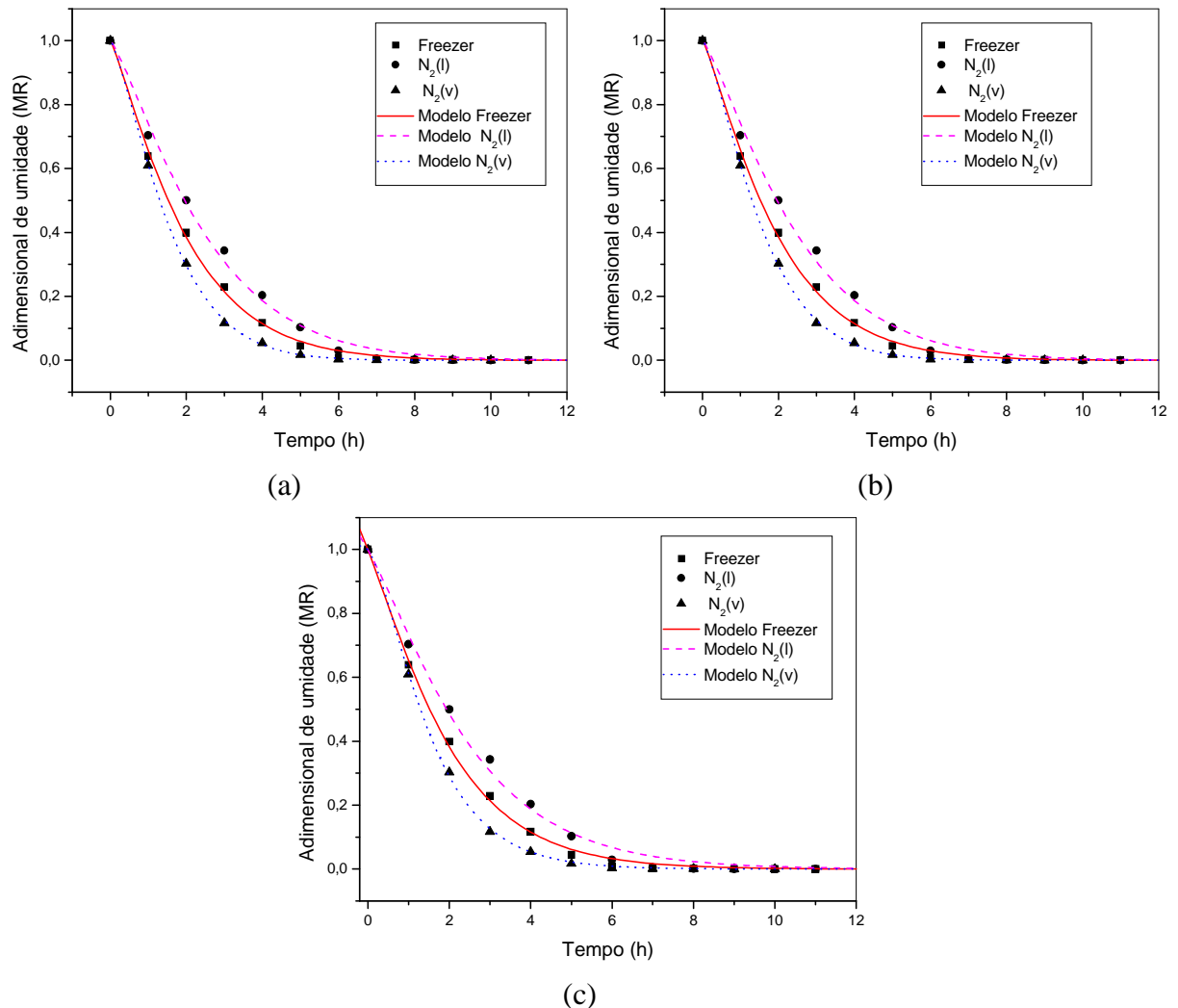


Figura 4.14: Resultados experimentais e preditos para o papaya: (a) PG, (b) MPG e (c) TTEP.

A Figura 4.15 mostra que a equação de Lewis (LW), inicialmente, subestima a velocidade da secagem e superestima o final do processo para a acerola e o papaya liofilizados após o congelamento no N₂(l). Este comportamento também foi observado para o abacaxi, a goiaba e a manga, conforme mostrado na Figura 4.10. Observa-se também, que para as amostras liofilizadas após o congelamento no freezer e no N₂(v), a equação de LW

representou bem o início da liofilização, mas superestimou o estágio final. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por **SOGI et al. (2003)** que verificaram que a equação de Lewis não descreve adequadamente as curvas de secagem de muitos alimentos, subestimando os valores de umidade nos estágios iniciais e superestimando-os nos estágios finais.

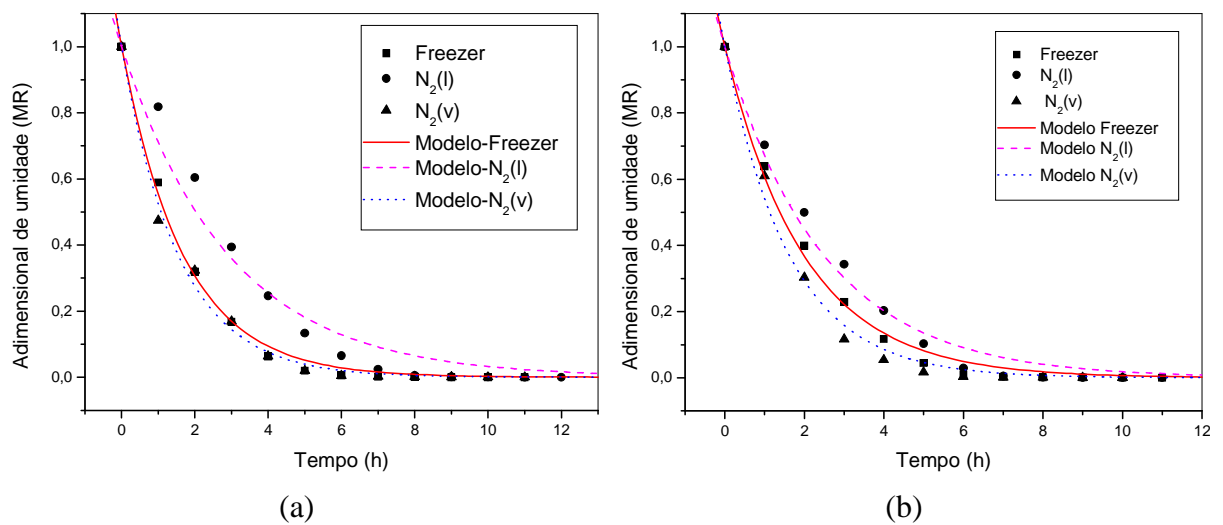


Figura 4.15: Resultados experimentais e preditos para o modelo de LW: (a) acerola e (b) papaya.

4.3. CARACTERIZAÇÃO NUTRICIONAL

4.3.1. Vitamina C

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam o teor de vitamina C determinado para as frutas “in natura” e liofilizadas, respectivamente, determinadas através da metodologia proposta por **BENASSI & ANTUNES (1988)**. Inicialmente verifica-se através da Figura 4.16 que as frutas “in natura” apresentaram teores de

vitamina C ora inferiores ora superiores aos encontrados na literatura. Nesta análise faz-se necessário levar em consideração as diferentes localizações geográficas dos dados da literatura, frutas oriundas de diferentes países (USDA, 2001), e de diferentes regiões do Brasil (IBGE, 1999; Franco, 1992), pois é sabido que o teor de vitamina C em frutas varia de acordo com o solo, clima, estágio de maturação e até mesmo o posicionamento do fruto na árvore (FITTING & MILLER, 1958).

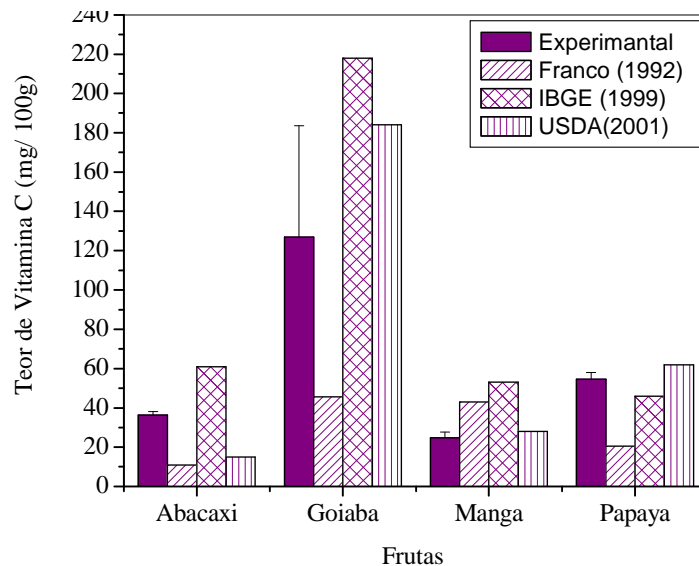


Figura 4.16: Teor de vitamina C das frutas “in natura” e da literatura.

A partir da Figura 4.17 nota-se que após a liofilização ocorreu uma redução de 27, 37, 3 e 7 %, nos teores de vitamina C para o abacaxi, a goiaba, a manga e o papaya, respectivamente. O diferente comportamento das frutas liofilizadas, em relação à perda de vitamina C, pode ser explicado pelas diferenças entre as propriedades físicas e químicas das suas estruturas morfológicas, assim

como os diferentes íons metálicos encontrados em cada fruta, que podem favorecer a oxidação do ácido ascórbico durante o processamento. Tais perdas são consideradas pequenas quando comparado às perdas de vitamina C ocasionadas por outros métodos de secagem (YANG & ATALLAH, 1985).

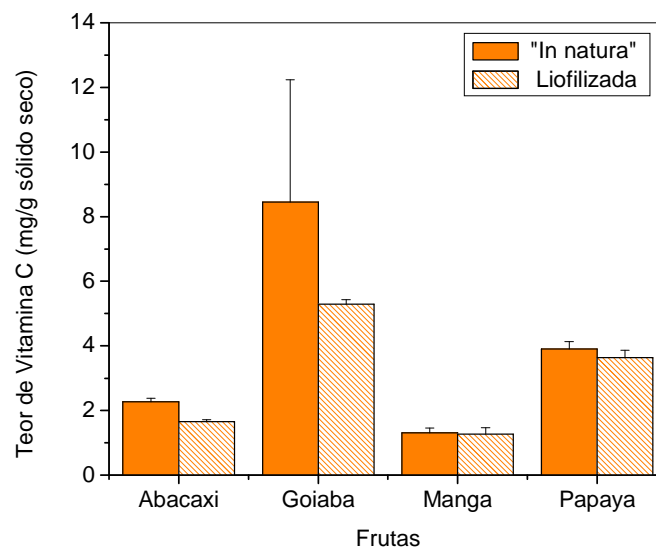


Figura 4.17: Teor de vitamina C das frutas: “in natura”, $X_{b.s.} = 5,25$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 5,66$ (goiaba); $X_{b.s.} = 4,26$ (manga) e $X_{b.s.} = 7,33$ (papaya); e liofilizadas, $X_{b.s.} = 0,075$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 0,053$ (goiaba); $X_{b.s.} = 0,042$ (manga) e $X_{b.s.} = 0,020$ (papaya).

O baixo teor de umidade residual nas frutas liofilizadas, inferiores a 10% (b.u.), aliado ao processo térmico empregado, pode ter favorecido as baixas perdas de vitamina, uma vez que as taxas de reações degradativas do ácido ascórbico são diminuídas em produtos desidratados com menores teores de umidade (KAREL & NICKERSON, 1964).

Os resultados apresentados na Figura 4.17 estão de acordo com os obtidos por **CHANG et al., (2006)** que relataram uma perda de ácido ascórbico 8 e 10%, respectivamente, para as variedades SN e ITH de tomates. **LIN et al., (1998)** não verificaram uma perda significativa de vitamina C em cenoura liofilizada, enquanto, **SHADLE et al. (1983)** determinaram uma perda de 60,8% de vitamina C em cenouras liofilizadas. Essa perda é considerada elevada quando se trata de liofilização. Estas diferenças nos valores de vitamina C da cenoura liofilizada são devido à instabilidade e a sensibilidade do ácido ascórbico (vitamina C) ao calor, teor de umidade, oxigênio, pH, temperatura, luz, íons metálicos (**YAMASHITA et al., 2003, UDDIN et al., 2002; FENNEMA, 1993**), aos fatores de cultivo como solo e clima; grau de maturação, tamanho dos frutos e até mesmo o posicionamento do fruto na árvore (**SOARES et al., 2001; FITTING & MILLER, 1958**), e a metodologia utilizada.

Um estudo específico de vitamina C foi realizado para a acerola, já que dentre as frutas estudadas esta apresenta o maior teor de vitamina C.

Como as características físicas e químicas da fruta fresca variam em função do estado de maturação, do tipo da acerola (diferenças genotípicas), do solo, das condições climáticas, práticas culturais na pré-colheita e procedimento de manipulação após a colheita, o teor de vitamina C foi determinado para três estádios de maturação: acerola verde (1), vermelho-claro (2) e vermelho-escuro (3), como mostra a Figura 4.18. No último estágio (vermelho-escuro, 3) a acerola está no maior grau de maturação.



Figura 4.18: Estádios de maturação da acerola.

Na Figura 4.19 são apresentados os resultados obtidos para o teor de vitamina C da acerola “in natura” nos três estádios de maturação. Verifica-se que existe uma diminuição no teor de vitamina C da acerola “in natura”, conforme aumenta o grau de maturação.

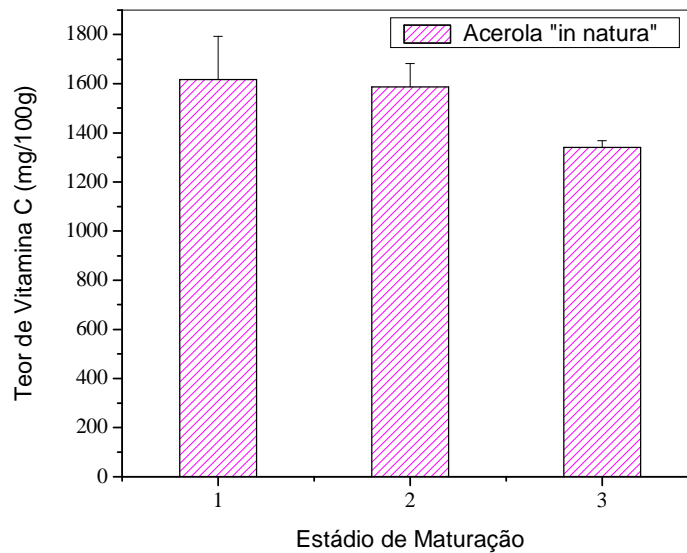


Figura 4.19: Teor de vitamina C da acerola “in natura”: (1) $X_{b.s.} = 9,00$; (2) $X_{b.s.} = 10,49$ e (3) $X_{b.s.} = 10,62$.

Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por **GORGATTI et al. (1996)**, que verificaram que a acerola verde-escura apresentou o maior teor de vitamina C, 1822,00 mg/100g, e clorofila 4,41 mg/100g, enquanto a acerola vermelho-escuro apresentou menores teores de vitamina C, 1021,00 mg/100g, e clorofila, 0,10 mg/100g, e maiores teores de carotenóides, 1,44 mg/100ml, sólidos e açúcares solúveis, 7,10°Brix e 5,05%, respectivamente.

Na Figura 4.20 observa-se, após a liofilização da acerola no estágio 2, uma perda de vitamina C de apenas 13%. No entanto, para a acerola no estágio 1 a perda foi de 69%. Esta diferença pode ser atribuída a instabilidade e a sensibilidade do ácido ascórbico (vitamina C) ao teor de umidade, oxigênio, pH e íons metálicos (**YAMASHITA et al., 2003, UDDIN et al.,2002; FENNEMA, 1993**), que variam de acordo com o grau de maturação da acerola.

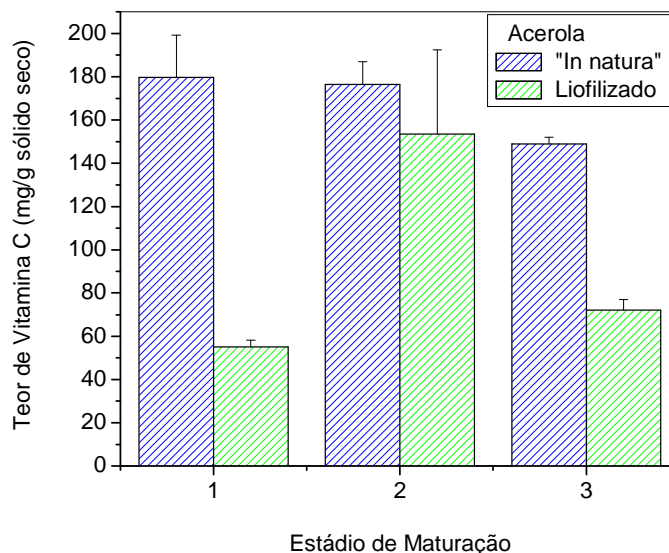


Figura 4.20: Teor de vitamina C da acerola: “in natura”, (1) $X_{b.s.} = 9,20$; (2) $X_{b.s.} = 10,65$ e (3) $X_{b.s.} = 10,71$; e liofilizada, (1) $X_{b.s.} = 0,56$; (2) $X_{b.s.} = 1,17$ e (3) $X_{b.s.} = 0,27$.

Um estudo para verificar a influência do tipo de congelamento no teor de vitamina C no produto liofilizado também foi realizado. As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam o teor de vitamina C para a acerola e o papaya liofilizados, respectivamente, em diferentes tipos de congelamento. Nota-se que para a acerola ocorreu uma perda de 55% após o congelamento no freezer, e 53 e 54% para $N_2(l)$ e $N_2(v)$, ou seja, para a acerola o tipo de congelamento empregado não influenciou o teor de vitamina C no produto liofilizado. No entanto, para o papaya liofilizado congelado no freezer houve uma redução no teor de vitamina C de 13% e para as congeladas no $N_2(l)$ e $N_2(v)$ a redução foi de 5%. Este resultado era esperado, já que a degradação do ácido ascórbico é maior quanto maior o tempo que o material permanece exposto a baixas temperaturas.

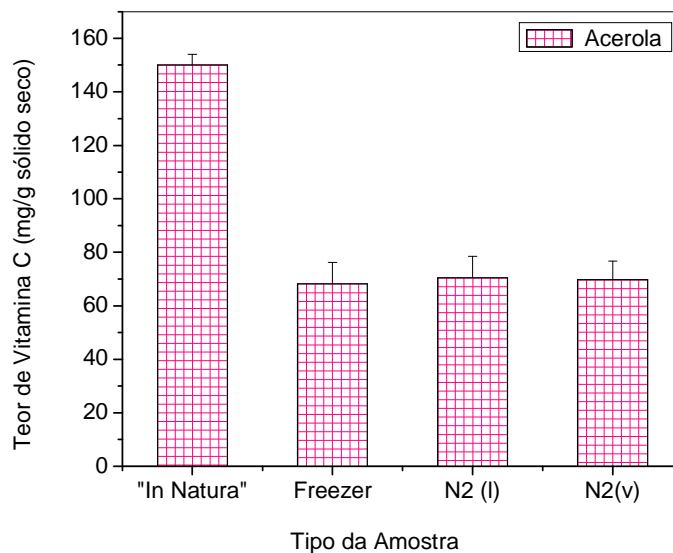


Figura 4.21: Teor de vitamina C para a acerola “in natura” e liofilizada após três tipos de congelamento: (IN) $X_{b.s.}=10,00$; (Freezer) $X_{b.s.}=0,16$; ($N_2(l)$) $X_{b.s.}=0,13$; ($N_2(v)$) $X_{b.s.}=0,16$.

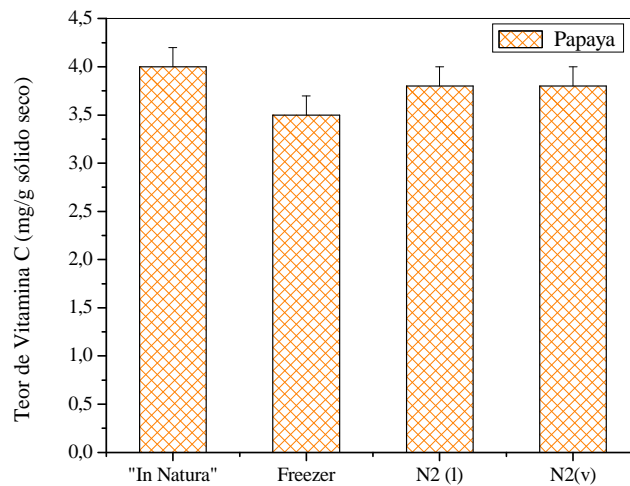


Figura 4.22: Teor de vitamina C para o papaya “in natura” e liofilizado após três tipos de congelamento: (IN) $X_{b,s.}=7,33$; (Freezer) $X_{b,s.}=0,14$; (N₂(l)) $X_{b,s.}=0,089$; (N₂(v)) $X_{b,s.}=0,082$.

A retenção do ácido ascórbico pode ser usada como um indicador para a qualidade dos produtos desidratados, já que esta vitamina é muito sensível e se degrada facilmente, como discutido anteriormente. Assim, se o teor de vitamina C for bem retido no material seco, outros nutrientes também são provavelmente preservados (LIN et al., 1998). Logo, verifica-se através das Figuras 4.17 e 4.20 que o abacaxi, a acerola, a goiaba, a manga e o papaya, liofilizados, caracterizam as frutas tropicais liofilizadas como boa fonte desta vitamina, uma vez que no Brasil a ingestão diária recomendada (IDR) para adultos é de 60mg (Portaria SVS/MS n°33).

Cabe salientar que as pequenas perdas de vitamina C durante a liofilização são ocasionadas pelas baixas temperaturas e pelo emprego do vácuo durante o processo. Assim se faz necessário ressaltar que, devido à estrutura altamente porosa dos produtos liofilizados, um armazenamento inadequado pode ocasionar

reações oxidativas que ocasionam a perda de vitamina C no produto final. É por esta razão que embalagens metálicas, de polietileno e polietileno dupla camada são utilizadas para acondicionar os produtos liofilizados, assegurando a qualidade dos mesmos.

4.3.2. Carotenóides Totais (licopeno)

Com base na revisão da literatura verificou-se que das frutas estudadas apenas a goiaba e o papaya apresentam licopeno em sua composição. Assim, o teor de carotenóides totais baseado em licopeno para a goiaba e o papaya “in natura” e liofilizados foi avaliado através da metodologia apresentada no item 3.3.8.2.

A Figura 4.23 apresenta o teor de carotenóides totais obtido para a goiaba (G) e o papaya (P) “in natura” e a goiaba (GL) e o papaya (PL) liofilizados. Inicialmente verifica-se que o teor de carotenóides totais obtidos para a goiaba “in natura” foi 107 µg/g (b.u.) e para o papaya “in natura” igual a 28,3 µg/g (b.u.).

As variações no teor de carotenóides totais, assim como no teor de ácido ascórbico, estão relacionadas com os diferentes tipos de cultivares, estágio de maturação, estações do ano, regiões de origem da fruta, implicando em diferenças climáticas e do solo, localização geográfica (SETIAWAN et al., 2001) e dos diferentes métodos experimentais empregados.

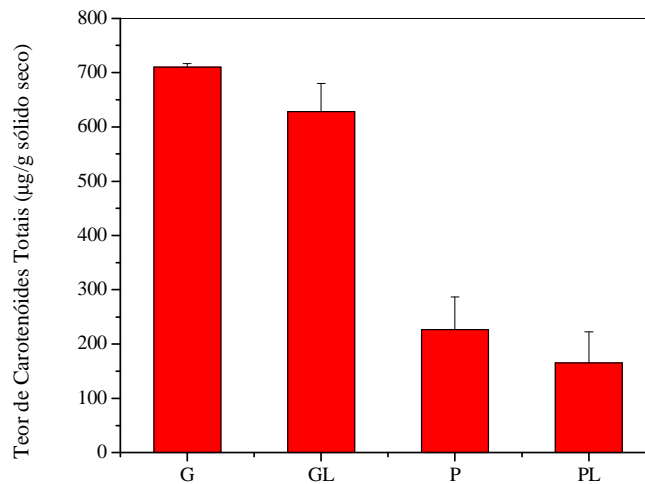


Figura 4.23: Teor de carotenóides totais em função do tipo da amostra: (G) $X_{b,s.}=5,60$; (GL) $X_{b,s.}=0,11$; (P) $X_{b,s.}=7,02$ e (PL) $X_{b,s.}=0,06$.

Após 24h de liofilização verifica-se uma perda de carotenóides totais de 12 e 27% para a goiaba e o papaya, respectivamente. Como na literatura não foram encontrados dados sobre carotenóides totais para a goiaba e o papaya, optou-se por analisar os resultados obtidos neste trabalho em relação ao tomate e a manga liofilizados e a cenoura processada em microondas.

Estudos realizados por **DUZZIONI (2005)** e **CHANG et al. (2006)** mostraram que no tomate liofilizado ocorreram perdas de carotenóides. **DUZZIONI (2005)** determinou uma perda significativa de carotenóides totais, aproximadamente 67%, para o tomate liofilizado pré-tratado osmoticamente a 25°C, e 36% para o tomate liofilizado sem tratamento.

CHANG et al., (2006) verificaram uma perda de licopeno em torno de 33 e 48% após a liofilização de tomates das variedades SN e ITH, respectivamente, enquanto que durante a secagem convencional ocorreu uma concentração no teor

de licopeno. Os autores não explicaram o que ocasionou a perda de licopeno nos tomates liofilizados.

A estabilidade de carotenóides, em mangas de Taiwan, processadas com ar quente e liofilizadas sem e com pré-tratamento em soluções 1% de NaHSO₃ e 1% ácido ascórbico foi determinada no estudo realizado por **CHEN et al., (2007)**. Os autores observaram que as mangas pré-tratadas em solução de 1% de ácido ascórbico e posteriormente liofilizadas apresentaram elevada retenção de todos os isômeros trans- β -caroteno e seus isômeros cis, assim como, todos trans-zeaxantina e seus isômeros cis, bem com os cis-luteína.

A partir desta discussão verifica-se que existem algumas lacunas a serem preenchidas em relação ao comportamento dos carotenóides totais após processamento, sendo necessário estudos que possam esclarecer as mudanças químicas, físicas e estruturais destas moléculas durante o processamento e estudos que comprovem as melhores condições operacionais para que não haja perda, mas retenção dos carotenóides totais.

4.3.3. Minerais

As variações nos teores de cálcio foram de 0,8% para o papaya e 13,4% para a acerola e a goiaba, como mostra a Figura 4.24. A variação no teor de cálcio pode ter sido ocasionado por distúrbios fisiológicos das frutas, pelo período de pós-colheita, e/ou pelo processo de secagem.

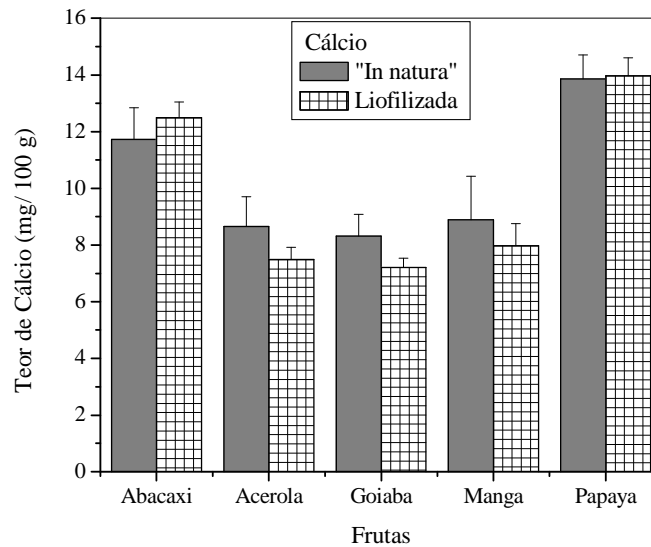


Figura 4.24: Teor de cálcio nas frutas “in natura” e liofilizadas: “in natura” $X_{b.s.} = 5,25$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 10,36$ (acerola); $X_{b.s.} = 5,67$ (goiaba); $X_{b.s.} = 4,26$ (manga) e $X_{b.s.} = 7,33$ (papaya); e liofilizadas, $X_{b.s.} = 0,075$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 0,053$ (goiaba); $X_{b.s.} = 0,042$ (manga) e $X_{b.s.} = 0,070$ (papaya).

ASSIS et al. (2004) realizaram um estudo sobre distúrbios fisiológicos em manga e verificaram que as frutas com sintomas de distúrbio fisiológico apresentaram teores de cálcio menores que as mangas sem distúrbios. Aliado a estes distúrbios que podem ocorrer na fruta “in natura”, **OLIVEIRA et al. (2005)** e **NATALE et al. (2005)** verificaram que durante o período de pós-colheita ocorre degradação da lamela média e da parede celular, com solubilização das substâncias pécnicas (pectato de cálcio). Diante deste contexto, podemos inferir que as variações de 13,4; 13,3 e 10,3% no teor de cálcio da acerola, goiaba e manga, respectivamente, foram ocasionadas pelo período de pós-colheita, principalmente porque estas frutas apresentam elevado teor de pectina, como mostra a Tabela 2.11, facilitando a formação de pectato de cálcio.

A variação no teor do cálcio também pode estar relacionado com o processo de secagem, já que o cálcio está envolvido na estrutura e estabilidade da membrana celular durante “estresse” por altas temperaturas, bem como nos períodos de frio (TAIZ & ZIEGER, 1991; FENNEMA, 1996). Além disto, HILLS & REMIGEREAU (1997), ao utilizar ressonância magnética nuclear (NMR) para estudar mudanças no parênquima da maçã durante a liofilização verificaram que a integridade da membrana celular foi destruída e causou colapso da parede celular.

A partir dos dados de variação do teor de fósforo apresentados na Figura 4.25, observa-se que ocorreram variações de 1,5% para a goiaba e 28,4% para o papaya, o que não era esperado, já que alguns estudos demonstraram a estabilidade térmica dos minerais (ANDRADE et al., 2004). De acordo com SANCHES-CASTILLO et al. (1998), as concentrações de minerais em vegetais podem ser afetadas por fatores como, variedade, estágio de maturação, tipo e condição do solo, fertilização, irrigação e clima. Embora as goiabas e os papayas, utilizados neste trabalho tenham sido obtidas num único estabelecimento comercial, isto não garante que as frutas sejam oriundas de um único produtor. Assim, acredita-se que tais variações possam ter ocorrido devido à composição do solo onde as frutas foram cultivadas, e também pela quantidade e o tipo de fertilizante empregado.

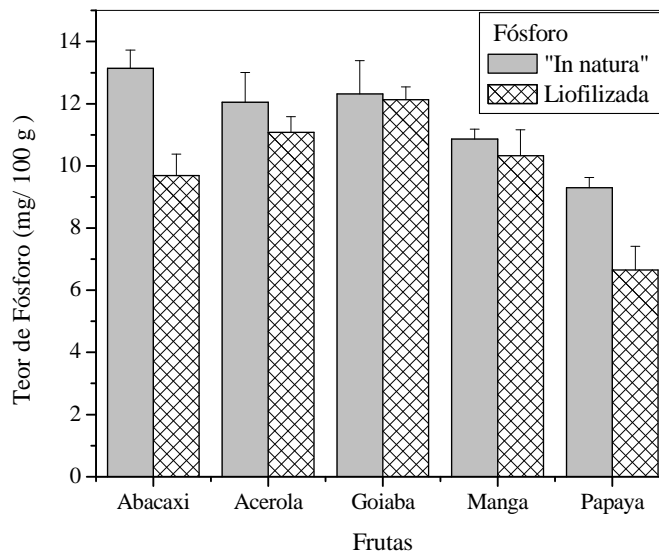


Figura 4.25: Teor de fósforo nas frutas “in natura” e liofilizadas: “in natura” $X_{b.s.} = 5,25$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 10,36$ (acerola); $X_{b.s.} = 5,67$ (goiaba); $X_{b.s.} = 4,26$ (manga) e $X_{b.s.} = 7,33$ (papaya); e liofilizadas, $X_{b.s.} = 0,075$ (abacaxi); $X_{b.s.} = 0,053$ (goiaba); $X_{b.s.} = 0,042$ (manga) e $X_{b.s.} = 0,070$ (papaya).

Após as discussões apresentadas anteriormente, verifica-se que o cálcio está relacionado com importantes funções dos vegetais (frutas), e pode sofrer variações por diferentes razões, danos físicos, após processamentos, e até mesmo mudanças fisiológicas durante o processo de amadurecimento. O teor de fósforo nas frutas está diretamente relacionado com as condições do solo; assim é difícil afirmar que as variações que ocorreram nos teores destes minerais foram apenas ocasionadas pela liofilização.

4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.4.1. Propriedades Estruturais

4.4.1.1. *Densidade Aparente*

A densidade aparente do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya “in natura” foram determinadas experimentalmente, e os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.13. Observa-se que a densidade aparente das cinco frutas estudadas apresenta valor próximo ao da densidade da água, 997,2 e 1000,0 kg/m³ para 20 e 30°C, respectivamente. Estes valores eram esperados, uma vez que as frutas apresentam elevado teor de umidade, entre 82 e 91%.

Tabela 4.13: Densidade aparente das frutas “in natura”.

Frutas	ρ (kg/m³)
Abacaxi	960,9 ± 1,9
Acerola	971,4 ± 25,3
Goiaba	1064,1 ± 5,4
Manga	983,7 ± 15,0
Papaya	1028,4 ± 6,4

A Figura 4.26 apresenta a densidade aparente para o abacaxi, a acerola, a goiaba, a manga e o papaya em função do teor de umidade, durante o processo de liofilização. Seu valor em elevados teores de umidade aproxima-se da densidade da água, enquanto para teores de umidade menores, tende para a densidade aparente do sólido seco.

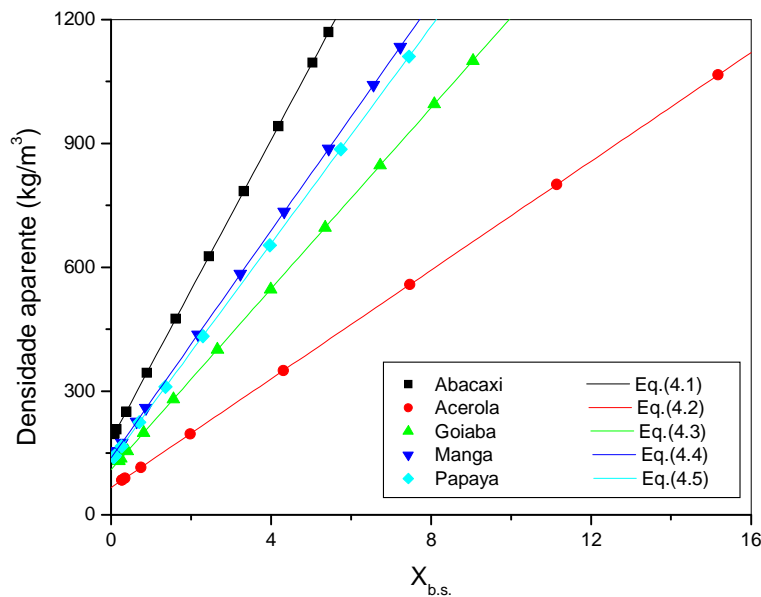


Figura 4.26: Densidade aparente em função do teor de umidade em base seca.

Verificou-se na liofilização das frutas tropicais que o volume macroscópico do material quase permanece constante ao longo do processo de secagem, e que esta observação está de acordo com as informações fornecidas por **ACHANTA & OKOS (2000)**, em que o encolhimento na liofilização é desprezível. Assim, a diminuição da densidade aparente, Figura 4.26, nos materiais liofilizados é ocasionada pela remoção de água já que o volume do material pode ser considerado constante durante o processo.

Embora este trabalho não esteja analisando as mudanças microestruturais do material é necessário lembrar que a densidade aparente também é influenciada pela modificação da estrutura celular, já que esta facilita a migração de água do material (**MAROUSIS et al., 1991**).

KROKIDA & MAROULIS (2000) estudaram a influência da liofilização, da secagem convectiva, da desidratação osmótica, da secagem a

vácuo e via microondas sobre as propriedades estruturais de frutas, maçã e banana, e vegetais, batata e cenoura. Eles verificaram que a densidade aparente dos materiais estudados foi fortemente afetada pelo processo de desidratação e que as frutas e os vegetais liofilizados apresentaram os menores valores para a densidade aparente, confirmando as informações obtidas neste trabalho.

Observa-se na Tabela 4.14 que a densidade aparente, para as frutas estudadas, apresenta uma variação linear com respeito à umidade em base seca, sendo que esta forma funcional foi selecionada com base no coeficiente de correlação R^2 .

Tabela 4.14: Equações da densidade aparente das frutas liofilizadas.

Frutas	Equações
Abacaxi	$\rho_{ap} = 181,7 + 181,7X_{b.s.}$ (4.1)
Acerola	$\rho_{ap} = 65,9 + 65,9X_{b.s.}$ (4.2)
Goiaba	$\rho_{ap} = 109,6 + 109,6X_{b.s.}$ (4.3)
Manga	$\rho_{ap} = 137,8 + 137,8X_{b.s.}$ (4.4)
Papaya	$\rho_{ap} = 131,5 + 131,5X_{b.s.}$ (4.5)

4.4.1.2. *Densidade Real*

A Figura 4.27 apresenta a densidade real do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya durante o processo de remoção de umidade por liofilização. Nota-se que a densidade do sólido aumenta durante a secagem.

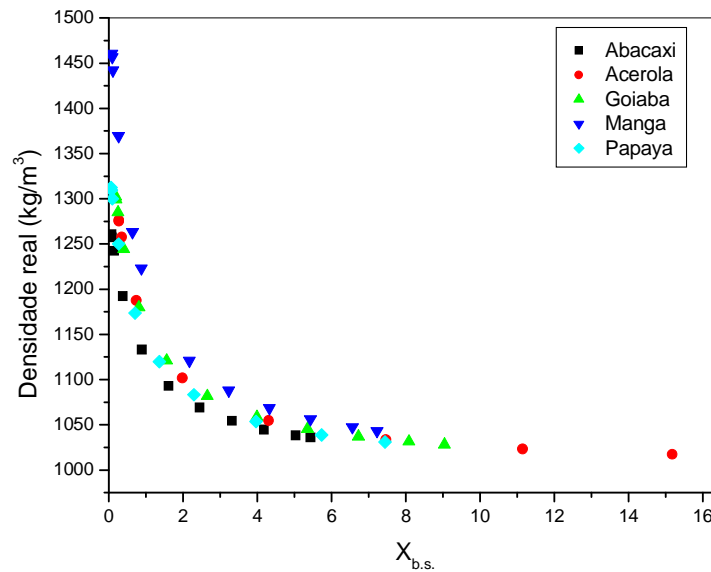


Figura 4.27: Densidade real em função do teor de umidade em base seca.

O aumento na densidade real ocorre devido à sublimação da água. A maioria dos componentes dos sólidos restantes, com exceção da gordura a qual está em pequenas quantidades nas frutas estudadas, tem uma densidade de sólido que é maior que 1000kg/m^3 (gordura $900\text{-}970\text{kg/m}^3$, carboidratos $1500\text{-}1600\text{kg/m}^3$, enquanto que a densidade da proteína é variável, mas considera-se um valor médio de 1250kg/m^3), (KARATHANOS et al., 1996). Assim, a densidade real global tende a aumentar durante o processo de liofilização.

4.4.1.3. Porosidade

A Figura 4.28 mostra a porosidade das frutas liofilizadas em função do teor de umidade (base seca). É possível verificar que para as frutas liofilizadas a porosidade é de aproximadamente 0,89. Esta elevada porosidade é resultado dos alimentos serem constituídos por sistemas de tecidos celulares que são

considerados um sistema poroso peculiar (McMINN & MAGEE, 1997a), e pelo fato da porosidade ser uma propriedade que varia como resultado das mudanças nas dimensões globais, na forma e na densidade real do material e do encolhimento celular do material como observado por LOZANO et al. (1980, 1983).

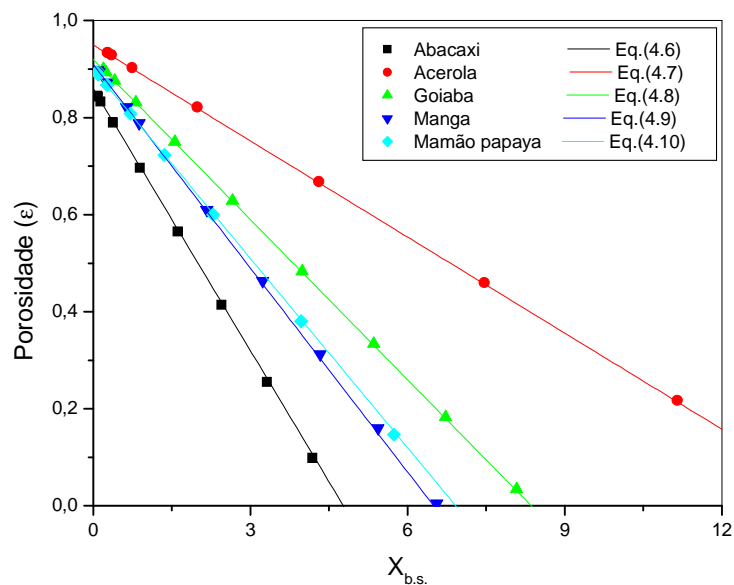


Figura 4.28: Porosidade em função do teor de umidade em base seca.

Segundo ACHANTA & OKOS (2000), a elevada porosidade nos produtos liofilizados também é explicada pela baixa temperatura utilizada na secagem, pois esta se encontra abaixo do T_g permanecendo o material em seu estado vítreo.

No presente trabalho não se observou o colapso das frutas estudadas. Entretanto, KROKIDA & MAROULIS (2000) verificaram o colapso da maçã, banana, batata e cenoura após a liofilização devido à transição do estado vítreo-

borrachoso e do derretimento do gelo, que ocasionaram a plasticização da matriz e conseqüente redução na porosidade.

É possível verificar a influência da estrutura e das características individuais das frutas na porosidade. Para as frutas liofilizadas observou-se através da Figura 4.28 e da Tabela 4.15 o aumento linear da porosidade com a redução da umidade em base seca.

Tabela 4.15: Equações de porosidade das frutas liofilizadas.

Frutas	Equações
Abacaxi	$\epsilon = 0,86 - 0,18X_{b,s}$ (4.6)
Acerola	$\epsilon = 0,95 - 0,066X_{b,s}$ (4.7)
Goiaba	$\epsilon = 0,92 - 0,11X_{b,s}$ (4.8)
Manga	$\epsilon = 0,90 - 0,13X_{b,s}$ (4.9)
Papaya	$\epsilon = 0,91 - 0,14X_{b,s}$ (4.10)

ZOGZAS et al. (1994), na secagem convectiva de maçã, também verificaram um aumento na porosidade interna conforme a água era removida. **MAROUSIS et al. (1991)** e **ZOGZAS et al. (1994)** acreditam que esta variação da porosidade com a perda de água ocorre devido uma tensão celular durante a secagem tornando a célula “rasgada” e deixando a estrutura mais aberta.

LOZANO et al. (1980) explicaram que existem dois tipos de poros em materiais biológicos como as frutas, os poros conectados externamente e os poros fechados. Segundo estes autores, a formação e a transformação dos poros internos nas frutas é afetada por seus tecidos biológicos que podem conter enormes

quantidades de ar nos espaços intercelulares, mas que durante a sublimação da umidade este ar pode ser excluído ou adsorvido pela estrutura porosa (oclusão).

4.4.2. Temperatura de Transição Vítrea

A Figura 4.29 apresenta os termogramas para o abacaxi, a acerola, a goiaba, a manga e o papaya após 24h de liofilização, cujas umidades residuais (em base seca) foram de 0,13, 0,25, 0,12; 0,066 e 0,053, respectivamente.

A região de transição vítrea para cada fruta foi identificada através da temperatura de “onset” (T_g^O), “endset” (T_g^E) e “midpoint” (T_g^m). As análises foram realizadas em réplicas, havendo reprodutibilidade dos dados.

O termograma da manga, Figura 4.29(d), apresentou um pico de recristalização exotérmica (devitrificação) da água residual retida na matriz sólida devido, provavelmente, a um resfriamento muito rápido durante a análise da amostra. Segundo **ROOS (1995)** a devitrificação é um fenômeno típico de soluções de carboidrato resfriadas rapidamente. Através da Tabela 2.9 é possível verificar o elevado teor de açúcares totais (14,8g/100g) e de sacarose (9,9g/100g) da manga. Resultados semelhantes foram obtidos por **SA et al., (1999)** ao realizar a análise térmica da maçã liofilizada e por **SOBRAL et al., (2001)** para caqui liofilizado.

Os termogramas obtidos para a goiaba e o papaya, Figura 4.29 (c) e (d), são similares aos termogramas obtidos por **TELIS & SOBRAL (2002)** para tomate liofilizado e por **TELIS & SOBRAL (2001)** para abacaxi liofilizado.

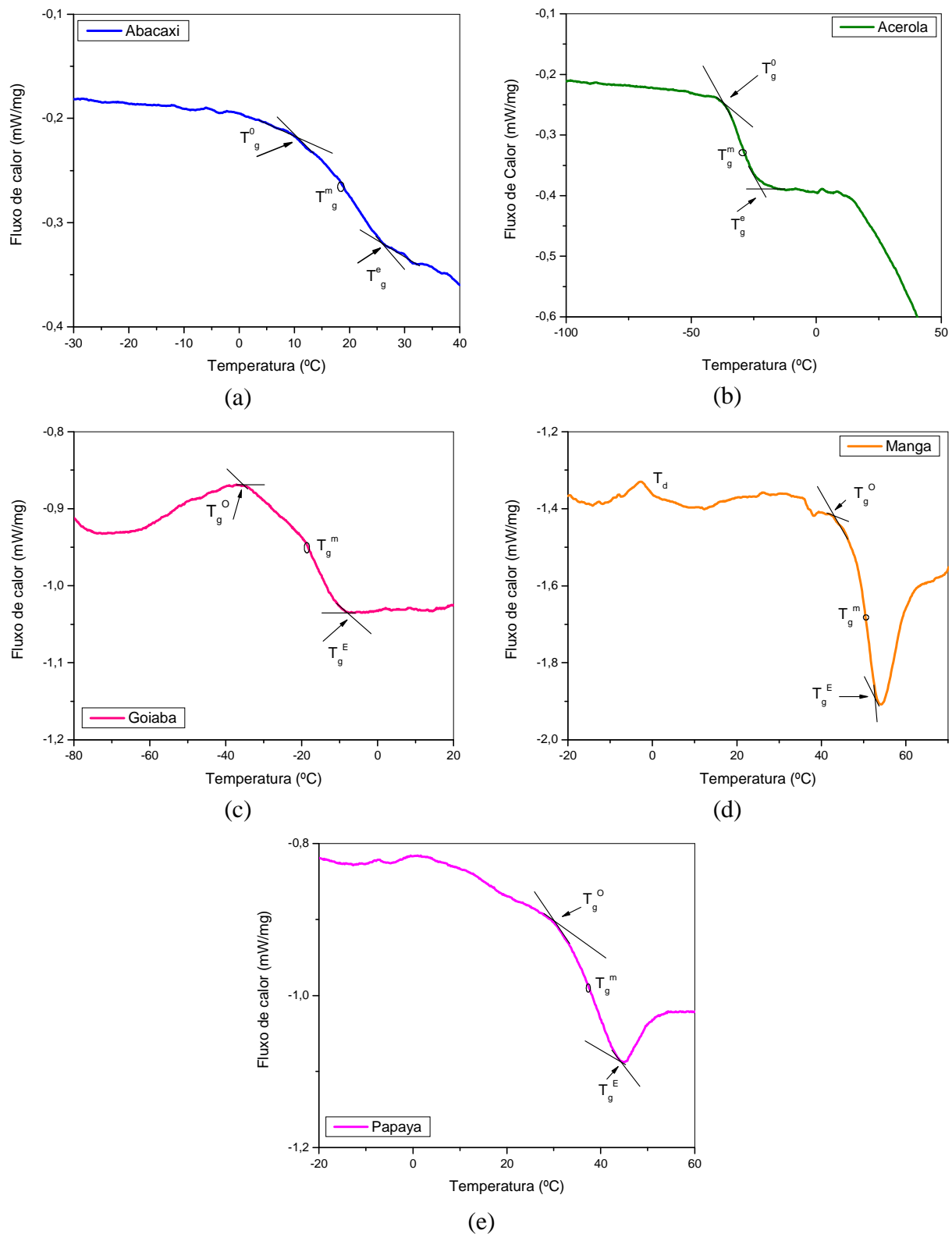


Figura 4.29: Fluxo de calor em função da temperatura: (a) abacaxi; (b) acerola; (c) goiaba; (d) manga e (e) papaya.

Os valores de T_g obtidos para as frutas liofilizadas estão apresentados na Tabela 4.16, e eles representam uma média das réplicas realizadas. A temperatura de transição vítrea no “midpoint” (T_g^m) foi considerada como a temperatura característica da transição para análises posteriores.

Tabela 4.16: Valores da temperatura de transição vítrea das frutas liofilizadas.

Frutas	T_g^O (°C)	T_g^E (°C)	T_g^m (°C)
Abacaxi	12,0	27,2	19,6
Acerola	-36,6	-27,5	-32,0
Goiaba	-25,5	-10,3	-17,9
Manga	45,1	50,1	46,2
Papaya	29,9	42,1	36,8

No estudo realizado por **TELIS & SOBRAL (2002)** com tomate liofilizado, as elevadas T_g obtidas em baixos teores de umidade (0,1883; 0,2098 e 0,2389 g água /g sólido seco) foram atribuídas aos constituintes macromoleculares encontrado no fruto. Este fato também pode estar relacionado com os elevados valores de T_g obtidas para a manga e o papaya.

Como esperado, para a acerola e a goiaba verifica-se o efeito plasticizante da água (**ROOS, 1995**), pois a transição vítrea destas frutas ocorreu em baixas temperaturas devido ao seu maior teor de umidade residual (0,25 e 0,12 kg água/kg sólido seco), quando comparado à manga (0,066 kg/kg) e ao papaya (0,053 kg/kg).

BONELLI et al. (1997), ao investigarem o efeito do teor de umidade residual no colapso estrutural de matrizes de açúcares liofilizados (lactose,

maltose, sacarose, e trealose), observaram que a umidade residual promove notável mudança na T_g devido à extrema sensibilidade ao efeito plasticizante da água na faixa de baixa umidade.

Algumas frutas como pêra, cereja, damasco e ameixa contêm em sua composição elevados teores de sorbitol, enquanto outras como pessego e maçã apresentam traços deste açúcar, e frutas cítricas não contêm sorbitol (Fonte: <http://www.askdrsears.com/html/4/T045000.asp>, acessado em Agosto de 2006).

A acerola é uma espécie de cereja que possui 2,1% de sorbitol em sua composição química (Fonte: <http://food.oregonstate.edu/sugar/com4.html>, acessado em Agosto de 2006), enquanto o abacaxi não possui sorbitol (Fonte: <http://www.hini.org/HINI/fruit.htm>, acessado em Agosto de 2006). Logo, o baixo valor obtido para a T_g da acerola liofilizada pode ser atribuído à presença de sorbitol na sua composição química, pois este açúcar apresenta um baixo valor de T_g , em torno de -4°C (SLADE & LEVINE, 1993). KHALLOUFI & RATTI (2003) determinaram o T_g do morango, maçã e pêra liofilizados, e eles verificaram que a pêra apresentou o menor valor de T_g e que 14% dos carboidratos totais da pêra são de sorbitol.

Vários autores determinaram a temperatura de transição vítrea de frutas liofilizadas, morango (JOHARI et al., 1987), maçã (ROOS, 1987), abacaxi e tomate (TELIS & SOBRAL, 2001 e 2002), caqui (SOBRAL et al., 2001) e morango, maçã e pêra (KHALLOUFI & RATTI, 2003). Os valores obtidos por estes autores apresentam uma grande diferença, 188°C , para a maçã, -135°C , para o morango e de -58.4 a -82.6°C para o tomate. De acordo com KHALLOUFI & RATTI (2003), a grande diferença que ocorre entre os valores de T_g para as

diferentes frutas pode ser explicada pela relação entre a temperatura de transição vítrea e a composição.

4.4.3. Encolhimento e Colapso

O fenômeno de encolhimento foi investigado, após a liofilização do abacaxi e da acerola, com base na redução de volume. A aparência dos produtos liofilizados e a possível ocorrência de colapso foram verificadas por observações visuais. A medida da redução de volume do material também foi tomada como base para analisar o colapso. De acordo com **KHALLOUFI & RATTI (2003)**, a ocorrência de colapso, em frutas liofilizadas, pode ser considerado para reduções de volumes maiores que 15%.

O encolhimento do abacaxi e da acerola liofilizados ficou em torno de 6% e 17%, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os dados publicados sobre o encolhimento durante a liofilização de morango, framboesa, amora (**RATTI, 2001**), maçã e pêra (**KHALLOUFI & RATTI, 2003**). Morango, framboesa, maçã e amora liofilizados apresentaram uma contração de volume de 6,59, 6,13, 13 e 16,1%, respectivamente, enquanto para a pêra o encolhimento variou de 6 a 12%, dependendo das temperaturas de congelamento e da liofilização.

A fim de explicar as magnitudes dos encolhimentos verificados para o abacaxi e a acerola liofilizados, o conceito de T_g foi aplicado (**KARATHANOS et al., 1993; DEL VALLE et al., 1998; RATTI, 2001; KHALLOUFI & RATTI, 2003**).

Conforme apresentado anteriormente, a acerola (0,25 kg/kg sólido seco) apresentou um T_g igual a $-32,05^\circ\text{C}$ após a liofilização. Com base nesta informação e levando em consideração o efeito plasticizante da água, devido, principalmente, ao elevado teor de umidade da acerola, é possível que o seu T_g , durante o processo de liofilização tenha sido menor que -32°C . Diante disto e analisando os resultados apresentados na Figura 4.3, em que a temperatura de sublimação da acerola ocorreu em -30°C e no final do processo foi igual à 20°C , verifica-se que a temperatura da sua matriz seca (T) é superior ao seu T_g durante todo o processo de liofilização. Como resultado do aumento de $T-T_g$, existe uma diminuição da viscosidade e elevação da mobilidade molecular da matriz amorfa da acerola resultando em mudanças da sua estrutura interna com diminuição do seu volume. De acordo com **LEVINE & SLADE, (1986)**, existe uma relação entre encolhimento/protoplasma/ T_g no fenômeno de encolhimento dos tecidos vegetais.

Devido ao maior valor de T_g do abacaxi no final do processo ($19,7^\circ\text{C}$ para uma umidade de 0,13 kg/kg sólido seco) o seu encolhimento foi inferior ao da acerola. Realizando uma análise similar a da acerola, observa-se que durante a maior parte do processo de liofilização (Figura 4.3) a temperatura da matriz seca (T) do abacaxi esteve abaixo do seu T_g , favorecendo a conservação da matriz amorfa do abacaxi devido a sua elevada viscosidade.

Os resultados dos fenômenos de encolhimento da acerola e do abacaxi liofilizados estão de acordo com a teoria de “qualidade- T_g ”, que prevê que materiais com menores valores de T_g apresentem maior encolhimento (**KHALLOUFI & RATTI, 2003**).

Os resultados experimentais que quantificaram o encolhimento do abacaxi e da acerola mostram que a redução de volume destes materiais durante a liofilização foi mínima (6 e 17%), provavelmente, devido ao não colapso dos poros vazios durante o processo (**DONSÌ et al, 1996; KROKIDA & MAROULIS, 1997**), como evidenciado pela elevada porosidade das frutas liofilizadas (Figura. 4.28). Com base em observações visuais, o abacaxi e a acerola liofilizados não apresentaram fenômenos de pegajosidade, compactação e cristalização, o que também evidencia o não colapso destas frutas após a liofilização (**PAPADAKIS & BAHU, 1992; CHUY & LABUZA, 1994**).

RATTI (2001) verificou que a porcentagem de amostras colapsadas durante a liofilização pode aumentar com o aumento da temperatura da placa de aquecimento. Para temperaturas entre 30 e 40°C apenas 10% das amostras sofreram colapsos.

Assim, tais resultados mostram que os parâmetros do processo foram bem fixados, ou seja, o processo foi realizado sob condições próximas das ótimas.

4.4.4. Atividade de Água e Umidade de Equilíbrio

A Figura 4.30 mostra a variação da atividade de água (a_w) a 30°C da acerola durante a liofilização, para os três tipos de congelamento utilizados. Verifica-se em todos os congelamentos que a atividade de água diminui com o tempo de secagem, o que está relacionado com a perda de água durante a liofilização.

Pode também ser observado que após 6 h de liofilização, a atividade de água no material congelado no freezer é significativamente maior que os valores apresentados para o congelamento no N_2 (l) e N_2 (v). Estas diferenças nos valores de atividade de água ocorrem porque as diferentes técnicas de congelamento resultam em estruturas celulares diferentes e produtos com estruturas porosas distintas.

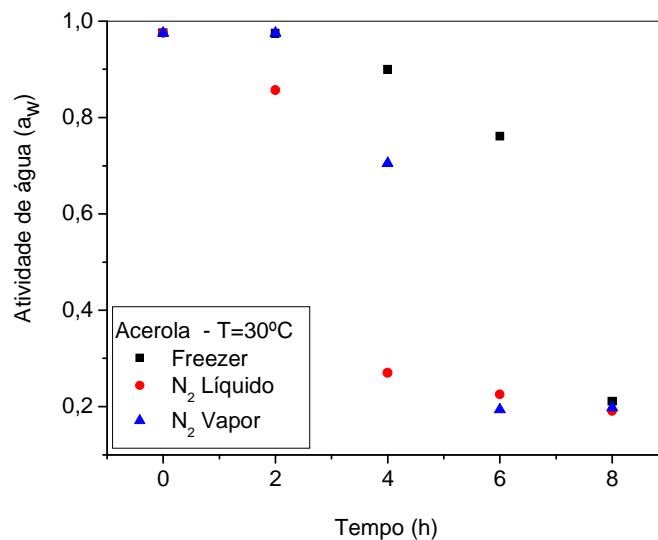


Figura 4.30: Atividade de água da acerola em função do tempo de secagem.

Durante o congelamento lento (freezer), as células parenquimáticas sofrem uma redução no volume e os espaços extracelulares aumentam, favorecendo a formação dos cristais de gelo nestes espaços (GROUT et al., 1991 e DELGADO & RUBIOLO, 2005) que rompem a parede celular. Por sua vez, a parede celular é composta, principalmente, por polissacarídeos pécnicos, que são macromoléculas cujas interações intramoleculares com a água deformam sua nuvem eletrônica resultando em água estrutural (ligada) ou em água hidratada (LEWICKI, 2004).

Assim, acredita-se que os danos causados na estrutura celular pelo congelamento no freezer ocasionaram a imobilização da molécula de água na estrutura dos polissacarídeos pécticos, formando a água estrutural responsável pelo elevado a_w da acerola durante a liofilização. Para que esta água estrutural fosse removida e o produto atingisse uma atividade igual das amostras congeladas no $N_2(l)$ e $N_2(v)$, um período adicional de secagem de 2 horas foi requerido.

Para as amostras congeladas no $N_2(l)$ e $N_2(v)$, a atividade de água após 6h de liofilização foi significativamente reduzida para valores iguais a 0,22 e 0,19, respectivamente, os quais são recomendados para um armazenamento seguro. Entretanto, para as amostras congeladas no freezer um valor de atividade de água em torno de 0,20 foi atingido após 8h.

De acordo com **SINGH & HELDMAN (1993)** valores de atividade de água entre 0,20 e 0,40 garantem a estabilidade do produto, ou seja, há uma diminuição das velocidades das reações de escurecimento, hidrolíticas, oxidação, oxidação líquida, auto-oxidação e atividade enzimática.

A Figura 4.31 mostra as isotermas de adsorção de umidade a 30°C para as amostras de acerolas liofilizadas, submetidas a diferentes técnicas de congelamento. Ao se comparar os dados experimentais de umidade de equilíbrio (X_{eq}) apresentados nesta Figura com as curvas da Figura 2.9 pode-se verificar que as isotermas da acerola liofilizada apresentam comportamento do tipo III, comportamento típico para materiais biológicos e alimentos.

Resultados semelhantes foram obtidos para outras frutas liofilizadas como goiaba, manga e abacaxi (**HUBINGER et al. 1992**), “blueberries” (**LIM et al.,**

1995), abacaxi em pó (TELIS & SOBRAL, 2001) e banana em pó (LIMA & CAL-VIDAL, 1983).

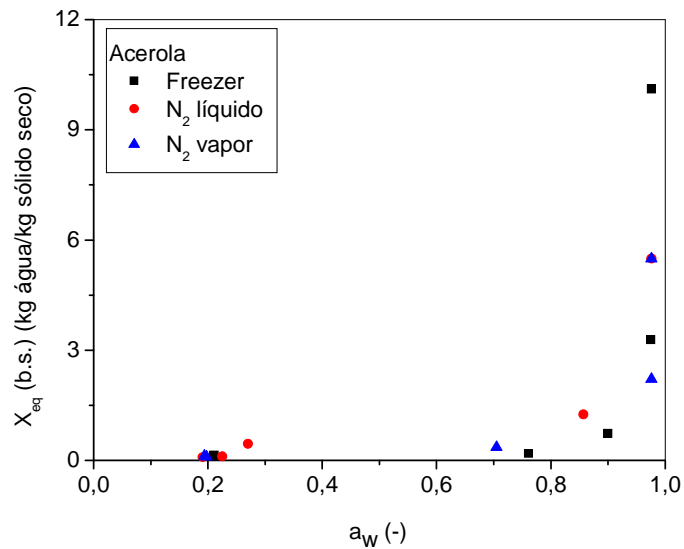


Figura 4.31: Teor de umidade de equilíbrio da acerola liofilizada em função da atividade de água, para temperatura de 30°C e diferentes métodos de congelamento.

A acerola “in natura” apresenta cerca de 9% de açúcar (McBEAN et al., 1971), 6,44% de sólidos solúveis e 1,27% de proteína (SOARES et al., 2001), e a acerola desidratada apresenta, em base seca, aproximadamente, 46,6% de açúcar (NOGUEIRA, 1991), 67,2% de sólidos solúveis e 9,75% de proteína (SOARES et al., 2001; NOGUEIRA, 1991). O elevado teor de açúcar na acerola liofilizada explica o comportamento do tipo III apresentado pelas isotermas da Figura 4.31. Em baixas atividades de água o produto adsorve quantidades relativamente pequenas de água porque os sólidos solúveis, principalmente os açúcares, só adsorvem água em seus sítios –OH. Em elevadas atividades de água ocorre a

dissolução dos açúcares e os açúcares cristalinos são convertidos em açúcares amorfos (HUBINGER et al., 1992). A quantidade de água adsorvida aumenta significativamente depois desta transição, devido ao aumento do número de sítios de adsorção provocados pela quebra da estrutura cristalina do açúcar.

Os ajustes das isotermas de sorção da acerola liofilizada foram realizados utilizando-se equações com três parâmetros (GAB e Ferro-Fontan) e equações de dois parâmetros (Halsey e Oswin).

Nas Tabelas 4.17, 4.18 e 4.19 são apresentados os valores estimados dos parâmetros das quatro equações de equilíbrio (para X_{eq} em base seca, T em °C e a_w em base decimal) ajustadas aos dados experimentais de sorção da acerola liofilizada, submetida aos três tipos de congelamento empregados: N_2 (l), N_2 (v) e freezer, respectivamente. Os resultados dos critérios estatísticos adotados (R^2 e SEE) encontram-se também listados.

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 4.17 a 4.19 pode-se verificar que as equações empregadas para representar as isotermas da acerola liofilizada apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, para todos os tipos de congelamento, levando-se em conta que o coeficiente de correlação para o pior caso foi de 0,9878. No entanto, o coeficiente de correlação sozinho não é um bom critério para avaliar se as equações descreveram adequadamente os dados experimentais.

A análise dos valores do erro padrão de estimação dos modelos (SEE) mostra que, dentre as equações de dois parâmetros testadas, a equação de Oswin apresentou o melhor resultado, exceto para o congelamento no freezer. Já ambos os modelos de três parâmetros apresentam resultados similares.

Tabela 4.17: Resultados da estimação não linear por mínimos quadrados para as equações de equilíbrio, para acerola liofilizada, previamente congelada no N₂ (l).

Equação	Parâmetro	Valor estimado	R ²	SEE
Ferro-Fontan Eq. (2.27)	φ	1,024	0,9989	7,25 x 10 ⁻²
	γ	0,216		
	q	0,880		
GAB Eq. (2.28)	X _m (b.s.)	0,163	0,9988	7,37 x 10 ⁻²
	C _G	2,378		
	K	0,990		
Halsey Eq.(2.29)	D	0,189	0,9977	9,74 x 10 ⁻²
	E	1,202		
Oswin Eq.(2.30)	M	0,307	0,9988	7,13 x 10 ⁻²
	N	0,778		

Tabela 4.18: Resultados da estimação não linear por mínimos quadrados para as equações de equilíbrio, para acerola liofilizada, previamente congelada no N₂ (v).

Equação	Parâmetro	Valor estimado	R ²	SEE
Ferro-Fontan Eq. (2.27)	φ	1,056	0,9942	7,68 x 10 ⁻²
	γ	0,278		
	q	0,743		
GAB Eq. (2.28)	X _m (b.s.)	0,169	0,9943	7,64 x 10 ⁻²
	C _G	4,781		
	K	0,997		
Halsey Eq.(2.29)	D	0,088	0,9878	1,05 x 10 ⁻¹
	E	1,699		
Oswin Eq.(2.30)	M	0,319	0,9921	8,47 x 10 ⁻²
	N	0,512		

Tabela 4.19: Resultados da estimação não linear por mínimos quadrados para as equações de equilíbrio, para acerola liofilizada, previamente congelada no freezer.

Equação	Parâmetro	Valor estimado	R ²	SEE
Ferro-Fontan Eq. (2.27)	φ	0,981	0,9956	9,45 x 10 ⁻²
	γ	0,046		
	q	1,631		
GAB Eq. (2.28)	X _m (b.s.)	0,071	0,9948	1,01 x 10 ⁻¹
	C _G	23,412		
	K	0,992		
Halsey Eq.(2.29)	D	0,081	0,9922	1,27 x 10 ⁻¹
	E	0,983		
Oswin Eq.(2.30)	M	0,087	0,9893	1,32 x 10 ⁻¹
	N	0,992		

A análise dos resultados para o congelamento em N_2 (l) indica que não há diferença significativa na qualidade do ajuste das isotermas de sorção ao se utilizar qualquer uma das equações de três parâmetros ou a equação de Oswin de dois parâmetros. Entretanto, nos dois outros tipos de congelamento, as equações tri-paramétricas apresentaram melhores resultados na predição das isotermas do material estudado, comparado com as equações bi-paramétricas.

No caso do congelamento com N_2 (v), as equações de Ferro-Fontan e de GAB, por apresentarem os maiores valores de R^2 e os menores valores de SEE, mostraram-se as mais adequadas para representar as isotermas de adsorção da acerola liofilizada. Os resultados mostram ainda que para o congelamento no freezer o melhor ajuste foi obtido ao aplicar a equação de Ferro-Fontan.

Com base nos critérios estatísticos adotados, tanto a equação de Ferro-Fontan como a de GAB, e até mesmo a de Oswin, podem, para propósitos práticos, serem selecionadas para descrever as isotermas de sorção da acerola liofilizada. A escolha vai depender do número de parâmetros a serem identificados ou seu significado físico. Neste sentido, representar os dados experimentais utilizando a equação de GAB é de interesse particular devido ao significado físico de seus parâmetros.

A boa concordância entre os dados experimentais e os valores preditos pelas equações de Ferro-Fontan e de GAB pode ser constatada nas Figuras 4.32 e 4.33.

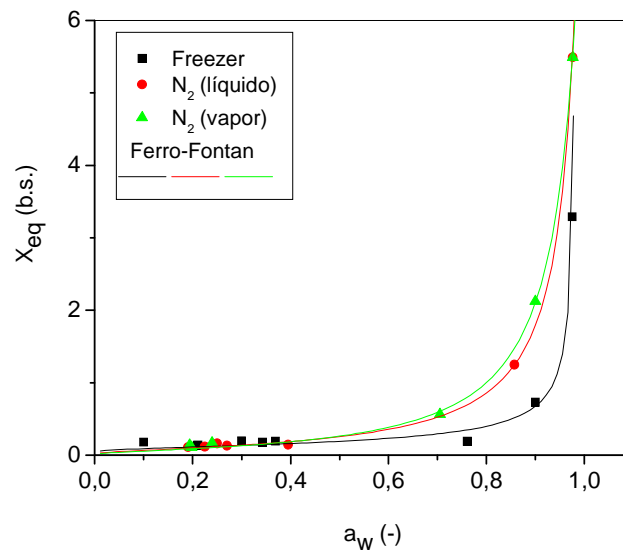


Figura 4.32: Isotermas de adsorção de umidade da acerola liofilizada em diferentes métodos de congelamento, ajustadas pela equação de Ferro-Fontan.

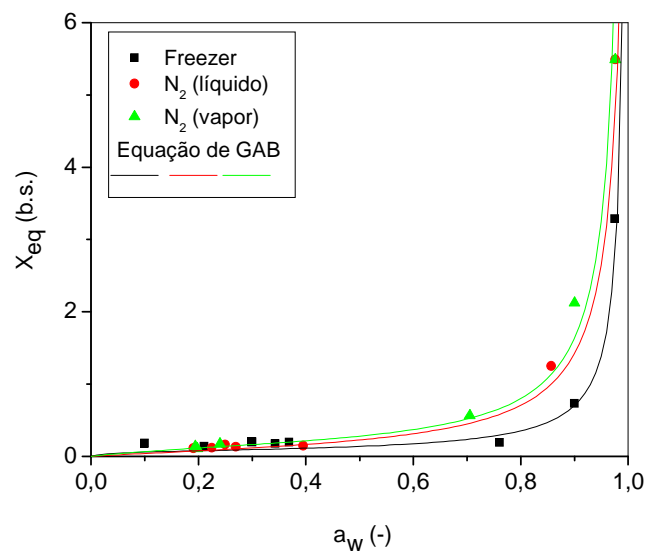


Figura 4.33: Isotermas de adsorção de umidade da acerola liofilizada em diferentes métodos de congelamento, ajustadas pela equação de GAB.

Uma análise detalhada dos parâmetros da equação de GAB (Tabelas 4.17 a 4.19) pode fornecer informações importantes sobre as características de sorção de

umidade das amostras de acerola liofilizadas, submetidas aos diferentes tipos de congelamento. Ao se comparar os resultados para o teor de umidade monocamada (X_m), verifica-se que as amostras de acerola liofilizadas precedidas de congelamento no freezer apresentaram um valor menor que aquelas submetidas ao congelamento no N_2 (l) ou N_2 (v). Esta diminuição no teor de umidade monocamada com a redução na taxa de congelamento pode ser devido a uma redução no número de sítios ativos disponíveis para sorção de umidade, como resultado das alterações estruturais induzidas pelo congelamento lento, como por exemplo a ruptura celular, conforme já discutido.

Uma vez determinado o teor de umidade na monocamada, a área superficial de sorção da acerola pode ser determinada, de acordo com **TOLABA et al. (2004)**, pela seguinte equação:

$$A = \frac{X_m \cdot N \cdot a_{H_2O}}{M} = 3,5 \times 10^6 X_m \quad (4.1)$$

onde A é a área superficial do adsorvente, N é o número de Avogrado (6×10^{26} moléculas por mol), M é o peso molecular da água (18 kg/kmol), a_{H_2O} é área de uma molécula de água ($10,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

A área superficial específica de adsorção é de fundamental importância para a compreensão das propriedades de ligação de água em materiais como a acerola. Os valores de A para acerola liofilizada, calculados a partir da Equação (4.1), foram 248,5, 570,5 e 591,5 m^2/g para congelamentos no freezer, N_2 (l) e N_2 (v), respectivamente. Estes resultados indicam que a área superficial total

disponível para ligações hidrofílicas aumenta com o aumento na taxa de congelamento. Isto corrobora a hipótese de que o congelamento rápido leva à formação de pequenos cristais de gelo, os quais resultam numa estrutura microporosa que por sua vez contribui para uma grande área superficial de adsorção.

Assim, as diferenças na porosidade e tamanho dos poros do material liofilizado podem explicar as diferenças observadas na capacidade de sorção de umidade, principalmente em maiores atividades de água. A liofilização após a etapa de congelamento rápido resulta num produto altamente poroso, com pequenos poros que adsorve mais umidade que aquele liofilizado precedido de um congelamento lento, que apesar de uma alta porosidade, adsorve menos umidade devido ao pequeno número de grandes poros desenvolvidos (TSAMI et al., 1999).

O valor da constante de Guggenheim (C_G) para o congelamento no freezer foi significativamente maior que os valores obtidos para os métodos de congelamento rápido, N_2 (l) e N_2 (v). Em termos do fenômeno de sorção, isto significa que apesar do menor número de sítios de sorção disponíveis nas amostras liofilizadas, decorrente da baixa taxa de congelamento empregada, estes sítios têm uma maior energia de ligação, mostrando que o estado de sorção das moléculas de água nas multicamadas (camadas de GAB) difere do estado líquido puro.

4.4.5. Propriedades de Rehidratação

O conhecimento da cinética de rehidratação das frutas liofilizadas é de fundamental importância para otimizar o processo do ponto de vista quantitativo, uma vez que a rehidratação é um atributo de qualidade amplamente utilizado para aqueles produtos secos que devem ser reconstituídos antes do seu consumo. Além disto, a capacidade de rehidratação pode ser considerada uma medida das injúrias causadas pelo processo de secagem.

4.4.5.1. Cinética de Rehidratação

Na Figura 4.34 são apresentadas as curvas de rehidratação típicas das frutas liofilizadas neste estudo. A razão de rehidratação (RR), para os experimentos conduzidos a 25°C, variou entre 1 e 6. No estágio inicial do processo de rehidratação pode ser observado um significativo aumento na RR, o qual se torna mais gradativo à medida que o processo se aproxima do estado de equilíbrio. Uma tendência similar tem sido reportada na literatura para muitas frutas e materiais alimentícios (AMAMI et al., 2007; WITROWA-RAJCHERT & LEWICKI, 2006; MEDA & RATTI, 2005; KROKIDA & MARINOS-KOURIS, 2003).

A partir da Figura 4.34 pode também ser notado que, com exceção da acerola e da goiaba, a maior parte da rehidratação do abacaxi, da manga e do papaya ocorreu nos primeiros 20 minutos do processo. As amostras de acerola mostraram a menor taxa de rehidratação devido, provavelmente, à sua pele a qual oferece resistência a transferência de massa.

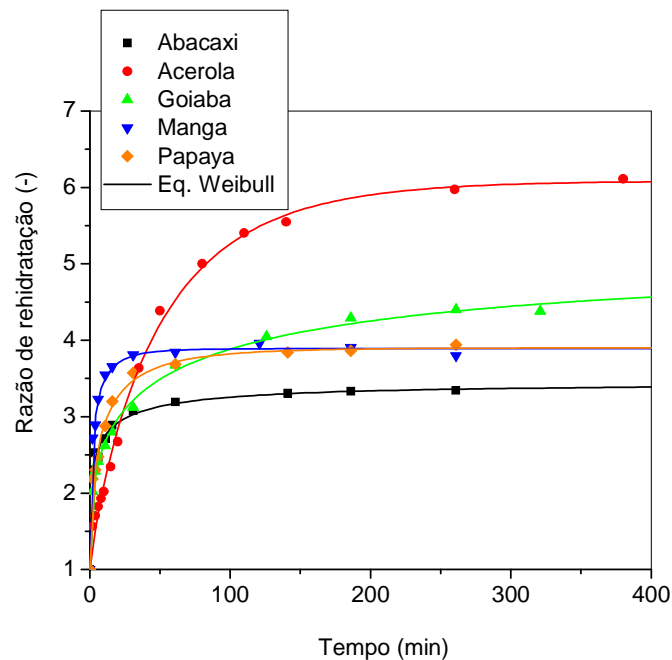


Figura 4.34: Razão de rehidratação das frutas liofilizadas em função do tempo.

Na saturação, o maior valor de RR obtido foi para a acerola e o menor para o abacaxi. Estes resultados estão diretamente relacionados com as alterações estruturais ocorridas durante o processo de secagem, de modo que as propriedades físicas dos materiais liofilizados, como densidade aparente e porosidade, podem explicar as características de rehidratação apresentadas.

A elevada razão de rehidratação da acerola liofilizada pode ser atribuída à presença de espaços intercelulares bem definidos que induzem a uma alta porosidade, em torno de 0,91 (Figura 4.28) que é resultante do tipo de congelamento empregado, N_2 (l), e do processo de liofilização, conforme apresentado. A formação e a distribuição dos cristais de gelo sobre todo o tecido da fruta na etapa de congelamento e a manutenção da sua estrutura primária durante a liofilização contribuem para a preservação da integridade celular e estrutural da acerola.

Por outro lado, a liofilização do abacaxi resultou num produto com uma estrutura mais densa (porosidade em torno de 0,84, Figura 4.28) e com capilares, provavelmente muito encolhidos, o que pode ter refletido na redução de suas propriedades hidrofílicas e, conseqüentemente, na menor razão de rehidratação comparada com aquelas das outras frutas liofilizadas.

Apesar da goiaba ter a segunda estrutura mais porosa das frutas liofilizadas (Figura 4.28), neste estudo, o que poderia facilitar uma rápida rehidratação, o tempo requerido para que a goiaba reidratada atinja a saturação é significativamente maior, como pode ser observado na Figura 4.34. Na prática, a razão de rehidratação no equilíbrio para a goiaba não pôde ser determinada, pois em longos tempos de rehidratação ocorria a quebra das amostras, provavelmente pelo desenvolvimento de grandes gradientes de umidade entre as camadas externas reidratadas e o interior seco do material. Logo, a RR no equilíbrio foi considerada um parâmetro adicional a ser estimado nas equações de rehidratação ajustadas aos dados experimentais.

Assim, a análise da cinética de rehidratação, não somente da goiaba liofilizada como também das outras frutas, será complementada com base nos parâmetros da equação avaliada como a mais adequada para descrever o comportamento de rehidratação.

As equações semi-empíricas apresentadas na Tabela 2.14, comumente aplicadas para descrever a cinética de rehidratação de frutas e vegetais, foram ajustadas aos dados experimentais. Os resultados da estimação não linear dos parâmetros, bem como os valores correspondentes aos critérios estatísticos adotados, encontram-se resumidos nas Tabelas 4.20, 4.21 e 4.22.

Tabela 4.20: Parâmetros da equação de Peleg.

Frutas	RR _e	k ₁ (s.kg ss/kg água)	k ₂ (kg ss/kg água)	R ²	SEE	DVM (%)
Abacaxi	3,238 ± 0,082	0,995 ± 0,292	0,456 ± 0,036	0,9676	0,1416	4,0
Acerola	6,874 ± 0,312	7,441 ± 0,422	0,172 ± 0,043	0,9926	0,1689	5,2
Goiaba	4,456 ± 0,290	5,465 ± 1,828	0,329 ± 0,071	0,9613	0,2365	8,4
Manga	3,919 ± 0,044	0,589 ± 0,080	0,344 ± 0,015	0,9753	0,1791	5,8
Papaya	3,902 ± 0,209	1,851 ± 0,640	0,358 ± 0,058	0,9784	0,1541	4,3

Tabela 4.21: Parâmetros da equação de Weibull.

Frutas	RR _e	ψ (-)	θ (s)	R ²	SEE	DVM (%)
Abacaxi	3,422 ± 0,075	0,328 ± 0,039	5,006 ± 0,961	0,9944	0,0588	1,4
Acerola	6,085 ± 0,114	0,869 ± 0,044	50,188±3,657	0,9955	0,1327	3,8
Goiaba	5,055 ± 0,098	0,384 ± 0,032	56,946±3,773	0,9967	0,0694	1,7
Manga	3,891 ± 0,036	0,513 ± 0,051	2,825 ± 0,264	0,9949	0,0693	1,3
Papaya	3,903 ± 0,134	0,534 ± 0,068	9,254 ± 1,846	0,9913	0,0979	2,5

Tabela 4.22: Parâmetros da equação exponencial.

Frutas	RR _e	w	R ²	S _e	DVM (%)
Abacaxi	3,086 ± 0,110	0,312 ± 0,094	0,8965	0,2356	6,3
Acerola	5,933 ± 0,101	0,0221 ± 0,0014	0,9923	0,1662	5,2
Goiaba	4,086 ± 0,197	0,0698 ± 0,0208	0,8757	0,4019	10,8
Manga	3,788 ± 0,072	0,333 ± 0,051	0,9629	0,1768	3,9
Papaya	3,630 ± 0,149	0,149 ± 0,032	0,9362	0,2453	6,0

Qualquer uma das três equações pode ser selecionada para descrever os dados de rehidratação da acerola, uma vez que todos os valores do coeficiente de

correlação foram iguais ou maiores que 0,9923 e os desvios relativos médios iguais ou inferiores a 5,2%. Ao analisar os valores dos desvios relativos médios obtidos para a equação exponencial, esta foi considerada somente inadequada para a representação dos dados da goiaba, uma vez que apresentou um desvio maior que 10%. Por outro lado, os valores de DVM obtidos para as equações de Peleg e Weibull foram iguais ou menores que 8,4%, sugerindo que para propósitos práticos essas duas equações podem ser utilizadas para descrever as características de rehidratação de todas as frutas investigadas neste estudo.

No entanto, uma análise global dos resultados apresentados nas Tabelas 4.20 a 4.22 indica que os maiores valores de R^2 e os menores desvios relativos médios e erros-padrão de estimação foram obtidos quando é utilizada a equação de Weibull (Eq. 2.33), a qual deve, portanto, ser considerada a mais precisa para representar a cinética de rehidratação das frutas liofilizadas neste estudo. Na Figura 4.34 pode ser verificada a boa concordância entre os valores calculados pela equação de Weibull para cada fruta e os correspondentes dados experimentais.

A descrição da cinética de rehidratação das frutas liofilizadas utilizando a equação de Weibull é de grande interesse diante do significado físico de seus parâmetros, que pode fornecer uma base para comparar suas características de ganho de água, incluindo informações sobre a taxa de rehidratação e a razão de rehidratação na saturação.

O parâmetro de forma (ψ) da equação de Weibull mede a velocidade de absorção de água no início do processo de rehidratação, quando capilares e cavidades próximas à superfície são preenchidas. Quanto menor o seu valor,

maior a taxa de rehidratação no período inicial. Deve ser notado que o menor valor de ψ foi obtido na rehidratação do abacaxi, o que pode explicar porque a sua razão de rehidratação é aumentada quase que instantaneamente para o valor da saturação. Por sua vez, o alto valor de ψ para a acerola, justifica porque a sua absorção de água é mais lenta que das outras frutas. Fisicamente, isto pode estar associado à resistência da pele da acerola em absorver água em curtos tempos de rehidratação (SEFA-DEDEH & YIACOM-FARKIE, 1988; LÓPEZ et al., 1995) e ao seu baixo valor de T_g (-32°C) que durante a rehidratação pode ter ocasionado a transição de estado dos seus componentes. A relação T_g - rehidratação será discutida mais detalhadamente quando os resultados dos índices de capacidade de rehidratação forem apresentados.

O inverso do parâmetro θ pode ser comparado ao coeficiente de difusão efetivo do modelo de difusão, uma vez que representa a constante cinética da equação de Weibull. Ou seja, ela mede o grau de dificuldade ou facilidade do material de se rehidratar. Com base nos valores de θ apresentados na Tabela 4.21, verifica-se que a manga apresentou o menor valor, absorvendo, portanto, água mais rapidamente que as outras frutas liofilizadas, enquanto, a acerola e a goiaba apresentaram maior dificuldade, devido aos elevados valores de θ .

Ao se analisar os valores de ψ e θ da equação de Weibull em conjunto, o comportamento de rehidratação da goiaba, mostrado na Figura 4.34, pode ser melhor compreendido. O baixo valor de ψ indica uma alta velocidade de absorção de água no começo do processo, quando pode ser assumido que capilares e cavidades próximas à superfície são preenchidas muito rapidamente e que a umidade na superfície atinge, quase instantaneamente, o valor de saturação. Por

outro lado, o maior valor de θ obtido para as amostras de goiaba denota uma maior dificuldade do produto absorver água ao longo de todo o processo em relação ao abacaxi, manga e papaya, refletindo assim uma redução da taxa de rehidratação, que ocorre, provavelmente, quando o movimento de água se limita às pequenas cavidades do interior do material, nas quais a resistência ao transporte de água é maior. Outros fatores que podem ter ocasionado este comportamento, é o seu baixo valor de T_g e o fato da parede celular, ao se tornar parcialmente reidratada, atuar como uma membrana semipermeável, assim como em um processo pseudo-osmótico (**MASTROCOLA et al., 1997**).

De acordo com os valores estimados de RR_e da equação de Weibull, a acerola apresentou a maior razão de rehidratação na saturação, seguida da goiaba, do papaya, da manga e do abacaxi. Conforme verificado anteriormente, a porosidade desses materiais variou significativamente durante a liofilização. Na Figura 4.35 o ganho máximo de massa após a rehidratação é comparado com a porosidade das frutas liofilizadas. O ganho de água parece estar relacionado ao volume de poros desenvolvidos durante a remoção de umidade. O aumento em RR_e com o aumento na porosidade tem sido relatado para outros materiais alimentícios por vários pesquisadores (**McMINN & MAGEE, 1997b; KROKIDA & MARINOS-KOURIS, 2003; WITROWA-RAJCHERT & LEWICKI, 2006**). Além disso, RR_e tem sido comumente utilizado como atributo de reconstituição para refletir a capacidade de embebição de água dos materiais secos, bem como sua dependência com a porosidade utilizada como indicativo do grau de ruptura estrutural induzida pela secagem. Entretanto, cuidado deve ser tomado com esta análise, desde de que RR_e mede o aumento relativo de massa dos

materiais secos submetidos à rehidratação em água, fornecendo nenhuma informação sobre a capacidade da matriz em absorver água em relação a quantidade perdida durante a secagem. Logo, RR_e não pode ser utilizado sozinho para explicar as características de rehidratação apresentadas pelas frutas liofilizadas.

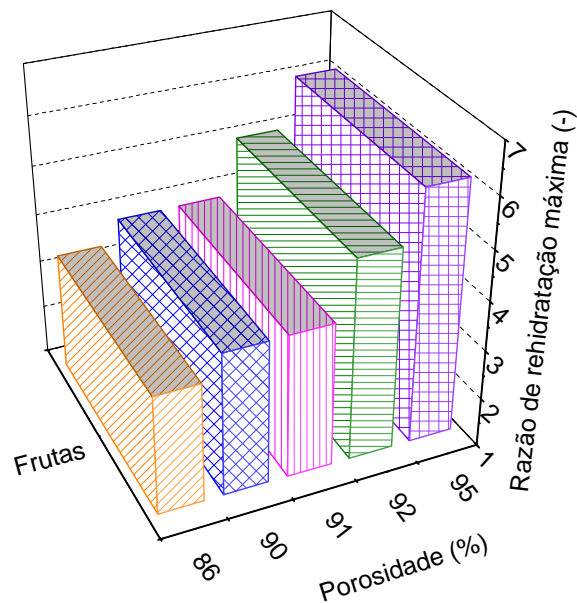


Figura 4.35: Razão de rehidratação máxima em função da porosidade das frutas liofilizadas: abacaxi; acerola; goiaba; manga e papaya.

A fim de levar o processo de rehidratação das frutas liofilizadas a um maior nível de compreensão, os índices propostos por **LEWICK (1998)**, foram calculados e analisados como segue.

4.4.5.2. *Capacidade de Rehidratação*

A Tabela 4.23 apresenta os valores médios e os desvios dos índices utilizados para avaliar a capacidade de rehidratação do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya liofilizados. Índices estes que levam em conta não somente o ganho de água, como também a perda de sólidos solúveis, sendo WAC a capacidade da matriz em absorver água, DHC a capacidade do material reter sólidos solúveis e RA a capacidade do produto seco de se rehidratar.

Tabela 4.23: Índices de rehidratação para as frutas liofilizadas.

Frutas	Índices		
	WAC	DHC	RA
Abacaxi	0,625 ± 0,023	0,211 ± 0,018	0,132 ± 0,018
Acerola	0,578 ± 0,017	0,727 ± 0,031	0,420 ± 0,017
Goiaba	0,620 ± 0,026	0,633 ± 0,011	0,393 ± 0,024
Manga	0,631 ± 0,011	0,204 ± 0,016	0,129 ± 0,011
Papaya	0,640 ± 0,012	0,184 ± 0,023	0,113 ± 0,012

A partir dos valores de WAC apresentados na Tabela 4.23, constata-se que apesar da liofilização proteger a estrutura primária e a forma dos materiais, com mínimo colapso durante o processo, levando a um produto altamente poroso, uma completa reconstituição das amostras “in natura” não foi obtida. As amostras restauraram entre 58 e 64% da quantidade de água perdida durante a secagem.

As capacidades de absorver água do abacaxi, da goiaba, da manga e do papaya liofilizados foram similares, sendo de (62 ± 1)%. Ao apresentar uma

estrutura mais porosa e um elevado teor de pectina (Tabela 2.11), era esperado que a acerola tivesse o maior ganho de água. Ao contrário, a capacidade da acerola de absorver água foi a pior entre as frutas investigadas, reconstituindo somente 58% da água perdida durante a secagem.

Ao plotar na Figura 4.36 os valores de WAC obtidos para todas as frutas liofilizadas investigadas neste trabalho, em função dos correspondentes valores de porosidade, nenhuma relação direta pode ser verificada entre elas. Este resultado foi contrário àqueles obtidos em outros trabalhos (MARABI et al., 2003; McMINN & MAGEE, 1997b), os quais reportaram pronunciado efeito da porosidade desenvolvida após a secagem sobre a capacidade de absorção de água das amostras estudadas.

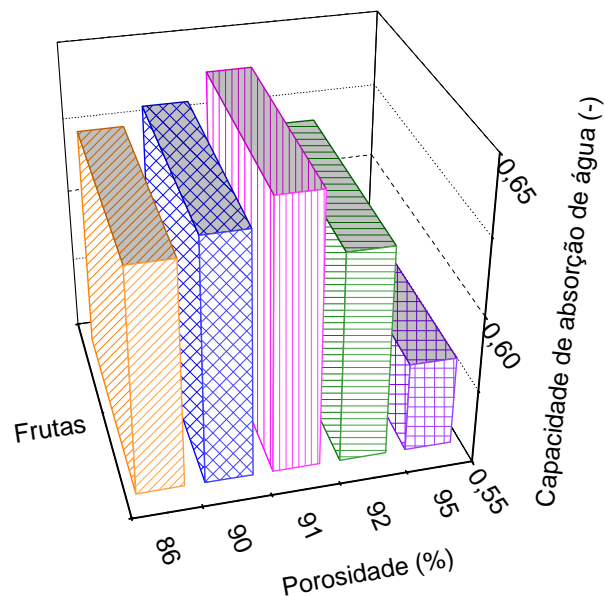







Figura 4.36: Capacidade de absorção de água em função da porosidade das frutas liofilizadas: , abacaxi; , acerola; , goiaba; , manga e , papaya.

Por outro lado, tal resultado fornece evidências sobre as injúrias ocorridas na estrutura dos tecidos vegetais durante o próprio processo de rehidratação. De acordo com (KHALLOUFI & RATTI 2003), rupturas química e estrutural durante a rehidratação estão entre os principais fatores influenciando a capacidade das frutas liofilizadas de absorverem água, mas sua influência é largamente ignorada na literatura.

A fim de corroborar que a capacidade de absorção de água está relacionada ao colapso estrutural das frutas liofilizadas durante a rehidratação, o conceito de T_g foi aplicado, uma vez que, ele é essencial para compreender a deterioração física durante o processamento térmico. De acordo com este conceito, uma significativa ruptura estrutural pode somente ser notada se a temperatura de rehidratação for maior que o T_g do material num determinado teor de umidade. Assim, as diferenças entre os T_g dos materiais e a temperatura do banho de água foram analisadas e relacionadas aos resultados de WAC.

Ao aplicar o princípio que relaciona o T_g ao colapso do produto reidratado pode ser inferido que a acerola e a goiaba, por terem valores de T_g menores que a temperatura da água de rehidratação (25°C), foram as frutas mais susceptíveis à rupturas estruturais durante a rehidratação, que podem ter causado uma redução em suas porosidades.

Isto não somente explica a baixa capacidade de ganhar água destas frutas, mas também o porquê das frutas de maiores porosidades se rehidratarem mais lentamente quando comparadas às outras frutas. Em contrapartida, esperava-se um menor ganho de água para o abacaxi liofilizado, já que sua estrutura interna é mais densa ($\epsilon=0,84$, Figura 4.28). No entanto, ele apresentou maior capacidade de

capturar água do que a acerola à medida que ele, provavelmente, não colapsou tanto quanto a acerola, sob as mesmas condições de rehidratação, pois o seu T_g é maior.

Deve também ser ressaltado que, provavelmente, alguma degradação de polissacarídeos pécticos pode ter ocorrido durante a secagem e/ou rehidratação, afetando o ganho de água das frutas liofilizadas, particularmente, o da acerola. O encolhimento, em torno de 17%, observado para a acerola pode ter induzido mudanças nas substâncias pécticas com redução em suas propriedades hidrofílicas. Além disso, a modificação do arranjo estrutural de pectinas durante a rehidratação pode ter contribuído para solubilização de polímeros de pécticos (**FEMENIA et al., 2000**).

O índice DHC variou entre 18 e 73% para as frutas investigadas, sendo os maiores valores para a acerola e a goiaba, e os menores para abacaxi, manga e papaya. Por reter mais de 70% dos sólidos iniciais a acerola teve a maior capacidade de reter sólidos solúveis durante a rehidratação. Isto pode ser atribuído à barreira física imposta pela pele do material. Por outro lado, os baixos valores de DHC para o abacaxi (21%), manga (20%) e papaya (18%) revelaram elevadas lixiviações de solutos o que pode representar significantes perdas de vitaminas, açúcares e minerais. Tal resultado encontra-se de acordo com o obtido por **MASTROCOLA et al. (1997)** que verificaram que elevadas quantidades de sólidos solúveis são perdidas, quando soluções diluídas são usadas.

Finalmente, ao multiplicar os dois índices (WAC e DHC), obtendo-se assim os efeitos combinados dos processos de secagem e de rehidratação sobre a qualidade do produto, verifica-se que a acerola e a goiaba liofilizadas

apresentaram as maiores capacidades de rehidratação, 42 % e 39%, respectivamente. Estes resultados indicam que a lixiviação de solutos exerce uma influência significativa sobre a capacidade de rehidratação das frutas liofilizadas. Isto pode ser inferido a partir da significativa diferença entre os valores de DHC, quando comparada à variação dos correspondentes valores de WAC.

4.4.6. Propriedade Óptica

Além do fator nutricional, tem sido demonstrado que os teores de pigmentos carotenóides, tais como o licopeno, estão fortemente relacionados com uma melhor percepção visual dos produtos. Das frutas estudadas, a goiaba e o papaya apresentam significativos teores de licopeno, assim, determinou-se a cor da goiaba e do papaya “in natura” e processadas, baseando-se em caracterizações como luminosidade (L^*), croma vermelho-verde (a^*), croma amarelo-azul (b^*), tonalidade (hue) e grau de saturação ou intensidade (croma).

Os valores do componente acromático L^* , que define o grau de brilho das amostras, aumentaram para as frutas liofilizadas como mostra a Figura 4.37, ou seja, estas ficaram mais claras. Para compreender este fenômeno traçou-se um paralelo com o amadurecimento dos frutos. De acordo com observações encontradas na literatura (CARVALHO et al., 2005), o valor de L^* decai com o aparecimento da cor vermelha, à medida que os frutos amadurecem representando a perda de brilho dos frutos devido à síntese de carotenóides.

No caso das frutas liofilizadas verificou-se que houve uma perda no teor de carotenóides totais (licopeno). Como consequência houve o desaparecimento

da cor vermelha (diminuição do a^*) e o ganho de brilho, Figura 4.37. Analisando os dados obtidos para a goiaba, verifica-se que a perda da cor vermelha (a^*), 36,9% foi, praticamente, toda compensada pelo aumento do brilho (L^*) 34,5%.

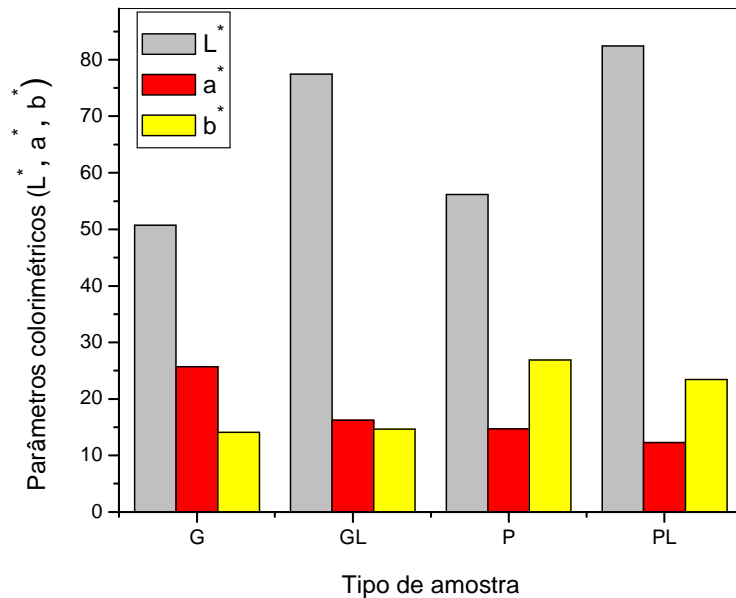


Figura 4.37: Parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^*) em função do tipo de amostra: (G) $X_{b,s.}=5,60$; (GL) $X_{b,s.}=0,11$; (P) $X_{b,s.}=7,02$ e (PL) $X_{b,s.}=0,06$.

É interessante observar que o papaya apresentou maior perda de carotenóides totais, mas a diminuição no componente cromático a^* (16,7%) foi inferior ao da goiaba. Isto pode estar relacionado com o teor de α -criptoxantina presente nas frutas. A α -criptoxantina possui coloração laranja e seu teor no papaya (1,80 $\mu\text{g/g}$) é maior que na goiaba (0,66 $\mu\text{g/g}$), logo o componente cromático b^* é maior para o papaya “in natura” (P) do que na goiaba “in natura” (G). No entanto, após o processamento verifica-se uma redução em b^* de 12,8%

para o papaya (PL) e apenas, 3,5% para a goiaba, o que indica uma possível perda de α -criptoxantina maior no papaya do que na goiaba.

A partir da análise dos parâmetros L^* , a^* e b^* verifica-se que não ocorreu a deterioração da cor das frutas liofilizadas, seja por reações de escurecimento enzimático ou não-enzimático. Essa estabilidade dos parâmetros colorimétricos ocorre justamente pelo fato da liofilização ser realizada através do processo de sublimação do gelo, prevenindo as reações de escurecimento.

MEDA & RATTI (2005) realizaram a caracterização de morangos liofilizados quanto à rehidratação e cor, e verificaram que os parâmetros colorimétricos L^* e a^* aumentaram, enquanto o b^* diminuiu após a liofilização.

KROKIDA et al., (2000) estudaram o efeito do método de secagem sobre as propriedades ópticas da maçã. Eles verificaram que o parâmetro L^* diminuiu significativamente após a secagem convencional, a vácuo e microondas. Embora o parâmetro de luminosidade das amostras tratadas osmoticamente fosse menor que as amostras frescas, elas apresentaram uma extraordinária estabilidade durante todo o processo de secagem. A luminosidade das maçãs liofilizadas aumentou após o processo. O valor de a^* para os materiais secos com ar aumentou significativamente, indicando que reações de escurecimento ocorreram durante o processo. As maçãs liofilizadas apresentaram o menor aumento no valor de a^* quando comparado aos outros processos, mostrando que o processo previne as reações de escurecimento. Assim como o parâmetro cromático a^* , o parâmetro b^* também apresentou os menores aumentos na maçã liofilizada. Os autores concluíram que a liofilização e a desidratação osmótica previnem a deterioração

da cor nos produtos finais oferecendo um produto com coloração superior quando comparado aos outros métodos de secagem.

O índice de saturação (croma) e o ângulo hue podem melhorar o entendimento das variações da cor encontrada nas amostras.

O índice de saturação (croma) indica a variação do grau de intensidade do croma (a^* e b^*) da amostra liofilizada com relação à “in natura”. Tanto a goiaba liofilizada (GL) quanto o papaya liofilizado (PL) apresentaram uma diminuição na intensidade da cor, como mostrado na Figura 4.38, o que era esperado, uma vez que, nas duas frutas houve degradação de carotenóides totais.

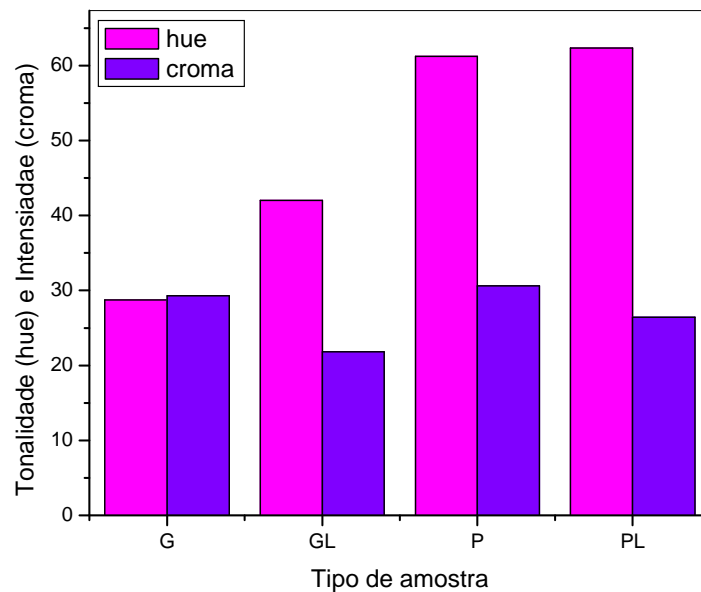


Figura 4.38: Parâmetros colorimétricos (hue e croma) em função do tipo de amostra: (G) $X_{b,s.}=5,60$; (GL) $X_{b,s.}=0,11$; (P) $X_{b,s.}=7,02$ e (PL) $X_{b,s.}=0,06$.

Os valores hue indicam a diferença de tonalidade entre as frutas “in natura” (G, P) e as frutas liofilizadas (GL, PL). Verifica-se para a goiaba

liofilizada (GL) um aumento significativo da tonalidade, enquanto a tonalidade do papaya manteve-se, praticamente constante, ou seja, a seu Δ hue foi praticamente zero.

Um valor de hue igual a 0° representa o vermelho puro e à medida que o ângulo hue aumenta para um valor igual a 180° , ele representa o verde puro. Logo, o aumento do ângulo hue da GL indica que ela está passando da tonalidade vermelha para os tons laranja (ARIAS et al., 2000).

As relações a^*/b^* e $(a^*/b^*)^2$ têm sido normalmente usadas como índice de maturação dos frutos e apresentam elevada correlação com os diferentes estádios de maturação, assim como indica o desenvolvimento da cor vermelha em frutos (CARVALHO et al., 2005). De acordo com estes autores, valores de a^*/b^* e $(a^*/b^*)^2$ iguais a 1,42 e 2,02, respectivamente, mostram que o fruto é vermelho claro, e valores iguais 1,74 e 3,05, respectivamente, mostram que o fruto é vermelho dentro dos estádios de maturação conhecidos. A partir dos dados da Tabela 4.24 verifica-se que a goiaba (G) encontrava-se no último estágio de maturação, cor vermelha, com elevada síntese de licopeno e redução da clorofila, como também mostra a Figura 4.23. O papaya (P), se encontrava no estágio cuja cor é rosa-esverdeado, justificando o elevado valor cromático b^* , Figura 4.37.

Tabela 4.24: Variações colorimétricas para as frutas liofilizadas.

Frutas	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	a^*/b^*	$(a^*/b^*)^2$
Goiaba	-26,68	9,47	-0,51	28,32	1,82	3,32
Papaya	-26,31	2,47	3,42	26,64	0,55	0,30

No sistema CIELab os valores de ΔE (diferença média de cor entre a fruta “in natura” e a processada), indica que para valores de $\Delta E > 1$, o olho humano é capaz de detectar as diferenças nas cores. Através dos valores de ΔE , Tabela 4.24, verifica-se que o olho humano é capaz de perceber as alterações de cores ocorridas entre as frutas “in natura” e após a liofilização .

4.4.7. Propriedades Térmicas

4.4.7.1. Calor específico

O calor específico em função da temperatura para o abacaxi, goiaba, manga e papaya “in natura” está apresentado na Figura 4.39. Inicialmente pode-se observar a grande influência da mudança de fase da água (fusão) nos valores de c_p das frutas estudadas. Nota-se que, em geral, esta transição ocorreu na faixa de -20 a 20 °C, com valores máximos de c_p iguais 6,52 kJ/kg.K para a manga e 14,92 kJ/kg.K para o papaya.

Tais resultados estão de acordo com as observações realizadas por **ZUECO et al., (2004)**, em que o calor específico é fortemente dependente da temperatura para muitos alimentos, principalmente na faixa de temperatura em que ocorre a mudança de fase do estado sólido para o líquido, onde esta dependência tem a forma de um pico acentuado, mas se torna aproximadamente constante fora deste intervalo.

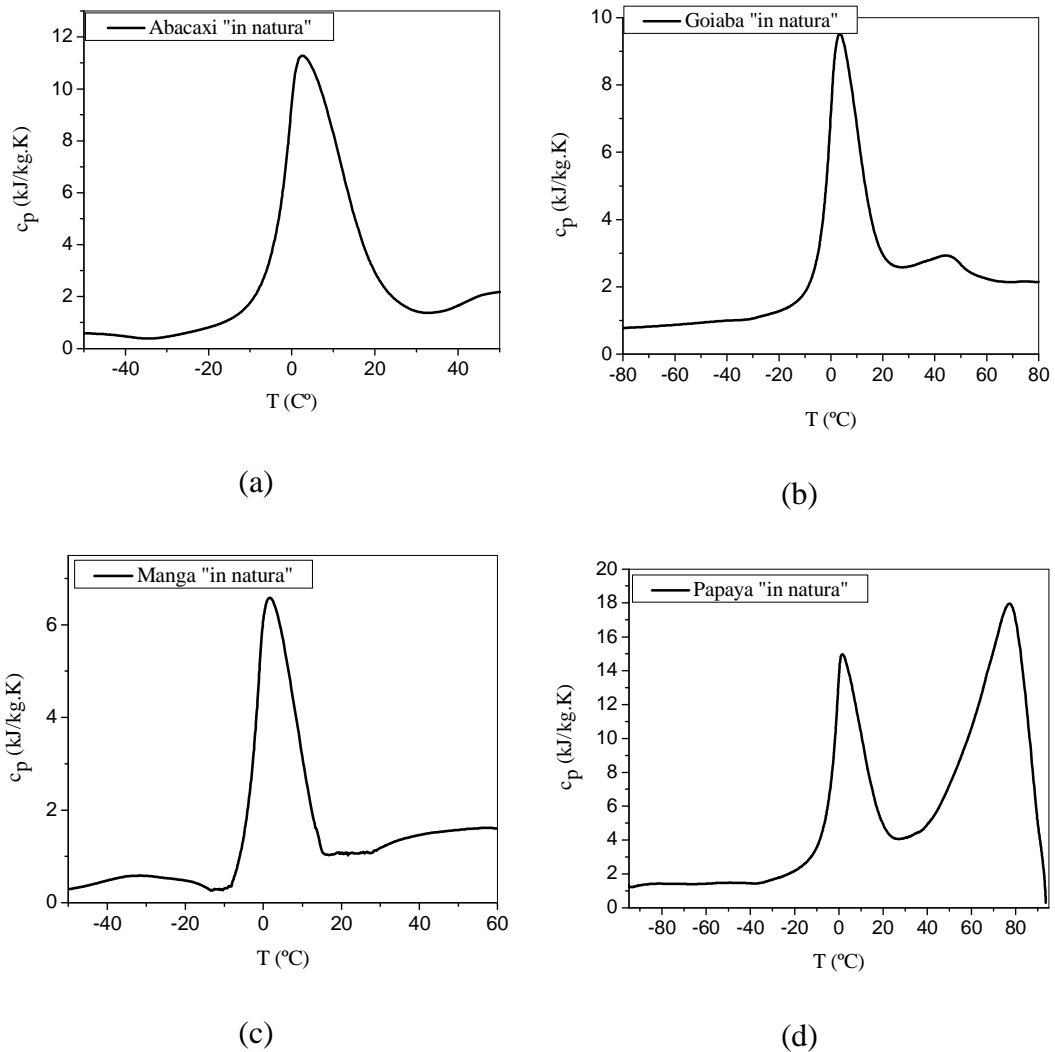


Figura 4.39: Calor específico em função da temperatura para as frutas “in natura”: (a) abacaxi, (b) goiaba, (c) manga e (d) papaya.

A **FAO (1985)** realizou um estudo sobre o congelamento e armazenagem refrigerada de peixes e carnes magras e verificou o mesmo comportamento do calor específico na região de fusão da água. A variação ocorreu de -6 a -1°C com c_p igual a $102,72 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$, e, -15 a $-7,5^\circ\text{C}$ com c_p igual a $7,323 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$, para o peixe e a carne magra, respectivamente.

A partir das Figuras 4.39 (d) e 4.40 verifica-se, para o papaya, que após a mudança de fase da água (fusão) outro fenômeno também ocorreu. Este pode estar relacionado com a volatilização ou decomposição de algum componente presente no papaya. Acredita-se que tal fenômeno não esteja relacionado com a desnaturação protéica, uma vez que as frutas apresentam baixo teor de proteína (0,61 g proteína/100 g papaya) (USDA, Release 19, 2006). Além disso, de acordo com **PARK & LANIER (1989)** e **WU et al. (1985)**, quando ocorre a desnaturação térmica protéica o termograma apresenta um pico endotérmico e não um pico exotérmico como mostra a Figura 4.40.

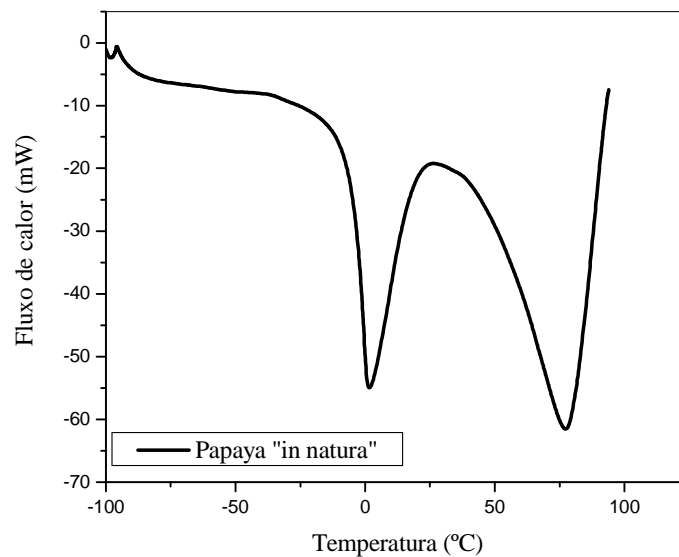


Figura 4.40: Fluxo de calor em função da temperatura para o papaya.

Para a identificação deste fenômeno um estudo mais detalhado teria que ser realizado com auxílio da termogravimetria (TG) e análise de gás desprendido (EGA), no entanto, este não é o intuito deste trabalho.

A Figura 4.41 apresenta o calor específico da acerola “in natua” para dois estádios de maturação. Como era esperado, a amostra com maior teor de umidade (3º estágio de maturação – acerola vermelha-escura) apresentou maior influência em temperaturas superiores a 30°C.

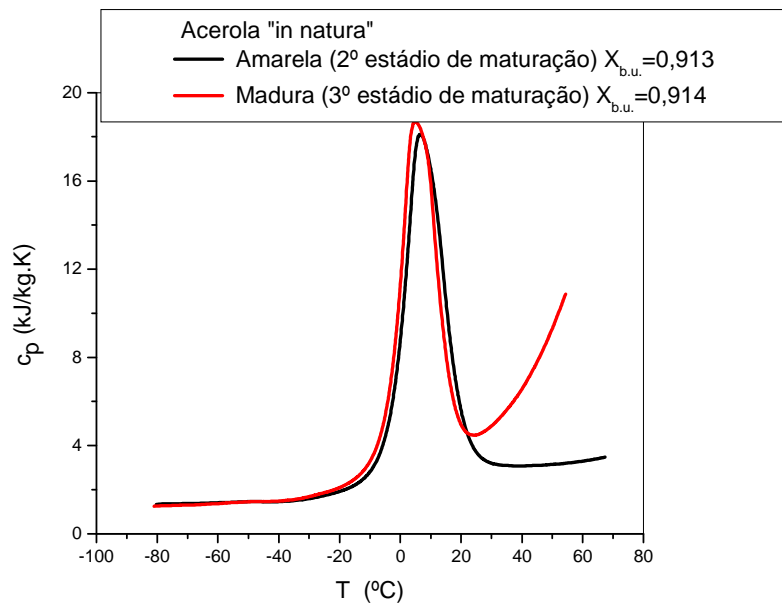


Figura 4.41: Calor específico em função da temperatura para a acerola.

Através das Figuras 4.42 e 4.43 pode-se observar que tanto para temperaturas inferiores a -20 °C e superiores a 20 °C o calor específico do abacaxi, da acerola, da goiaba e da manga “in natua” varia linearmente com o aumento da temperatura. **ZAINAL et al. (2000)**, para suco de goiaba (9 e 11°Brix) e **WANG & BRENNAN, (1993)**, **TANG et al. (1991)**, **MOHSENIN (1980)**, para outros materiais agrícolas com elevados teores de umidade, também observaram relações lineares do calor específico com a temperatura.

Nota-se, a partir da Figura 4.42, que a acerola madura possui a maior variação no calor específico. Provavelmente, esta variação está relacionada com o elevado teor de pectina total nesta fruta, (1,20g/100g - **MENDEZ et al., 2004**), uma vez que, a ramnose, açúcar ligado à cadeia da pectina, possui um T_g igual a -7°C. Assim, a acerola madura fica muito sensível às mudanças na temperatura e no teor de umidade, que pode ocasionar a transição vítrea da fruta. Como resultado desta transição térmica o calor específico sofre grandes aumentos no seu valor (**ROOS, 1995**).

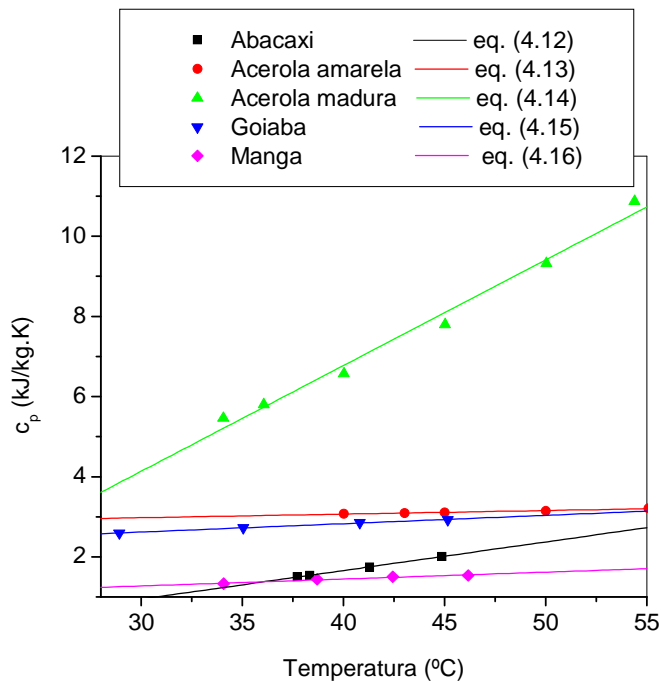


Figura 4.42: Calor específico em função da temperatura, $T > 0^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 4.25 apresenta as relações lineares entre o calor específico e a temperatura para o abacaxi, a acerola, a goiaba e a manga para temperaturas positivas.

Tabela 4.25: Relação linear entre o c_p e a temperatura das frutas “in natura”, $T > 0^\circ\text{C}$.

Frutas	c_p (kJ/kg.K)		R^2
	$T > 0^\circ\text{C}$		
Abacaxi	$c_p = -1,19 + 7,13 \times 10^{-2} T$	(4.12)	0,999
Acerola amarela	$c_p = 2,71 + 8,94 \times 10^{-3} T$	(4.13)	0,987
Acerola madura	$c_p = -3,78 + 2,64 \times 10^{-1} T$	(4.14)	0,993
Goiaba	$c_p = 1,99 + 2,08 \times 10^{-2} T$	(4.15)	0,998
Manga	$c_p = 0,758 + 1,72 \times 10^{-2} T$	(4.16)	0,985

A diminuição na temperatura (abaixo de 0°C) acarretou numa diminuição dos valores de calor específico, Figura 4.43, para o abacaxi, a acerola, a goiaba e a manga. No entanto, pode-se notar que a acerola e a goiaba continuam apresentando os maiores valores, enquanto para a manga e o abacaxi ocorreu um aumento e uma diminuição na taxa de variação do c_p , respectivamente, quando comparado com aos valores para $T > 0^\circ\text{C}$.

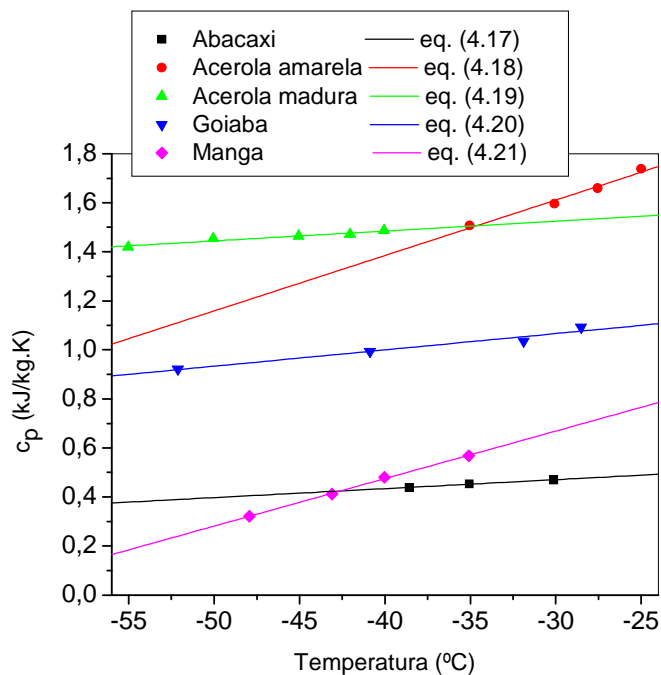


Figura 4.43: Calor específico em função da temperatura, $T < 0^\circ\text{C}$.

Muitos alimentos congelados apresentam uma solução líquida residual cujo ponto de congelamento é muito baixo. Essas soluções residuais alteram a difusão da água e de solutos nesta fase, ocasionando degradações enzimáticas e/ou a recristalização do gelo, modificando a estabilidade do produto. Logo, é possível que as alterações nos valores dos calores específicos da manga e do abacaxi tenham sido ocasionados por tais instabilidades.

A variação do calor específico para a manga em baixas temperaturas também pode ser explicada pelo elevado teor de frutose e sacarose, uma vez que estes açúcares apresentam um elevado valor para a razão T_f / T_g implicando numa rápida cristalização (ROOS, 1995), resultando nas variações do calor específico.

A Tabela 4.26 apresenta as relações lineares entre o calor específico e a temperatura para o abacaxi, a acerola, a goiaba e a manga para temperaturas negativas.

Tabela 4.26: Relação linear entre o c_p e a temperatura das frutas “in natura”, $T < 0^\circ\text{C}$.

Frutas	c_p (kJ/kg.K)	
	$T < 0^\circ\text{C}$	R^2
Abacaxi	$c_p = 0,580 + 3,66 \times 10^{-3} T$ (4.17)	0,999
Acerola amarela	$c_p = 2,29 + 2,26 \times 10^{-3} T$ (4.18)	0,968
Acerola madura	$c_p = 1,65 + 4,03 \times 10^{-3} T$ (4.19)	0,990
Goiaba	$c_p = 1,99 + 2,08 \times 10^{-2} T$ (4.20)	0,998
Manga	$c_p = 1,25 + 1,94 \times 10^{-2} T$ (4.21)	0,999

A Tabela 4.27 apresenta os teores de umidade, carboidratos, proteínas, lipídios e cinzas, encontrados na literatura. Estas frações foram utilizadas para estimar o calor específico das frutas “in natura” através de equações empíricas.

Tabela 4.27: Composição das frutas “in natura”.

Frutas	USDA, Release 19 (2006)				
	X _{b.u.} (%)	Carboidrato (g/100g)	Proteína (g/100g)	Lipídios (g/100g)	Cinzas (g/100g)
Abacaxi	86,5	12,6	0,54	0,12	0,24
Acerola	91,4	7,69	0,40	0,30	0,20
Goiaba	80,8	14,3	2,55	0,95	1,39
Manga	81,7	17,0	0,51	0,27	0,50
Papaya	88,8	9,81	0,61	0,14	0,61

As equações empíricas se baseiam na composição nutricional dos alimentos. No entanto, elas assumem que cada componente têm a mesma importância nas propriedades térmicas, sem levar em conta as diferenças estruturais que cada um constitui no alimento. Elas consideram, principalmente, a forte dependência da água, devido seu elevado calor específico e por ser, geralmente, o maior constituinte dos alimentos (**SARAVACOS & KOSTAROPOULOS, 1995**).

Na Tabela 4.28, são mostrados os valores do calor específico das frutas “in natura”, calculados a partir das equações desenvolvidas por **DICKERSON (1969)**, **PHAM (1996)** e **SINGH & HELMAN (1993)**. Embora os valores de calor específico, estimados por diferentes equações, estejam em concordância,

quando comparados com os valores experimentais nota-se que estes estão superestimados. Resultados semelhantes foram obtidos por **ARAÚJO et al. (2004)** ao estudarem as propriedades termofísicas da polpa de cupuaçu.

Tabela 4.28: Calor específico estimado para as frutas “in natura” para T = 30°C.

Frutas	Cp (J/g.K) Dickerson, Eq. (2.36)	DV (%)	Cp (J/g.K) Pham Eq. (2.38)	DV (%)	Cp (J/g.K) Singh & Heldman Eq. (2.37)	DV (%)
Abacaxi	3,84	169	3,83	168	3,81	167
Acerola	3,96	19,3	3,96	19,4	3,95	19,6
Goiaba	3,70	41,4	3,69	41,2	3,65	39,8
Manga	3,72	209	3,70	208	3,68	206
Papaya	3,90	6,04	3,89	6,22	3,88	6,51

A não concordância entre os valores do calor específico determinado experimentalmente e os obtidos pelas equações empíricas se deve ao fato das propriedades térmicas dos alimentos sofrerem mudanças substanciais com a temperatura. No entanto, este parâmetro não é levado em consideração nas equações analisadas.

Estudos recentes têm mostrado que o calor específico também é fortemente dependente do estado (congelado ou não) da amostra e da água contida no material, e até mesmo da orientação das fibras nos alimentos (**SHAMSUDIN et al. 2005; TANSAKUL & LUMYONG, 2008**).

O fato de cada fruta ter um componente individual ou diferenças significativas em sua quantidade pode ser outro fator que está influenciando de

maneira relevante os valores do calor específico, principalmente para o abacaxi e a manga (TANSAKUL & LUMYONG, 2008).

A Figura 4.44 ilustra o aumento no calor específico do abacaxi, acerola, goiaba, papaya e manga liofilizadas com a variação da temperatura de -40°C a 40°C .

Na região anterior ao ponto de fusão da água, observa-se que a variação no calor específico das frutas liofilizadas foi, praticamente, independente da temperatura, já que as frutas liofilizadas encontram-se num estado vítreo amorfo altamente viscoso (WHITE & CAKEBREAD 1966). No entanto, para temperaturas superiores a 0°C ocorreu um aumento no calor específico com a temperatura. Este resultado, provavelmente, está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) e ao teor de sacarose nas frutas.

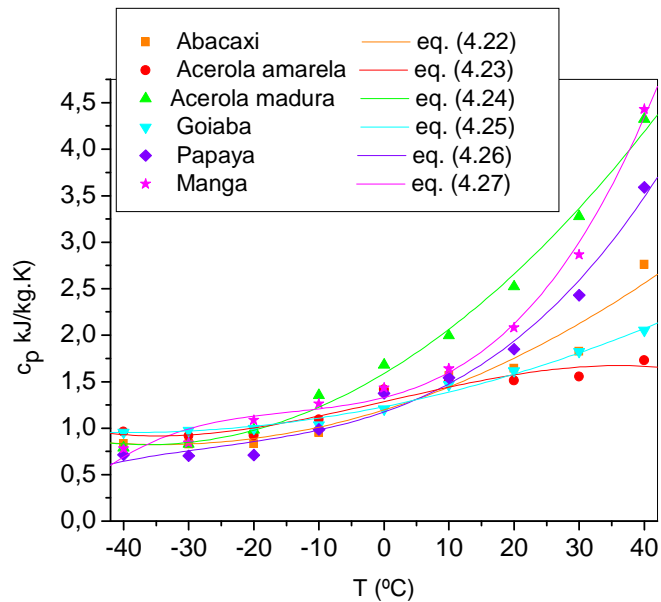


Figura 4.44: Calor específico em função da temperatura das frutas liofilizadas: ■ $X_{b,s.} = 0,106$; ● $X_{b,s.} = 0,218$; ▲ $X_{b,s.} = 0,240$; ▼ $X_{b,s.} = 0,095$; ◆ $X_{b,s.} = 0,088$ e ★ $X_{b,s.} = 0,064$.

A acerola apresentou a maior variação no calor específico. Isto era esperado, uma vez que ela apresentou um T_g muito baixo devido ao efeito plasticizante da água, como discutido anteriormente. A partir de -20°C a análise térmica, para a acerola, foi realizada num intervalo de temperatura acima do seu T_g , ocasionando a passagem do estado vítreo para o borrachoso com conseqüente aumento do calor específico (ROOS, 1995). Em contrapartida, a goiaba apresentou um comportamento distinto, apesar de T_g ser baixo, a variação no calor específico foi bem diferente quando comparado ao da acerola.

Como as outras frutas apresentam um T_g maior, a transição de estado ocorreu para temperaturas superiores a 0°C acompanhado pelo significativo aumento do calor específico. Conforme apresentado na discussão de temperatura de transição vítrea, o elevado valor de T_g destas frutas se deve ao teor de açúcar das mesmas e o fato de T_g destes açúcares serem elevados, como mostra a Tabela 2.12.

Os diferentes comportamentos do calor específico, entre as frutas “in natura” e liofilizadas, estão relacionados ao fato da água, nos alimentos, exibir propriedades distintas de quando ela está no estado livre e de quando ela está ligada a algum componente sólido (MOHSENIN, 1980).

A Tabela 4.29 mostra que o calor específico varia com a temperatura de forma quadrática para o abacaxi, a acerola e o papaya, e de acordo com um polinômio de terceiro grau para a goiaba e a manga. Estas formas funcionais foram selecionadas com base no coeficiente de correlação R^2 e são válidas para o domínio de temperatura entre -40 a 40°C .

Tabela 4.29: Equações do c_p em função da temperatura das frutas liofilizadas.

Frutas	Equações
Abacaxi	$c_p = 1,20 + 2,16 \times 10^{-2} T + 3,13 \times 10^{-4} T^2$ (4.22)
Acerola amarela	$c_p = 1,28 + 1,60 \times 10^{-2} T + 8,08 \times 10^{-6} T^2 - 4,26 \times 10^{-6} T^3$ (4.23)
Acerola madura	$c_p = 1,59 + 4,20 \times 10^{-2} T + 5,77 \times 10^{-4} T^2$ (4.24)
Goiaba	$c_p = 1,23 + 1,40 \times 10^{-2} T + 1,76 \times 10^{-4} T^2$ (4.25)
Mamão papaya	$c_p = 1,17 + 3,30 \times 10^{-2} T + 5,57 \times 10^{-4} T^2$ (4.26)
Manga	$c_p = 1,33 + 1,80 \times 10^{-2} T + 7,42 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,74 \cdot 10^{-5} T^3$ (4.27)

A Figura 4.45 apresenta o calor específico em função da temperatura da acerola liofilizada para dois estádios de maturação e congelamentos. Os diferentes comportamentos obtidos nos calores específicos podem ser explicados pelas diferenças nos teores de umidade, sólidos solúveis e açúcares solúveis ocasionados pela maturação da acerola, e suas transições vítreas. Assim como, pelas diferenças estruturais das amostras como consequência do tipo de congelamento empregado antes da liofilização.

A principal influência no valor do calor específico da acerola madura é seu maior teor de açúcares e sólidos solúveis (VENDRAMINI & TRUGO, 2000). Tais componentes, aliados à elevada umidade residual da amostra, facilitam a transição do estado vítreo para o borrachoso, com aumento da mobilidade molecular e do calor específico.

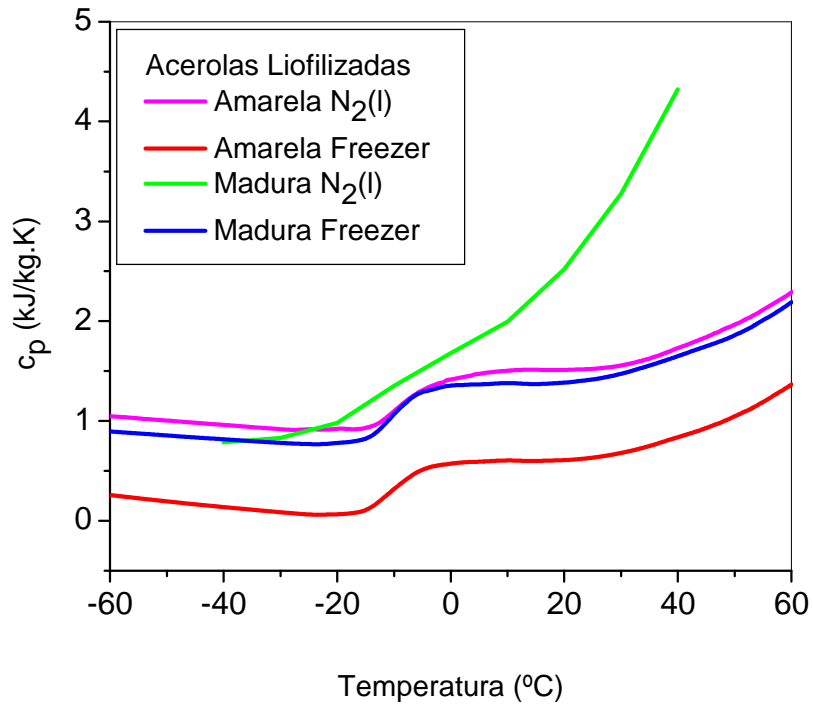


Figura 4.45: Calor específico em função da temperatura da acerola para diferentes estádios de maturação e congelamentos. Amarela: — N₂(l) (X_{b.s.}=0,218) e — Freezer (X_{b.s.}=0,185); Madura: — N₂(l) (X_{b.s.}=0,270) e — Freezer (X_{b.s.}=0,191).

Conforme discutido anteriormente, o rápido resfriamento dos alimentos também resulta na formação de materiais amorfos. É por esta razão, que as acerolas liofilizadas após o congelamento no N₂(l) apresentam maiores valores de c_p do que as amostras congeladas no freezer.

4.4.7.2. Difusividade Térmica

A Figura 4.46 apresenta o resultado típico da variação da temperatura em função do tempo, na parede e no centro da célula de medida, para o abacaxi, a acerola, a goiaba, a manga e o papaya “in natura”.

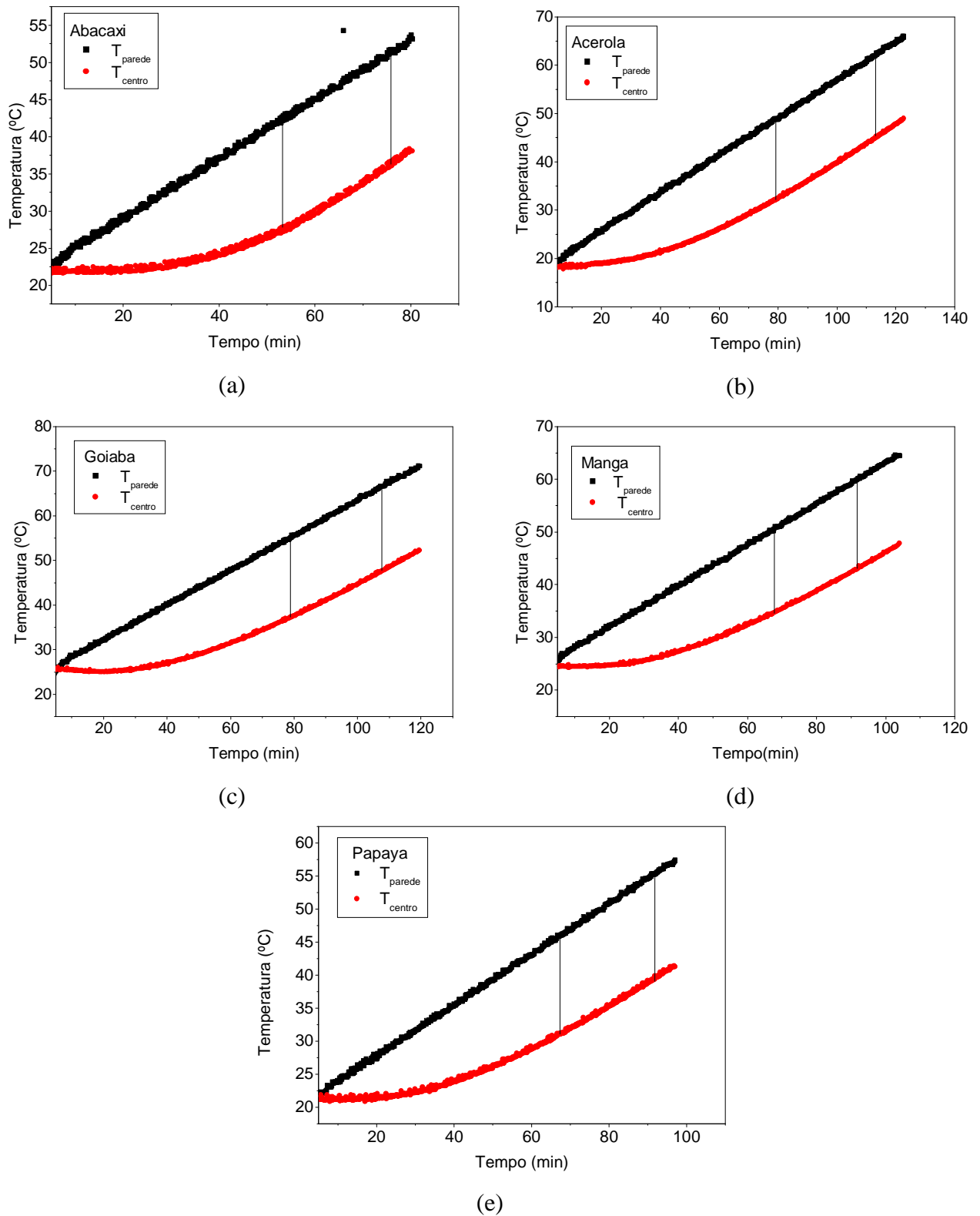


Figura 4.46: Temperaturas nas posições central e na parede em função do tempo para as frutas “in natura”: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.

A partir da Figura 4.46 é possível visualizar o período em que a variação na temperatura do centro da célula se torna igual a da parede, ou seja, $(T_R - T_{r=0})$ é constante. A partir desses dados e da Equação (3.23), a difusividade térmica das frutas foram calculadas e apresentadas na Tabela 4.30.

Tabela 4.30: Valores de difusividade térmica efetiva das frutas “in natura”.

Frutas	$(T_R - T_{r=0})^{\circ}\text{C}$	$\alpha \cdot 10^7 \text{ (m}^2/\text{s)}$	$X_{b,s}$
Abacaxi	16,4	$1,99 \pm 0,15$	5,25
Acerola	17,5	$1,85 \pm 0,04$	10,11
Goiaba	19,6	$1,66 \pm 0,05$	5,67
Manga	16,8	$1,92 \pm 0,10$	5,67
Papaya	16,1	$2,01 \pm 0,04$	4,26

Os valores médios da difusividade térmica determinados experimentalmente para as frutas “in natura” encontram-se dentro da faixa de valores para a maçã, $1,62 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (BHOWMILK E HAYAKAWA, 1979); tangerina, $1,46 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (RIVERO et al., 1979); papaya, $1,52 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (HAYES, 1984), cupuaçu, $1,27 \times 10^{-7}$ a $1,32 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (ARAÚJO et al., 2004) e figo roxo, $1,56 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (SARRIA & HONÓRIO, 2004).

Verifica-se que as frutas “in natura” apresentam elevada difusividade térmica. Tal resultado pode ser atribuído ao elevado teor de umidade das frutas, 91 a 80%, e ao elevado teor de carboidratos, principalmente, a sacarose, Tabela 2.9, uma vez que a água e os carboidratos, maiores constituintes das frutas, possuem elevada densidade e condutividade térmica, como pode ser verificado na Tabela 4.31.

BELIBAGLI et al., (2003) verificaram que a difusividade térmica de alimentos é fortemente dependente da temperatura quando estes apresentam elevado teor de água. No entanto, várias interações químicas e físicas, e transições de fase, envolvidas nos alimentos podem causar nestes sistemas comportamentos diferentes ao da água.

Tabela 4.31: Propriedades térmicas dos constituintes dos materiais biológicos.

Componentes	Propriedades (Gekas, 1992)		
	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg.°C)	k (W/m.K)
Água	1000	4,182	0,60
Carboidrato	1550	1,42	0,58
Proteína	1380	1,55	0,20
Gordura	930	1,67	0,18
Ar	1,24	1,00	0,025
Minerais	2400	0,84	-----

Na Tabela 4.33 são apresentados os valores de difusividade térmica para as frutas “in natura” obtidos a partir de equações empíricas da literatura, Eq. (2.39) a (2.43). Para tal objetivo, utilizou-se a difusividade térmica da água na temperatura de cada amostra durante os ensaios de α , Tabela 4.32. Para a utilização da Eq. (2.41) considerou-se a fração de sólidos igual à fração de carboidratos, Tabela 4.27.

Comparando os valores da difusividade térmica obtidos pelas equações de Riedel, Singh, e Choi & Okos com os dados experimentais, verifica-se que os resultados preditos pelas equações apresentam valores inferiores. No entanto, **ARAÚJO et al. (2004)**, verificaram que os valores preditos para o figo roxo

foram superiores aos experimentais, exceto para a difusividade térmica da polpa integral calculada pela equação de Choi & Okos. Do conjunto de resultados, observa-se que as equações empíricas representam a difusividade térmica das frutas estudadas, quando estes dados não podem ser obtidos experimentalmente.

Tabela 4.32: Difusividade térmica da água.

Frutas	Propriedades da Água (Holman, 1983)				$\alpha_w = k_w / \rho_w \cdot c_{pw}$
	T (°C)	ρ_w (kg/m ³)	C_{pw} (kJ/kg°C)	k_w (W/m°C)	$\alpha_w \times 10^7$ (m ² /s)
Abacaxi	35,20	993,88	4,174	0,72	1,74
Acerola	40,75	991,72	4,174	0,65	1,55
Goiaba	41,10	991,56	4,174	0,64	1,32
Manga	50,75	987,76	4,176	0,55	1,56
Papaya	42,90	990,79	4,174	0,62	1,50

Tabela 4.33: Valores preditos da difusividade térmica para as frutas “in natura”.

Frutas	$\alpha \cdot 10^7$ (m ² /s)					
	Riedel eq. (2.39)	DV (%)	Singh eq. (2.40)	DV (%)	Choi & Okos eq. (2.41)	DV (%)
Abacaxi	1,62	18,4	1,38	30,5	1,33	32,9
Acerola	1,49	19,3	1,43	22,8	1,42	23,3
Goiaba	1,24	25,6	1,37	17,6	1,27	23,3
Manga	1,44	25,2	1,40	27,0	1,33	31,0
Papaya	1,43	28,8	1,42	29,4	1,39	30,7

A Figura 4.47 apresenta o resultado da variação da temperatura em função do tempo, na parede e no centro da célula de medida, para as frutas liofilizadas. A partir dos dados apresentados nesta figura e da Equação (3.23), calculou-se as difusividades térmicas.

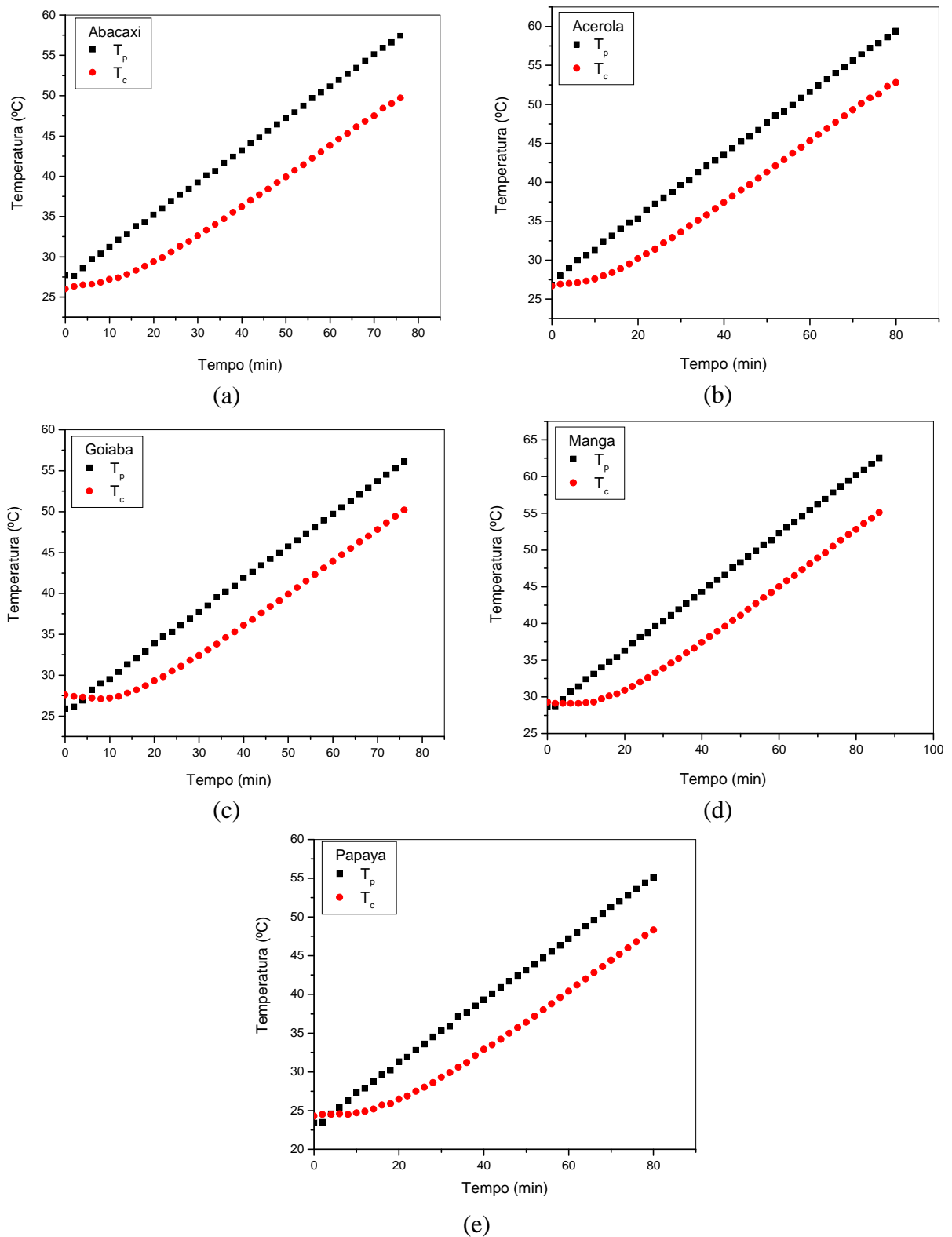


Figura 4.47: Temperaturas nas posições central e na parede em função do tempo para as frutas liofilizadas: (a) abacaxi, (b) acerola, (c) goiaba, (d) manga e (e) papaya.

A Tabela 4.34 apresenta os valores médios da difusividade térmica determinados experimentalmente para o abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya liofilizados.

Tabela 4.34: Difusividade térmica efetiva das frutas liofilizadas.

Frutas	$(T_R - T_{r=0})^{\circ}\text{C}$	$\alpha \times 10^7 \text{ (m}^2/\text{s)}$	$X_{b.s.}$
Abacaxi	7,21	$1,12 \pm 0,02$	0,07
Acerola	6,26	$1,29 \pm 0,04$	0,26
Goiaba	5,50	$1,44 \pm 0,03$	0,14
Manga	7,20	$1,11 \pm 0,03$	0,08
Papaya	6,70	$1,20 \pm 0,04$	0,06

Verifica-se que a difusividade térmica do abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya liofilizados, cuja porosidade é elevada, variando entre 0,84 e 0,91, está de acordo com os valores encontrados para, a maçã liofilizada $1,6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varepsilon=0,88$ e para o pêssigo liofilizado $2,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varepsilon=0,91$ (**HARPER, 1962**).

KOSTAROPOULOS & SARAVACOS (1997) verificaram que a difusividade térmica de alimentos é fortemente dependente da estrutura física do material. O café e a batata liofilizados apresentaram elevados valores de α , 1,57 e $1,39 \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, devido à elevada porosidade. Este comportamento atípico de α em baixas umidades é característico de alimentos porosos e granulares, devido à estrutura heterogênea destes materiais, contendo grandes volumes de ar. A difusividade térmica do ar é, aproximadamente, 150 vezes maior do que a difusividade da água líquida, uma vez que, a difusividade térmica do ar é

igual a $2,25 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e da água líquida $1,45 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ a 25°C na pressão atmosférica (KOSTAROPOULOS & SARAVACOS, 1997).

No entanto, observa-se também, a partir das Tabelas 4.30 e 4.34, que houve uma diminuição na difusividade térmica das frutas liofilizadas quando comparada a “in natura”, resultado este que era esperado. Apesar do ar apresentar maior difusividade térmica do que a água, ele apresenta menores valores de calor específico e condutividade térmica, Tabela 4.31, ocasionando a diminuição da difusividade térmica das frutas liofilizadas.

4.4.7.3. *Condutividade Térmica*

A Tabela 4.35 apresenta os valores de densidade aparente, calor específico e difusividade térmica das frutas “in natura”, determinados experimentalmente à 30°C . A partir destes dados foi possível determinar indiretamente a condutividade térmica das frutas.

Tabela 4.35: Propriedades das frutas “in natura”.

Frutas	$\rho_{ap} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$c_p \text{ (kJ/kg.K)}$	$\alpha_{ef} 10^7 \text{ (m}^2/\text{s)}$	$k_{ef} \text{ (W/m.K)}$
Abacaxi	960,9	1,426	1,99	0,27
Acerola	971,4	4,894	1,85	0,88
Goiaba	1064,1	2,613	1,66	0,46
Manga	983,7	1,204	1,92	0,23
Papaya	1028,4	4,146	2,01	0,86

O valor da condutividade térmica efetiva para a goiaba “in natura” encontra-se de acordo com os valores obtidos para maçã, $0,59 \text{ W/m.K}$ (LOZANO

et al., 1979); figo, 0,52 W/m.K (SARRIA & HONÓRIO, 2004); cupuaçu, 0,44 W/m.K (ARAÚJO et al., 2004); uva e morango, 0,45 e 0,68 W/m.K, respectivamente (SINGH & HELDMAN, 1993), enquanto os valores obtidos para o abacaxi e a manga são inferiores e para a acerola e o papaya são superiores.

Os diferentes valores de condutividade térmica efetiva para as frutas “in natura” podem estar relacionados com as diferentes estruturas internas das frutas e com os diferentes teores de sacarose, pois vegetais com elevados teores de sacarose apresentam baixa condutividade térmica, uma vez que o k da sacarose à 20°C é 0,29 W/m.K (NJIE et al., 1998), assim.

Das frutas estudadas, a manga apresenta o maior teor de sacarose, 9,9 g/100g (Tabela 2.9) e conseqüentemente, a menor condutividade térmica (Tabela 4.35). A goiaba e o papaya, por sua vez, apresentam os menores teores de sacarose, 1,0 e 1,8 g/100g, de acordo com a Tabela 2.9, respectivamente, e conseqüentemente, elevadas condutividades térmicas, como mostra a Tabela 4.35. A acerola também apresentou elevado valor de condutividade térmica, provavelmente, ela também apresenta baixo teor de sacarose, no entanto, tal informação não foi encontrada na literatura, mas a partir da Tabela 2.10, verifica-se que a acerola possui o menor teor de açúcares totais quando comparada com as outras frutas.

Os valores de densidade aparente, calor específico e difusividade térmica, das frutas liofilizadas, determinados experimentalmente a 30°C, encontram-se na Tabela 4.36. A partir destes dados calculou-se indiretamente a condutividade térmica das frutas desidratadas.

Tabela 4.36: Propriedades das frutas liofilizadas.

Frutas	ρ_{ap} (kg/m ³)	c_p (kJ/kg.K)	$\alpha_{ef} 10^7$ (m ² /s)	k_{ef} (W/m.K)
Abacaxi	195,5	1,827	1,12	0,04
Acerola	83,93	3,276	1,29	0,04
Goiaba	130,5	1,814	1,44	0,03
Manga	149,5	2,865	1,11	0,05
Papaya	139,6	2,431	1,20	0,04

Através da Tabela 4.36 pode-se observar uma diminuição nos valores da densidade, difusividade e condutividade térmica das frutas liofilizadas quando comparada com os das frutas “in natura”. Conforme discutido anteriormente, após a liofilização ocorreu uma redução da umidade e o aumento do volume de ar (elevada porosidade) no produto, ocasionando a diminuição da difusividade e da condutividade térmica efetiva.

LOZANO et al. (1979) determinaram o k igual a 0,33 W/mK para a maçã (0,5 g/g sólido seco). **SARAVACOS & PILSWORTH (1965)** verificaram que as condutividades térmicas de géis de amido, pectina e gelatina foram afetadas pelo tipo e tamanho dos poros dos produtos secos. Eles também observaram que a estrutura fibrosa do material afeta significativamente sua condutividade térmica. De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.36, a goiaba apresentou a menor condutividade térmica, provavelmente este resultado esteja relacionado com seu elevado teor de fibras insolúveis, (Tabela 2.11), quando comparado às outras frutas.

Para complementar o estudo de condutividade térmica efetiva das frutas liofilizadas, utilizou-se o modelo proposto por Krischer (Eq. 2.46 a 2.48). A Tabela 4.37 apresenta os valores de f_k (fator de distribuição) obtidos, para o abacaxi, acerola, goiaba, manga e papaya liofilizados.

Tabela 4.37: Valores do fator de distribuição de Krischer.

Frutas	f_k
Abacaxi	0,581
Acerola	1,000
Goiaba	0,770
Manga	0,078
Papaya	0,424

O fator de distribuição para a acerola, a goiaba e o abacaxi liofilizados indica que estas frutas se aproximam do modelo em série. Já a manga e o papaya liofilizados seguem o modelo em paralelo para a condutividade térmica efetiva.

Os diferentes comportamentos obtidos para as frutas liofilizadas podem ser explicados, mais uma vez, pelos valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) das frutas desidratadas.

A acerola, a goiaba e o abacaxi liofilizados apresentaram os menores valores de T_g , -32,05; -17,89 e 19,65, respectivamente, (Tabela 4.16). Conforme discutido anteriormente, estes materiais, em ambientes com temperaturas superiores aos seus T_g , existem como um sólido semi-líquido borrachoso. Assim ocorre a passagem do açúcar do estado cristalino para o amorfo.

Após a transição vítrea os açúcares aumentam sua capacidade de adsorver água diminuindo a quantidade de água livre no produto. Conseqüentemente, estas frutas liofilizadas são constituídas, além dos sólidos, por ar e uma solução de açúcar, cujas condutividades térmicas são baixas. A Figura 4.48 ilustra a constituição físico-química da acerola, goiaba e abacaxi liofilizados.

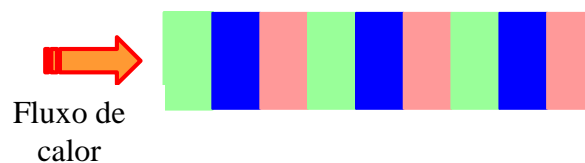


Figura 4.48: Esquema da constituição físico-química da acerola, goiaba e abacaxi liofilizados para a condutividade térmica efetiva, modelo em série: ■ solução de açúcares; ■ volume de ar e ■ sólidos (minerais, fibras, etc).

Aliado a isto, há o fato da condutividade térmica efetiva destas frutas se aproximar do modelo em série, no qual os componentes de baixa condutividade térmica são as etapas limitantes na condução de calor, dificultando ainda mais a transferência de calor no produto seco.

Observa-se ainda da Tabela 4.37 que a manga e o papaya liofilizados seguem o modelo em paralelo para a suas condutividades térmicas efetivas. Tal fato também pode ser explicado pelos seus T_g , cujos valores são iguais a 46,19 e 36,81°C, respectivamente (Tabela 4.16). Como a temperatura de transição vítrea da manga e do papaya liofilizados são elevadas, provavelmente, não ocorreu à transição do açúcar do estado vítreo para o borrachoso, e conseqüentemente, estas frutas liofilizadas são constituídas por sólido (dentre eles o açúcar), água e ar.

Como a água apresenta elevada condutividade térmica e o sistema (sólido, água e ar) segue o modelo em paralelo, isto justifica o maior valor de k para a manga, Tabela 4.37. A Figura 4.49 ilustra a constituição físico-química da manga e do papaya liofilizados.

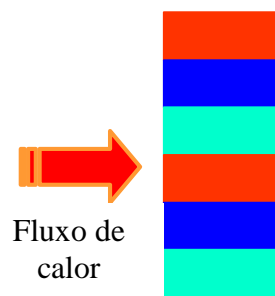


Figura 4.49: Esquema da constituição físico-química da manga e do papaya liofilizados para a condutividade térmica efetiva, modelo em paralelo: ■ sólidos (açúcares, minerais, fibras, etc); ■ volume de ar e ■ água residual.

Na Figura 4.50 são apresentados os valores de condutividade térmica efetiva em função da porosidade das frutas liofilizadas e aqueles determinados pelo modelo de Krischer (paralelo e série). Conforme discutido acima, observa-se que para a acerola, a goiaba e o abacaxi, as condutividades térmicas seguem o modelo em série, enquanto a manga se aproxima do modelo em paralelo. O papaya, embora o f_k tenha dado um valor em que sua condutividade térmica se aproxime do modelo em paralelo, através da Figura 4.50 (e) verifica-se que seu k se mostra entre o modelo em série e paralelo.

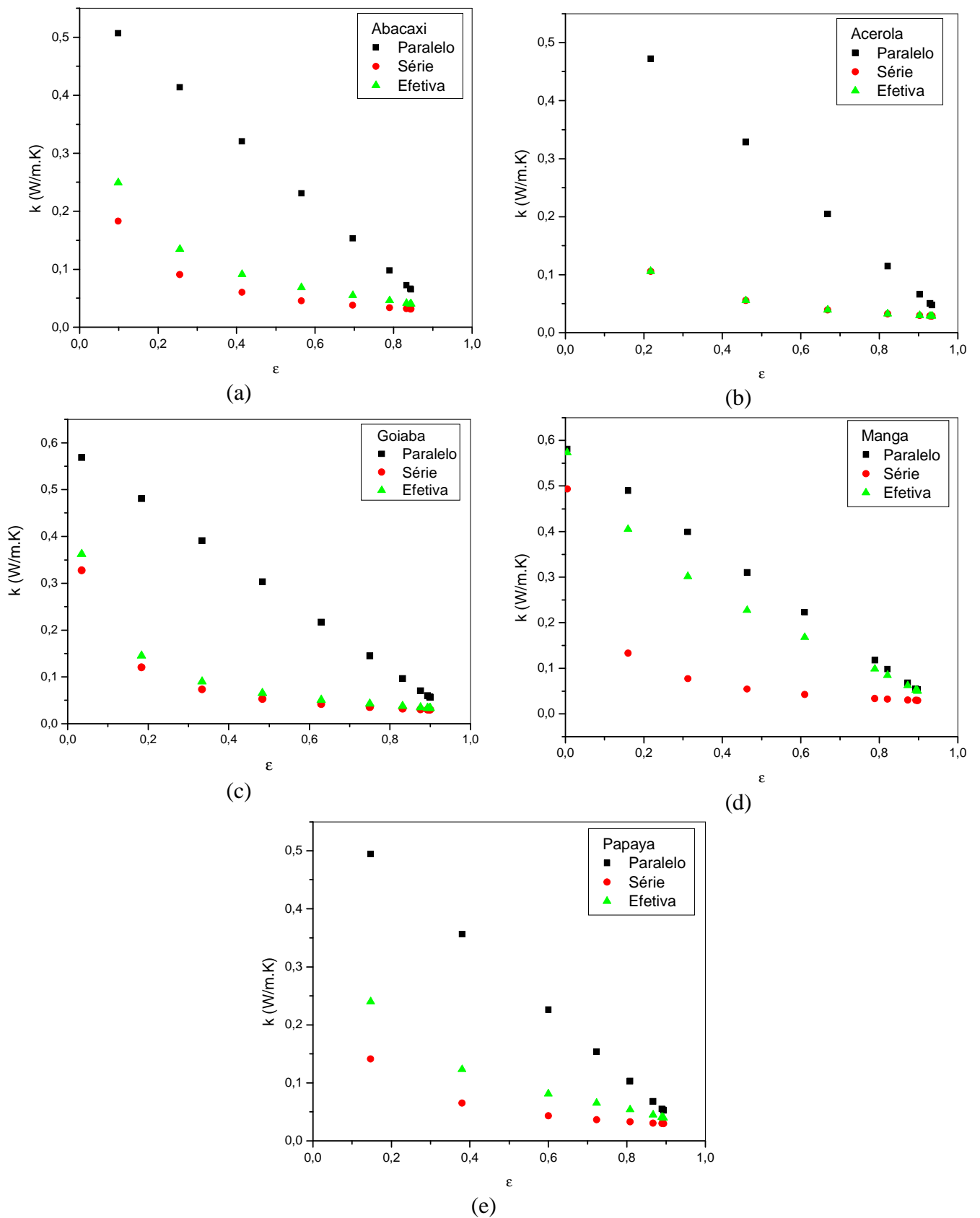


Figura 4.50: Condutividade térmica em função da porosidade: (a) abacaxi; (b) acerola; (c) goiaba; (d) manga e (e) papaya.

Diante destes resultados, verifica-se que o fator de distribuição (f_k), para as frutas liofilizadas, pode ser considerado dependente da estrutura físico-química e da temperatura de transição vítrea do produto. Na ausência de dados experimentais sobre condutividade térmica, recomenda-se utilizar a estrutura em série para materiais com baixas temperaturas de transição vítrea e a estrutura em paralelo para materiais com elevados T_g .

4.5. ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A LIOFILIZAÇÃO E A SECAGEM CONVECTIVA

Para considerar a liofilização como o melhor processo de secagem para as frutas tropicais, um estudo comparativo entre a liofilização e a secagem convectiva do abacaxi e do papaya foi realizado, envolvendo a determinação e a análise de parâmetros de qualidade como encolhimento, teor de vitamina C e capacidade de rehidratação.

A Tabela 4.38 apresenta o encolhimento final do abacaxi e do papaya após a liofilização e a secagem convectiva. Para as duas frutas estudadas o encolhimento após a liofilização foi mínimo, enquanto na secagem convectiva ocorreu uma significativa redução de volume das amostras. Estes resultados estão de acordo com os valores de encolhimento encontrados na literatura para frutas liofilizadas e secas com ar quente (RATTI, 2001).

Tabela 4.38: Encolhimento do abacaxi e do mamão papaya depois da liofilização e da secagem convectiva ($T=45^{\circ}\text{C}$, $v=0,6$ m/s, $UR=42\%$).

Frutas	Encolhimento (%)	
	Liofilização	Secagem Convectiva
Abacaxi	$5,5 \pm 0,5$	$87,5 \pm 0,5$
Papaya	$5,5 \pm 0,5$	$87,5 \pm 0,5$

O significativo encolhimento do abacaxi e do papaya durante a secagem convectiva é explicado pelo fato da temperatura do processo ser maior que o T_g dos materiais. Assim, durante o processo de secagem convectivo o material encontrava-se, geralmente, no estado borrachoso, cuja elevada mobilidade da matriz facilita sua deformação, e mudanças como pegajosidade, colapso e cristalização. **RATTI (2001)** verificou durante a secagem com ar quente ($T=50^{\circ}\text{C}$) que a temperatura do morango foi maior que a sua T_g , ocasionando o colapso e a baixa qualidade do produto.

Na secagem convectiva a redução do volume é usualmente acompanhada pela formação de “rugas” (wrinkles), deformações e até mesmo alterações na coloração, indicando o colapso do produto (**RATTI, 2001**). Nas Figuras 4.51 e 4.52 é possível visualizar o significativo encolhimento do abacaxi e do papaya com a formação de “rugas” e a sua deformação, principalmente nas bordas do produto. Visualmente também foi possível verificar a mudança na coloração do produto final, ocasionada por reações de escurecimento.

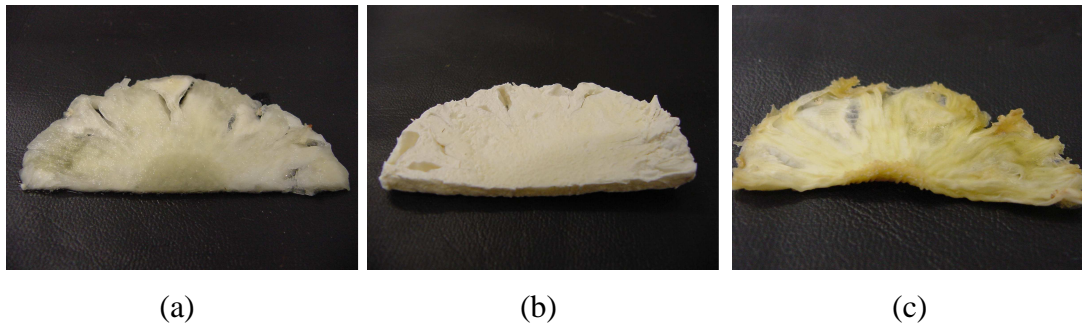


Figura 4.51: Fotografia do abacaxi (a) “in natura”, (b) liofilizado e (c) seco com ar quente.

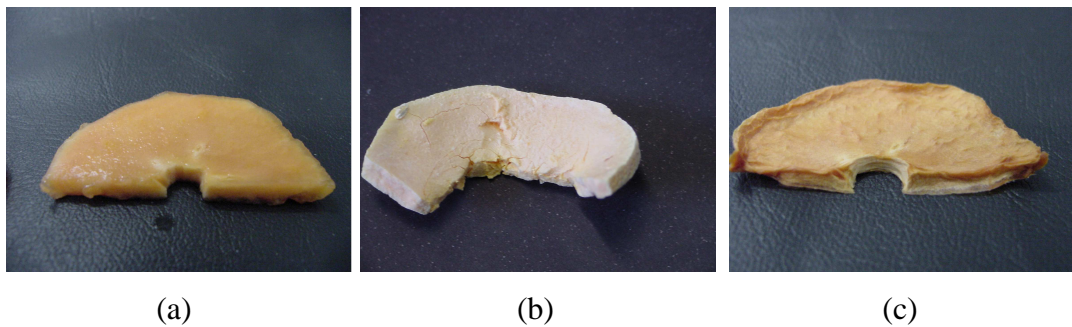


Figura 4.52: Fotografia do mamão papaya (a) “in natura”, (b) liofilizado e (c) seco com ar quente.

O mínimo encolhimento do abacaxi e do papaya liofilizados é atribuído às baixas temperaturas utilizadas no congelamento e no processo. O congelamento criogênico utilizado garantiu que a temperatura inicial do produto fosse menor que a temperatura de transição vítrea da matriz maximamente concentrada (T'_g) favorecendo a formação de um sistema vítreo. Além disto, a elevada taxa de congelamento diminuiu o espaço para as paredes celulares encolherem (KHALLOUFI & RATTI 2003) e os pequenos cristais de gelos resultaram numa estrutura microporosa, o qual foi evidenciado pela elevada porosidade do abacaxi e do papaya liofilizados, 0,84 e 0,89, respectivamente, Figura 4.28.

Verificou-se também que processo de secagem foi muito mais rápido para a liofilização. Enquanto na liofilização os tempos necessários para secar o papaya, de 85 para 2,3% b.u., e secar o abacaxi de 84 para 2,8% b.u., foram de 12 e 15h, respectivamente, para que as amostras secas com ar quente ($T=45^{\circ}\text{C}$) atingissem uma umidade final de 4,3% para o papaya e 5,5% para o abacaxi, 4 dias foram requeridos.

Tais resultados são atribuídos às condições operacionais ($T = 45^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6$ m/s, $\text{UR} = 42\%$) utilizadas na secagem convectiva, com o objetivo de minimizar a degradação do ácido ascórbico, a formação de 'hardening' e o colapso do material. A baixa taxa de secagem induziu a formação de uma matriz densa. Esta estrutura pode ser resultado da formação de mínimos gradientes de umidade no interior do material durante baixas temperaturas de secagem, o que minimiza o grau de desenvolvimento das tensões internas desenvolvidas (**McMINN & MAGEE, 1997a**). O aumento da mobilidade molecular acima da T_g também pode afetar a difusão.

Em adição, tem-se o significativo encolhimento do abacaxi e do papaya durante o processo, como apresentado na Tabela 4.38. A redução do volume influenciou a taxa de secagem devido às mudanças na área superficial de secagem, e ao colapso estrutural resultando em produtos com baixa porosidade, conforme discutido anteriormente. Por outro lado, durante a liofilização a sublimação do gelo criou vazios dentro da estrutura do material resultando em elevada porosidade do produto, facilitando a transferência de massa do interior do material para a câmara de secagem.

As Figuras 4.53 e 4.54 apresentam os resultados das análises do teor de ácido ascórbico para o abacaxi e o papaya, respectivamente, “in natura”, após a liofilização e após a secagem convectiva. Verifica-se que o teor de vitamina C nas frutas liofilizadas foi maior que nas desidratadas convencionalmente. O abacaxi e o papaya após a liofilização tiveram perdas de 27 e 7%, respectivamente, enquanto, após a secagem convectiva essas perdas foram de 49,3 e 31,0%. **SHADLE et al. (1983)** também verificaram maiores perdas do teor de ácido ascórbico em cenouras durante a secagem convectiva (81,3%) quando comparadas com a liofilização (60,8%). Tais resultados encontram-se também de acordo com outros relatados na literatura (**YANG & ATALLAH, 1985; LIN et al., 1998**).

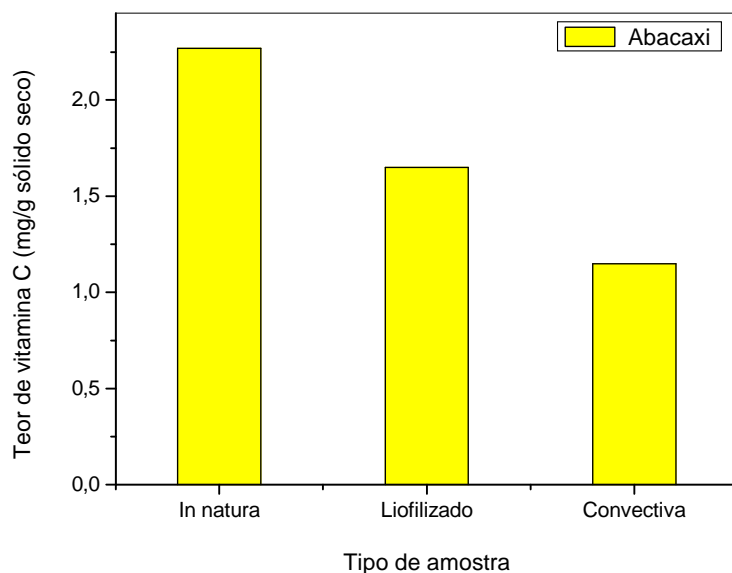


Figura 4.53: Teor de vitamina C do abacaxi “in natura” ($X_{b.s.} = 0,84$), liofilizado ($X_{b.s.} = 0,028$) e seco convencionalmente ($X_{b.s.} = 0,055$).

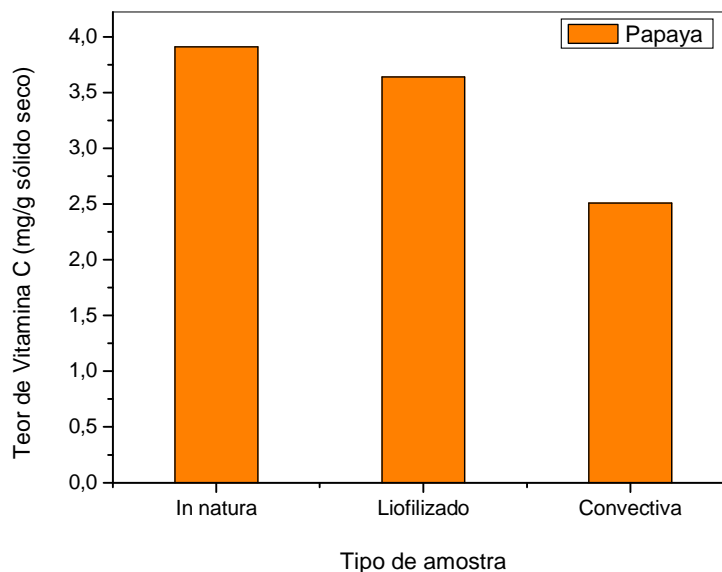


Figura 4.54: Teor de vitamina C do papaya “in natura” ($X_{b.s.} = 0,85$), liofilizado ($X_{b.s.} = 0,023$) e seco convencionalmente ($X_{b.s.} = 0,043$).

As significativas perdas de vitamina C para o abacaxi e o papaya após a secagem convectiva podem ser atribuídas às elevadas temperaturas empregadas neste método, quando comparadas com a temperatura de sublimação durante o processo de liofilização. Além disso, pelo fato da temperatura do processo ser maior que o T_g dos materiais, o estado borrachoso destes pode ter levado a um aumento das taxas das reações degradativas como reações enzimáticas, escurecimento não-enzimático e oxidação (ROOS, 1993).

O colapso e conseqüente pegajosidade das amostras secas com ar quente podem também ter contribuído para a perda de vitamina C no produto. De acordo com PAPADAKIS & BAHU (1992), o superaquecimento dos produtos termosensíveis, causado pela pegajosidade, resulta em degradação, levando a características sensoriais indesejáveis.

A Tabela 4.39 apresenta a perda de vitamina C para o papaya em diferentes tempos de secagem.

Tabela 4.39: Perda de vitamina C e teor de umidade para o mamão papaya em diferentes tempos de secagem convectiva.

Condições	Perda (%)	X_{b.u.} (%)
45°C, 17h	27,5	29,5
45°C, 4 dias	31,0	4,3

Verifica-se a partir da Tabela 4.39, como esperado, que o papaya apresentou maior perda de vitamina quando exposto a um maior tempo de secagem. No entanto, a diferença entre as perdas de vitamina C nos diferentes tempos de secagem não foi significativa, o que pode ser explicado pelo fato da taxa de degradação da vitamina C ser maior em umidades intermediárias (**LEE & LABUZA, 1975**), ou seja, a maior taxa de degradação pode estar ocorrendo em intervalos de tempo próximos a 17 h e depois deste intervalo de tempo ocorre, principalmente, a redução de umidade.

A Figura 4.55 ilustra os comportamentos de rehidratação do abacaxi e do papaya secos via liofilização e secagem convectiva.

A elevada capacidade de rehidratação das frutas liofilizadas foi discutida no item 4.4.5.

A baixa capacidade de rehidratação do papaya submetido à secagem convectiva e o elevado tempo necessário para que o abacaxi seco com ar quente atingisse o equilíbrio são indicativos das injúrias causadas aos materiais pelo

processo, como o encolhimento e o colapso estrutural que resultam numa redução de porosidade do produto e, conseqüentemente, em baixas taxa e capacidade de restauração da umidade perdida durante a secagem.

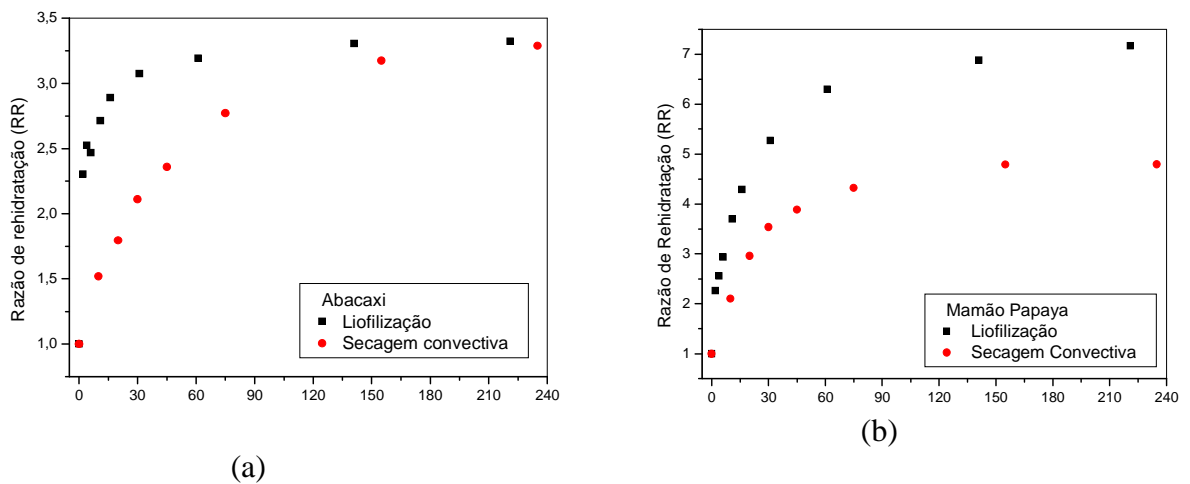


Figure 4.55: Influência da liofilização e da secagem convectiva na capacidade de rehidratação: (a) abacaxi e (b) papaya.

PENGLINGTON & WARD (1965), JAYARAMAN et al. (1990)

postularam que a base físico-química para as deformações estruturais foi a perda da seletividade da membrana citoplasmática semi-permeável, e a resultante perda da pressão de turgor na célula. Entretanto, outros fatores como a cristalinidade do amido, a desnaturação proteica e a ligação hidrogenada das macromoléculas (McMINN & MAGEE, 1997b), podem limitar a rehidratação do produto.

A liofilização tem sido considerada como um processo caro para a produção de produtos desidratados. Diante dos resultados apresentados neste trabalho verifica-se que as frutas liofilizadas se caracterizaram como um produto de alta qualidade, apresentando estruturas altamente porosas e elevadas capacidades de rehidratação, com suas características nutricionais preservadas, o que deve ser levado em consideração frente ao alto custo do processo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos e diante dos resultados obtidos neste trabalho sobre a liofilização de polpas de frutas tropicais, tem-se para as condições estudadas, as conclusões descritas a seguir.

✓ Cinética de Congelamento

As elevadas taxas de congelamento criogênico (12,9 °C/min para $z = 0$ mm e 90,2 °C/min para $z = 15$ mm), produziram poros pequenos, o que é considerado uma característica boa para os materiais liofilizados.

✓ Liofilização

A sublimação foi realizada a -40°C para o papaya; -38°C para a manga; -35°C para o abacaxi e a acerola e -30°C para a goiaba. A secagem secundária ocorreu, aproximadamente, a 20°C.

✓ Cinética de Secagem

Devido ao alto teor de umidade inicial e à baixa temperatura inicial dos materiais, o comportamento cinético da liofilização de frutas tropicais caracterizou-se pela presença dos períodos de aquecimento, de taxa constante e de taxa decrescente.

A partir da discriminação das principais equações de cinética de secagem, constatou-se que a melhor equação para representar os dados de cinética para o processo de liofilização do abacaxi, acerola, goiaba, mamão papaya e manga foi a equação proposta por Page, sendo a mais indicada para estimar a taxa de secagem utilizada na modelagem dos fenômenos de transferência da liofilização.

A partir do estudo da cinética de secagem da acerola e do papaya liofilizados após diferentes métodos de congelamento, foi possível verificar que as frutas congeladas no freezer e no $N_2(v)$ apresentaram taxas de secagem maiores que as frutas congeladas no $N_2(l)$.

✓ Caracterização Nutricional

Nas frutas liofilizadas observou-se um produto final com alto valor nutritivo em termos de vitamina C, embora tenha ocorrido uma perda de 27; 37; 3 e 7% para o abacaxi, a goiaba, a manga e o mamão papaya, respectivamente. Para a acerola verificou-se que o teor de vitamina C varia com o grau de maturação, e que quanto mais madura estiver a acerola menor o teor de vitamina C. Após a liofilização verificou-se maior perda de vitamina, 69%, para a acerola verde.

Verificou-se que o tipo de congelamento influenciou o teor final de vitamina C no mamão papaya liofilizado. O congelamento no $N_2(l)$ apresentou apenas 5% de perda enquanto no $N_2(v)$ e no freezer a perda de vitamina foi de 12,5%.

Após a liofilização a goiaba e o papaya apresentaram uma perda de 12 e 27% de carotenóides totais com base em licopeno, podendo ser empregados como alimentos funcionais em novos produtos.

✓ Propriedades Estruturais

A densidade aparente e a porosidade das frutas liofilizadas apresentaram uma variação linear com a umidade em base seca. No final do processo as frutas liofilizadas apresentaram baixa densidade aparente, variando entre $83,9 \text{ kg/m}^3$ e $195,5 \text{ kg/m}^3$, e elevada porosidade, variando entre 0,84 e 0,93.

✓ Temperatura de Transição Vítreá

As temperaturas de transição vítreá da acerola ($-32,1^\circ\text{C}$) e da goiaba ($-17,9^\circ\text{C}$) foram menores que do abacaxi ($19,7^\circ\text{C}$), manga ($46,2^\circ\text{C}$) e papaya ($36,8^\circ\text{C}$), devido ao efeito plasticizante da água, dos elevados teores de fibras insolúvel e pectina total e dos elevados teores de açúcares.

Verificou-se que o fenômeno de transição vítreá influenciou a capacidade de rehidratação, o encolhimento e a condutividade térmica das frutas liofilizadas.

O abacaxi e o papaya apresentaram 6% de encolhimento e a acerola 17%, após o processo de liofilização. Através de observações visuais foi possível detectar a ausência de colapso das frutas liofilizadas.

✓ Atividade de Água e Umidade de Equilíbrio

Na acerola liofilizada, para os diferentes tipos de congelamento, a atividade de água determinada foi baixa. As isotermas de sorção de umidade da acerola apresentaram comportamento do tipo III, típico de materiais com alto teor de açúcar. Com base nos critérios estatísticos adotados, as equações de Ferro-Fontan e de GAB, dentre as equações avaliadas, mostraram-se as mais adequadas para representar os dados de sorção de umidade, para os três tipos de

congelamento. Devido ao significado físico de seus parâmetros, a equação de GAB forneceu informações sobre o mecanismo de sorção e interações do material liofilizado com moléculas de água.

✓ Rehidratação

A reconstituição das frutas liofilizadas ficou entre 58 e 64% da umidade das frutas “in natura”. O abacaxi, a manga e o mamão papaya apresentaram as maiores taxas de rehidratação, enquanto a acerola e a goiaba apresentaram as maiores razões de rehidratação.

A equação de Weibull foi a que melhor descreveu a cinética de rehidratação. Além disso, a análise de seus parâmetros permitiu uma maior compreensão do comportamento de rehidratação das frutas liofilizadas, investigadas neste trabalho.

A partir dos resultados dos índices de rehidratação verificou-se que o mamão papaya apresentou a maior capacidade de absorver água e a menor capacidade de reter sólido solúveis, enquanto a acerola apresentou menor capacidade de absorver e a maior para reter sólidos solúveis. A análise do índice que leva em conta os fluxos de ganho de água e de lixiviação de solutos, responsáveis pelo ganho de massa, indicou que a acerola e a goiaba tiveram, efetivamente, a maior capacidade de rehidratar dentre as frutas liofilizadas.

✓ Cor

A goiaba e o papaya liofilizados apresentaram elevada luminosidade (L^*), uma diminuição na coloração vermelha (a^*) devido à perda de carotenóides totais

(licopeno), uma diminuição na intensidade das cores (croma) e uma diminuição no parâmetro cromático b^* , provavelmente, devido a perda de α -criptoxantina. A goiaba liofilizada também apresentou uma variação na tonalidade (hue).

✓ Propriedades Térmicas

O calor específico das frutas “in natura” durante a mudança de fase foi fortemente dependente da temperatura, e em temperaturas superiores e inferiores a este intervalo, o calor específico apresentou um pequeno aumento com o aumento da temperatura. Para as frutas liofilizadas notou-se um aumento significativo no calor específico em temperaturas próximas ou superiores a T_g de cada fruta.

A difusividade térmica das frutas “in natura” apresentou valores elevados, próximos ao da água. O α das frutas liofilizadas é menor que o das frutas “in natura”, mas é considerado elevado devido à elevada porosidade do produto.

A condutividade térmica das frutas “in natura” está relacionada com o teor de umidade e de sacarose. Os valores obtidos para as frutas liofilizadas foram muito menores quando comparados aos das frutas “in natura”, devido à redução no teor de umidade. A acerola, a goiaba e o abacaxi apresentaram uma natureza em série para a obtenção teórica da condutividade térmica. Enquanto, a manga e o papaya seguem o modelo em paralelo. A temperatura de transição vítrea foi a responsável pelos diferentes comportamentos.

✓ Estudo Comparativo da Liofilização e da Secagem Convectiva

As frutas liofilizadas apresentaram atributos de qualidade superiores àqueles das frutas secas por convecção forçada de ar aquecido. O processo de

liofilização forneceu produtos altamente porosos, com mínimo encolhimento e alta capacidade de rehidratação. Ao mesmo tempo, maior foi a retenção de aroma, coloração e nutrientes, como a vitamina C.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o processo de liofilização mostrou-se promissor para a redução do teor de umidade das frutas tropicais, contribuindo para a preservação de suas qualidades físicas e nutricionais. Além disso, o conhecimento das propriedades físicas e térmicas das frutas liofilizadas e da cinética de secagem, obtido neste trabalho, contribuirá para o posterior desenvolvimento do modelo matemático da liofilização, com base nas leis de transferência de calor e massa.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros sobre a liofilização de frutas, tem-se:

✓ o estudo da influência da desidratação osmótica na liofilização da acerola, utilizando diferentes agentes osmóticos, tais como sacarose, cloreto de sódio, glicerol, xarope de milho e maltodextrina;

✓ o estudo comparativo da retenção de vitamina C de acerolas liofilizadas, sem e com pré-tratamento;

✓ a determinação do teor de vitamina C, carotenóides, clorofila e/ou antocianinas das frutas liofilizadas utilizando a cromatografia líquida de alta performance (HPLC);

✓ o estudo da cor das frutas em diferentes estádios de maturação, e a correlação da cor do produto liofilizado com o teor de carotenóides e antocianinas;

✓ o estudo do encolhimento celular das frutas liofilizadas;

✓ o estudo envolvendo a determinação do calor específico, condutividade térmica e difusividade térmica em função do teor de umidade das frutas liofilizadas, e a determinação do calor específico da casca, semente e polpa para verificar suas influências no valor total do c_p , e

✓ o estudo do temperatura de transição vítrea em diferentes atividades de água para determinar o digrama de estado da fruta liofilizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** Especificações de cores de acordo com o sistema de notação Munsell – NBR 12694, Rio de Janeiro, 1992.
- ACHANTA, S., AND OKOS, M. R.** “Quality changes during drying of food polymers”, In: Drying Technology in Agriculture and Food Sciences, ed. A S. Mujumdar, Enfield (NH), USA, Science Publishers, Inc., pp. 133-147, 2000.
- ADAMS, G. D. J.** “Freeze drying of biological materials”, Drying Technology, 9(4), pp. 891-925, 1991.
- AGNELLI, M. E. e MASCHERONI, R. H.** “Quality evaluation of foodstuffs frozen in a cryomechanical freezer”, Journal of Food Engineering, 52, pp. 257-263, 2002.
- AGUILERA, J. M.; CUADROS, T. R.; DEL VALLE, J. M.** “Differential scanning calorimetry of low-moisture apple products”, Carbohydrate Polymers, 37, pp. 79-86, 1998.
- AKPINAR, E., MIDILLI, A. & BICER, Y.** “Single layer drying behaviour of potato slices in a convective cyclone dryer and mathematical modelling”, Energy Conversion Management, 44, pp. 1689-1705, 2003.
- ALVES, D. G.** “Obtenção de acerola (*Malpighia puniceifolia* L.) em passa utilizando processos combinados de desidratação osmótica e secagem”; Tese de Doutorado, FEA/UNICAMP, 164p., 2003.
- AMAMI, S., FERSI, A., KHEZAMI, L., VOROBIEV, E., & KECHAOU, N.** “Centrifugal osmotic dehydration and rehydration of carrot tissue pré-treated by pulsed electric field. LWT-Food Science Technology, 40, pp. 1156-1166, 2007.
- AOAC.** Official methods of analysis, Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, pp. 16–17, 1995.
- APPELQVIST, I. A. M.; COOKE, D.; GIDLEY, M. J.; LANES, S.J.** “Thermal properties of polysaccharides at low moisture, 1-an endothermic melting process and water-carbohydrate interactions”, Carbohydrates Polymers, 20, pp. 291-299, 1993.

- ARAÚJO, J. L.; QUEIROZ, A. J. M. e FIGUEIRÊDO, R. M. F.** “Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu com diferentes teores de sólidos”, *Ciênc. Agrotec.*, 28(1), Lavras-MG, pp. 126-134, 2004.
- ARAÚJO, P. G. L.; FIGUEIREDO, R. W.; ALVES, R. E. et al.** “Qualidade de frutos de aceroleira colhidos em diferentes épocas do ano”, In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19, 2004, Recife, **Anais ... Recife: SBCTA, 2004, CD-ROM.**
- ARIAS, R.; LEE, T. C.; LOGENDRA, L.; JANES, H.** “Correlation of lycopene measured by HPLC with the L^* , a^* , b^* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content”, *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 48, pp. 1697-1702, 2000.
- ASSIS, J. S.; SILVA, D. J. e MORAES, P. L. D.** “Equilíbrio nutricional e distúrbios fisiológicos em manga Tommy Atkins”, *Rev. Bras. Frutic.*, 26(2), Jaboticabal-SP, pp. 326-329, 2004.
- ASTN** Associação das Indústrias Processadoras de Frutos Tropicais; APEX (Programa Setorial Integrado de Promoção de Exportações de Sucos Tropicais). Brasília, 2001. Disponível em: <<http://webm5.uol.com.br/cgi-bin/webmail.exe/messages>>. Acesso em: dez. 2003.
- AVANSI JÚNIOR, W.** “Modificação e cristalização do sistema vítreo $BaO-B_2O_3-RO_2$ ($R=Ti,Si$) utilizando a radiação de um laser de CO_2 ”, Dissertação de Mestrado, IFSC/USP, 112 p., 2006.
- BAI, Y.; RAHMAN, M. S.; PERERA, C. O.; SMITH, B.; MELTON, L. D.** “State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves”, *Food Research International*, 34, pp. 89-95, 2001.
- BARBANTI, D.; MASTROCOLA, D. e LERICI, C. R.** “Early indicators of chemical changes in foods due to enzymic or non enzymic browning reactions. III. Color changes in heat-treated model systems”, *Food Science & Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 23(6), pp. 494-498, 1990.
- BARONI, A. F.** “Propriedades mecânicas, termodinâmicas e de estado de tomate submetido à desidratação osmótica e secagem, Tese de Doutorado, FEA/UNICAMP, 226p., 2004.
- BELIBAGLI, K. B.; SPEERS, R. A. e PAULSON, A. T.** “Thermophysical properties of silver hake and mackerel surimi at cooking temperatures. *Journal of Food Engineering*, 60, pp. 439-448, 2003.

- BENASSI, M. T., e ANTUNES, A. J.** “A comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractants solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables”, *Arq. Biol. Tecnol.*, 31(4), pp. 507-513, 1988.
- BHANDARI, B. R., DATTA, N., HOWEST, T.** “Problems associated with spray drying of sugar-rich foods”, *Drying Technology*, 15(2), pp. 671-684, 1997.
- BHOWMILK, S. R., HAYAKAWA, K. I.** “A new method for determining the apparent thermal diffusivity of thermally conductive food”. *Journal of Food Science*, 44, pp. 469-474, 1979.
- BIANCHI, S. I. P., VALDUGA, E. E FINZER, J. R. D.** “Secagem de cogumelo por liofilização”. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 14, 2002, Natal. Anais da Associação Brasileira de Engenharia Química, CD-ROM, 2002.
- BONELLI, P.; SCHEBOR, C.; CUKIERMAN, A. L.; BUERA, M. P. & CHIRIFE, J.** “Residual moisture as related to collapse of freeze-dried sugar matrices”, *Journal of Food Science*, 62(4), pp. 693-695, 1997.
- BOSS, E. A., COSTA, N. A., MACIEL FILHO, R., E TOLEDO, E. C. V.** “Modelo matemático para design computacional do processo de freeze-drying”. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 14, 2002, Natal. Anais. Natal: UFRN, Associação Brasileira de Engenharia Química, CD-ROM, 2002.
- BRANDÃO, M. C. C.; MAIA, G. A.; LIMA, D. P.; PARENTE, E. J. S.; CAMPELLO, C. C.; NASSU, R. T.; FEITOSA, T.; SOUSA, P. H. M.** “Análise físico química, microbiológica e sensorial de frutos de manga submetidos à desidratação osmótico solar”, *Revista Brasileira de Fruticultura*, 25(1), Jaboticabal, Dez.2003.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F.W., e HALL, C. W.** “Drying Cereal Grains”, The Avi Publishing Company, Inc., Westport, 1974.
- BYLER, R. K.; ANDERSON, C. R.; BROOK, R. C.** “Statistical methods in thin layer parboiled rice drying models”, *Transactions of the ASAE*, 30, pp. 533-538, 1987.
- CARDOSO, R.L.; FERREIRA, V.L.; MONTGOMERY, M.W.; YOTSUYANAGI, K.** “Efeito do tempo, luz e temperatura na cor da geléia de jambo vermelho (*Eugenia malaccensis* L.)”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 17(1), pp.28-31, 1997.
- CARLOS, L. A., RESENDE, J. V., CAL-VIDAL, J.** “Redução da higroscopicidade de pós liofilizados pela indução da cristalização em soluções-modelo de

- açúcares constituintes de frutas”, Brazilian Journal of Food Technology, 8(2), pp. 163-173, 2005.
- CARVALHO, R.A.** “Análise econômica da produção de acerola no município de Tomé-Açú”, Pará-Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 21p., (Documento, 49), 2000.
- CARVALHO, W.; FONSECA, M. E. N.; SILVA, H. R.; BOITEUX, L.; GIORDANO, L. B.** “Estimativa indireta de teores de licopeno em frutos de genótipos de tomateiro via análise colorimétrica”, Horticultura Brasileira, 232(3), pp. 819-825, 2005.
- CAVALCANTE, M. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.** “Carotenoid composition of the tropical fruits *Eugenia uniflora* and *malpighia glabra*”, In G. Charalambous (Ed.), Food science and human nutrition, Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., pp. 643-650, 1992.
- CELIKER, H. & KISAKUREK, B.** “Progress in freeze drying”, Drying’84, Edit. A. S. Mujundar e M. A. Roques, V.1, pp. 95-98, 1984.
- CHANG, C.; LIN, H.; CHANG, C.; LIU, Y.** “Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air dried tomatoes”, Journal of Food Engineering, 77, pp. 478-485, 2006.
- CHEN, Y. L., PAN, B. S.** “Freezing tilapia by airblast and liquidnitrogen - freezing point and freezing rate”, International Journal of Food Science and Technology, 30, pp. 167-173, 1995.
- CHEN, G. & DOUGLAS, W. J. M.** “Quantification of through drying rate data”, In: Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS’98), Halkidiki, Greece, August 19-22, vol.A, pp. 142-149, 1998.
- CHEN, C.** “Moisture sorption isotherms of pea seeds”, Journal of Food Engineering, 58, pp. 45-51, 2003.
- CHEN, J. P.; TAI, C. Y.; CHEN, B. H.** “Effects of different drying treatments on the stability of carotenoids in Taiwanese mango (*Mangifera indica* L.)”, Food Chemistry, 100, pp. 1005-1010, 2007.
- CHENG, J.; YANG, Z. R.; E CHEN, H. Q.** “Analytical solutions for the moving interface problem in freeze-drying with or without back heating”, Drying Technology, 20(3), pp. 553-567, 2002.
- CHOI, Y.; OKOS, M. R.** “Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods”. In M. Maguer e P. Jelen (ed.) Food Engineering and

Process Applications, vol. 1, Transport Phenomena, Elsevier Applied Science, London, 1986.

- CHUY, L. E. & LABUZA, T. P.** “Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition”, *Journal of Food Science*, 59(1), pp. 43-46, 1994.
- COCOZZA, F.** “Maturação e conservação de manga *Tommy Atkins* submetida a aplicação pós colheita de –metilciclopropeno”, *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, 2003. 198p, 2003.
- COHEN, J. S. & YANG, T. C. S.** “Progress in food dehydration”, *Trends in Food Science & Technology*, 6, pp. 20-25, 1995.
- COLLARES, F. P.; KIECKBUSCH, T. G. & FINZER, J. R. D.** “Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates”, *J. Food Eng.*, 61, pp. 261-267, 2004.
- COUCHMAN, P. R.; KARASZ, F. E.** “A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures”, *Macromolecules*, 11, pp. 117-119, 1978.
- COULTATE, T. P.** “Manual de química y bioquímica de los alimentos”. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1998.
- DA-WEN SUN.** “Comparison and selection of EMC/ERH isotherm equations for rice”, *Journal of Stored Products Research*, 35, pp. 249-264, 1999.
- DE GOIS, V. A, CAL-VIDAL, J.** “Water sorption and desorption potential of freeze dried papaya in powder and granular forms”, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 5 (1), pp. 39-46, 1985.
- DELGADO, A. E.** “Determinación del comportamiento térmico y las características de los alimentos en la conservación por congelación”, *Master Thesis*, UNL, Santa Fe, Argentina, 1997.
- DELGADO, A. E. & RUBIOLO, A. C.** “Microstructural changes in strawberry after freezing and thawing processes”, *Lebensm-Wiss. U.-Technol.*, 38(2), pp. 135-142, 2005.
- DE ROSSO, V. V, MERCADANTE, A. Z.** “Carotenoid composition of two Brazilian genotypes of acerola (*Malpighia punicifolia* L.) from two harvests”, *Food Research International*, 38, pp. 1073-1077, 2005.

- DEL VALLE, J. M., CUADROS, T. R. M., AGUILERA, J. M.** “Glass transition and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces”, *Food Research International*, 31(3), pp. 191-204, 1998.
- DICKERSON Jr., R. W.** “Na apparatus for the measurement of thermal diffusivity of foods”, *Food Technology*, pp. 198-204, 1965.
- DICKERSON Jr., R. W.** “Thermal properties of foods in the freezing preservation of foods”, 4th, ed. V. 2. D. K. Tressler, W. B. Van Arsdel and M. J. Copley, Eds. AVI Publ. Co., Westport, Connecticut, pp. 26-51, 1969.
- DONSI, G.; FERRARI, G. & NIGRO, R.** “The effect of process conditions on the physical structure of dehydrated foods an experimental analysis”, *Food and Bioprocess Processing*, 74(C2), pp. 73-80, 1996.
- DOYMAZ, I.** “Convective air drying characteristics of thin layer carrots”, *Journal of Food Engineering*, 61(3), pp. 359-364, 2004.
- DOWNTON, G. E.; FLORES-LUNA, J. L. & KING, C. J.** “Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders”. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21(4), pp. 447-451, 1982.
- DUTTA, S. K., NEMA, V. K., BHARDWAJ, R. K.** “Physical properties of gram”, *J. Agric. Eng. Res.*, 39, pp. 259-268, 1988.
- DUZZIONI, A. G.** “Liofilização de tomates visando o teor de carotenóides totais”, *Dissertação de Mestrado, PPG-EQ/UFSCar*, 96p., 2005.
- EISENBERG, A.** “The glassy state and the glass transition”. In *Physical Properties of Polymers*, J. E. Mark et al., eds., American Chemical Soc., Washington, pp. 55-95, 1984.
- FAO.** “Freezing and refrigerates storage in fisheries”, *Fisheries Technical Paper*, 340, (ISSN 0429-9345), 1985.
- FAO. Dados agrícolas de FAOSTAT – produção – cultivos primários – manga.** Disponível na World Wide Web: [www: http://apps.fao.org](http://apps.fao.org). Consultado em 10 de janeiro de 2005
- FAO.** Tropical fruits commodity notes: Highlights include 2002 production data for mangoes, pineapple, avocado and papaya and a review of preliminary 2002 trade data, 2003.

- FAULKS, R. M.; SOUTHON, S.** “Challenges to understanding and measuring carotenoid bioavailability”, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740, pp. 95-100, 2005.
- FEMENIA, A., BESTARD, M. J., SANJUAN, N., & MULET, A.** “Effect of rehydration temperature on the cell wall components of broccoli (*Brassica oleracea* L. Var. *italica*) plant tissues”, *Journal of Food Engineering*, 46, pp. 157-163, 2000.
- FENNEMA, O.** “Water activity at subfreezing temperatures”. In: *Water activity: Influences on food quality*. Academic Press, New York, pp. 713-732, 1981.
- FENNEMA, O.** In: *Química de los alimentos*. Zaragoza, ed. Acribia, Spain, 1993.
- FENNEMA, O. R.** In: *Food Chemistry*, Third Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1065p., 1996.
- FERRO-FONTAN, C., CHIRIFE, J. SANCHO, E. & IGLESIAS, H. A.** “Analysis of a model for water sorption phenomena in foods”, *Journal of Food Science*, 47, pp. 1590-1594, 1982.
- FITTING, K. O. & MILLER, C.D.** “Variation in the ascorbic acid content of individual fruits of the acerola”, *Hawaii Farm Science*, 7(2), 7p., 1958.
- FONTAINE, J. & RATTI, C.** “Lumped-parameter approach for prediction of drying kinetics in foods”, *Journal of Food Process Engineering*, 22(4), pp. 287-305, 1999.
- FRANCO, G.** “Tabela de composição dos alimentos”; ed. Atheneu, Rio de Janeiro - RJ, 307p., 1992.
- GARCÍA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; MELIS, R. & MULET, A.** “Morchella esculenta (morel) rehydration process modeling”, *Journal of Food Engineering*, 72, pp. 346-353, 2006.
- GENIN, N., RENE, F., CORRIEU, G.** “A method for on-line determination of residual water content and sublimation end-point during freeze drying”, *Chemical Engineering and Processing*, 35, pp.255-263, 1996.
- GEORGE, J. P. & DATTA, A. K.** “Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices”, 52, pp. 89-93, 2002.
- GHIAUS, A. G., MARGARIS, D. P. & PAPANIKAS, D. G.** “Mathematical modelling of the convective drying of fruits and vegetables”, *Journal of Food Science*, 62(6), pp. 1154-1157, 1997.

- GIRALDO, G.; VÁZQUEZ, R.; MARTÍN-ESPARZA, M. E. & CHIRALT, A.** “Rehydration kinetics and soluble solids lixiviation of candied mango fruit as affected by sucrose concentration”, *Journal of Food Engineering*, 77, pp. 825-834, 2006.
- GLASSER, W. G.; SAMARANAYAKE, G.; DUMAY, M.; DAVE, V.** “Novel cellulose derivatives III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid”, *Journal Polymer Science*, B33, pp. 2045-2054, 1995.
- GOFF, H. D.** “Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods”, *Food Research International*, 25, pp.317-325, 1992.
- GORGATTI NETTO, A.; ARDITO, E.F.G.; GARCIA, E.E.C.; BLEINROTH, E.W., FREIRE, F.C.O.; MENEZES, J.B.; BORDIN, M.R.; BRAGA SOBRINHO, R.; ALVES, R.E.** *Acerola para exportação: procedimentos de colheita e pós-colheita*. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. 30p. (Série Publicações Técnicas FRUPEX, 21).
- GROUT, B. W. W.; MORRUS, G. J. & McLELLAN, M. R.** “The freezing of fruit and vegetables”. In: W. B. Bald (Eds.), *Food freezing: today and tomorrow*. London: Springer, pp. 113-122, 1991.
- HALSEY, G.** “Physical adsorption on non-uniform surfaces”, *Journal of Chemistry Physics*, 16, pp. 931-937, 1948.
- HARPER, J. C.** “Transport properties of gases in porous media at reduced pressures with reference to freeze-drying”. *A. I. Ch. E. Journal*, 8, p. 298, 1962.
- HAWLADER, M. N. A., UDDIN, M. S., HO, J. C. & TENG, ABW.** “Drying characteristics of tomatoes”, *Journal of Food Engineering*, 14, pp. 259-268, 1991.
- HAYES, C. F.** Thermal Diffusivity of Papaya Fruit (*Carica papaya* L., Var. Solo). *Journal of Food Science*, 49 (4) , pp.1219–1219, 1984.
- HEREDIA, A., JIMENEZ, A., FERNANDEZ-BOLAÑOS, J.** “composition of plant cell walls, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 200, pp. 24-31, 1995.
- HILLS, B. P. & REMIGEREAU, B.** “NMR studies of change in subcellular water compartmentation in parenchyma apple tissue during drying and freezing”, *International Journal of Food Science and Technology*, 32, pp. 51-61, 1997.
- HOLMAN, J.P.** “Transferência de calor”, São Paulo, McGraw Hill do Brasil, 639p. 1983.

- HORNERO-MÉNDEZ, D., MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.** “Bioaccessibility of carotenes from carrots: Effect of cooking and addition of oil”, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8, pp. 407-412, 2007.
- HSU, M.H., MANNAPPERUMA, J.D., SINGH, R.P.** “Physical and thermal properties of pistachios”, *J. Agric. Eng. Res.*, 49 (4), pp. 311-321, 1991.
- HUBINGER, M., MENEGALLI, F. C., AGUERRE, R. J., SUAREZ, C.** “Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple”, *Journal of Food Science*, 57 (6), pp. 1405-1407, 1992.
- IGLESIAS, H. A., & CHIRIFE, J.** “A model for describing the water sorption behaviour of foods”, *Journal of Food Science*, 41, pp. 984-992, 1976.
- IGUAZ, A., SAN MARTÍN, M. B., MATÉ, J. I., FERNANDEZ, T. & VÍRSEDA, P.** “Modelling effective moisture diffusivity of rouge rice (*Lido cultivar*) at low drying temperatures”, *Journal of Food Engineering*, 59, pp. 253-258, 2003.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ.** “Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz”, vol.1, São Paulo – SP, 1976.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE:** Tabela de Composição de Alimentos, 5º ed., ISBN 85-240-0728-1 do ENDEF, 137 p., 1999.
- JASON, A. C.** “Fundamental aspects of the dehydration of foodstuffs”, *Society of Chemical Industry, London*, 103p., 1958.
- JAYARAMAN, K. S., DAS GUPTA, D. K. & BABU RAO, N.** “Effect of pretreatment with salt and sucrose on the quality and stability of dehydrated cauliflower”, *International Journal of Food Science and technology*, 25, pp. 47-60, 1990.
- JAYARAMAN, K. S., & DAS GUPTA, D. K.** “Drying of fruits and vegetables”, In *Handbook of Industrial Drying*, ed. A S. Mujumdar, New York, Marcel Dekker pp. 643-689, 1995.
- JOHARI, G. P.; HALLBRUCKER, A. & MAYER, E.** “The glass-liquid transition of hyperquenched water”, *Nature*, 330, pp. 552-553, 1987.
- KAMINSKI, W. & AND KUDRA, T.** Equilibrium Moisture Relations for Foods and Biomaterials. In: *Drying Technology in Agriculture and Food Sciences*, ed. A S. Mujumdar, Enfield (NH), USA, Science Publishers, Inc., pp. 1-34, 2000.

- KANNAN, D. & BANDYOPADHYAY, S.** “Drying characteristics of a tropical marine fish slab”, *Journal of Food Science and Technology*, 32(1), pp. 13-16, 1995.
- KARATHANOS, V.; ANGLEA, S. A.; KAREL, M.** “Collapse of structure during drying of celery”, *Drying Technology*, 11, pp. 1005-1023, 1993.
- KARATHANOS, V. T., KANELLOPOULOS, N. K. & BELESSIOTIS, V. G.** “Development of porous structure during air drying of agricultural plant products”, *Journal of Food Engineering*, 29, pp. 167-183, 1996.
- KARATHANOS, V. T. & BELESSIOTIS, V. G.** “Application of a thin-layer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits”, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74(4), pp. 355-361, 1999.
- KAREL, M. & NICKERSON, J. T. R.** “Effects of relative humidity, air and vacuum on browning of dehydrated orange juice”. *Food Technology*, 1964.
- KAZARIAN, E. A.; HALL, C. W.** “Thermal properties of grains”, *Transactions of the ASAE*, 8(1), pp. 33-48, 1965.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.** “Drying and rehydration kinetics of green and red peppers”, *Journal of Food Science*, 67(1), pp. 168-175, 2002.
- KEEY, R. B. & SUZUKI, M.** “On the characteristic drying curve”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 17, pp. 1455-1464, 1974.
- KHALLOUFI, S. & RATTI, C.** “Quality deterioration of freeze-dried foods as explained by their glass transition temperature and internal structure”, *Journal of Food Science*, Vol. 68(3), pp. 892-903, 2003.
- KITIC, D., FAVETTO, G. J., CHIRIFE, J. & RESNIK, S. L.** “Measurements of water activity in the intermediate range with the Novasina Thermoconstanter humidity meter”, *Lebensm.-Wiss. u.-Tech.* 19, pp. 297, 1986.
- KOSTAROPOULOS, A. E., & SARAVACOS, G. D.** “Thermal diffusivity of granular and porous foods at low moisture content”, *Journal of Food Engineering*, 33, pp. 101-109, 1997.
- KROKIDA, M. K., KARATHANOS, V. T. & MAROULIS, Z. B.** “Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products”, *Journal of Food Engineering*, 35, pp. 369-380, 1998.
- KROKIDA, M. K. & MARINOS-KOURIS, D.** “Rehydration kinetics of dehydrated products”, *Journal of Food Engineering*, 57, pp. 1-7, 2003.

- KROKIDA, M. K. & MAROULIS, Z. B.** “Quality changes during of food materials”, In *Drying Technology in Agriculture and Food Sciences*, ed. A S. Mujumdar, Enfield (NH), USA, Science Publishers, Inc., pp. 61-106, 2000.
- KROKIDA, M. K. & MAROULIS, Z. B.** “Effect of drying method on shrinkage and porosity”, *Drying Technology*, 15 (10), pp. 2441-2458, 1997.
- KROKIDA, M. K., MAROULIS, Z. B. & RAHMAN, M. S.** “A structural generic model to predict the effective thermal conductivity of granular materials”. *Drying Technology*, 19(9), pp. 2277-2290, 2001.
- KROKIDA, M. K.; ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.** “Shrinkage and porosity during drying modelling the effect of vacuum”, *International Journal of Food Science and Technology*, 32, pp. 445-458, 1997.
- KUPRIANOFF, J.** “Fundamental and practical aspects of the freezing of foodstuffs”, In: REY, L. *Aspects Théoriques et Industriels de la Lyophilization*. Paris, Hermann, pp. 497-517, 1964.
- LABUZA, T., ROE, K., PAYNE, C., PANDA, F., LABUZA, T. J., LABUZA, P. S., KRUSCH, L.** “Storage stability of dry food systems: influence of state changes during and storage”, In: 14th International Drying Symposium, IDS’2004, pp. 48-68, 2004.
- LAHSASNI, S., KOUHILA, M., MAHROUZ, M. & JAOUHARI, J. T.** “Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*)”, *Journal of Food Engineering*, 61, pp. 173-179, 2004.
- LAVELLI, V. HIPPELI, S. DORNISCH, K. PERI, C. ELSTER, E. F.** “Properties of tomato powders as additive elements for fortification of food and stabilization”, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49(4), pp. 2037-2042, 2001.
- LEE, K. T.; FARID, M. & NGUANG, S. K.** “The mathematical modelling of the rehydration characteristics of fruits”, *Journal of Food Engineering*, 72, pp. 16-23, 2006.
- LEE, S. K. & KADER, A. A.** “Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops”, *Postharvest Biology and Technology*, 20, pp. 207-220, 2000.
- LEE, S. H. & LABUZA, T. P.** “Destruction of ascorbic acid as a function of water activity”, *Journal of Food Science*, 40, pp. 370-373, 1975.

- LEME, JR., FONSECA, H., NOGUEIRA, J. N.** “Variação do teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em cereja-das-antilhas (*Malpighia puniceifolia* L.) liofilizada”, *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*, 23(2), pp. 207-215, 1973.
- LEVINE, H. & SLADE, L.** “A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hidrolisis products (SHPs)”, *Carbohydr. Polym.*, 6, pp. 213-244, 1986.
- LEVINE, H. & SLADE, L.** “Principles of cryostabilization technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems-a review”, *Cryo-Lett.*, 9, pp. 21-63, 1988.
- LEWICKI, P. P.** “Some remarks on rehydration of dried foods”, *Journal of Food Engineering*, 36, pp. 81-87, 1998.
- LEWICKI, P. P.** “Water as the determinant of food engineering properties. A review”, *Journal of Food Engineering*, 61, pp. 483-495, 2004.
- LEWIS, W. K.** “The Rate of Drying of Solids Materials”, In: *The Symposium on Drying*, *The Journal of I. & E. Ch.* 13(5), pp. 427-432, 1921.
- LIAPIS, A. I.; PIKAL, M. J. & BRUTINI, R.** “Research and development needs and opportunities in freeze drying”, *Drying Technology*, 14(6), pp. 1265-1300, 1996.
- LIMA, A. W. O. & CAL-VIDAL, J.** “Hygroscopic behaviour of freeze dried bananas”, *Journal of Food Technology*, 18, pp. 687-696, 1983.
- LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; GUERRA, N. B.** “Correlação entre o teor de antocianinas e caracterização cromática de polpas de diferentes genótipos de aceroleira”, *Brazilian Journal of Food Technology*, 10(1), pp. 51-55, 2007.
- LIMA, V. L. A. G., MUSSER, R. S.; LEMOS, M. A.** “Análise conjunta das características físico-químicas de acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) do banco ativo de germoplasma em Pernambuco. In: Congresso Brasileiro de Fruticultura, Belém, 17, CD-Rom, 2002.
- LIM, L. T., TANG, J., HE, J.** “Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries”, *Journal of Food Science* 60 (4), pp. 810-814, 1995.
- LIN, T. M., DURANCE, T. D. & SCAMAN, C. H.** “Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices”, *Food Research International* 31(2), pp. 111-117, 1998.
- LLADSER, M. & PIÑAGA, F.** *Rev. Agroquim. Tecnol. Alim.*, 15, 547, 1975.

- LOMBRAÑA, J. I. E IZKARA, J.** “Experimental estimation of effective transports coefficients in freeze drying for simulation and optimization purposes”, *Drying Technology*, 14(3), pp. 743-763, 1996.
- LOPEZ, A.; PIQUE, M. T.; CLOP, M.; TASIAS, J.; ROMERO, A.; BOATELLA, J. & GARCIA, J.** “The hygroscopic behaviour of the hazelnut”, *Journal of Food Engineering*, 25, pp. 197-208, 1995.
- LOZANO, J. E., URBICAIN, M. J. & ROTSTEIN, E.** “Thermal conductivity of apples as a function of moisture content”, *Journal of Food Science*, Vol. 44 (1), pp. 198-199, 1979.
- LOZANO, J. E., ROTSTEIN, E. & URBICIAN, M. J.** “Total porosity and open pore porosity in the drying of fruits”, *Journal of Food Science* 45, pp. 1403-1407, 1980.
- LOZANO, J. E., ROTSTEIN, E. & URBICIAN, M. J.** “Shrinkage, porosity and bulk density of food stuffs at changing moisture contents”, *Journal of Food Science* 48, pp. 1497-1502, 1983.
- LUCAS, P.** “Influência do congelamento no processo de liofilização do sangue bovino”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-EQ/UFSCar, São Carlos – SP, 114p, 1998.
- MACHADO, M. F.; OLIVEIRA, F. A. R. & CUNHA, L. M.** “Effect of milk fat and total solids concentration on the kinetics of moisture uptake by ready-to-eat breakfast cereal”, *International Journal of Food Science and technology*, 34(1), pp. 47-57, 1999.
- MAIA, GERALDO ARRAES, SOUSA, P. H. M., SANTOS, G. M., SILVA, D. S., FERNANDES, A. G.E PRADO, G. M.** “Effect of the processing on some components of acerola juice”. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 27(1),pp. 130-134, jan.-mar, 2007
- MARABI, A.; LIVINGS, S. JACOBSON, M. & SAGUY, I. S.** “Normalized Weibull distribution for modeling rehydration of food particulates”, *European Food Research Technology*, 217, pp. 311-318, 2003.
- MAROULIS, Z. B., KROKIDA, M. K. & RAHMAN, M. S.** “A structural generic model to predict the effective thermal conductivity of fruits and vegetables during drying”, *Journal of Food Engineering*, 52, pp. 47-52, 2002.
- MAROUSIS, S. N., KARATHANOS, V. T. & SARAVACOS, G. D.** “Effect of physical structure of starch materials on water diffusivity”, *Journal of Food Processing and Preservation* 15, pp.183-195, 1991.

- MARQUES, L. G., SILVEIRA, A. M., FREIRE, J. T.** “Freeze-drying characteristics of tropical fruits”, *Drying Technology*, Vol. 24(1-7), pp. 457-463, 2006.
- MARSCHNER, H.** “Mineral nutrition of higher plants.” London: Academic, 674p., 1995.
- MASTROCOLA, D.; BARBANTI, D.; ROSA, M. D. & PITTIA, P.** “Dalla physicochemical characteristics of dehydrated apple cubes reconstituted in sugar solutions”, *Journal of Food Science*, 63(3), pp. 495-498, 1998.
- MASTROCOLA, D.; ROSA, M. D. & MASSINI, R.** “Freeze-dried strawberries rehydrated in sugar solutions: mass transfers and characteristics of final products”, *Food Research International*, 30(5), pp. 359-364, 1997.
- MAZZA, G.** “Moisture sorption isotherms of potato slices”. *Journal of Food Technology* 17, pp.47-55, 1982.
- McBEAN, D. M., JOSLYN, M. A., & NURY, F. S.** “Dehydrated fruit”, In *Food Science and Technology-A Series of Monographs*, ed. A C. Hulme, Vol. 2, New York and London, Academic Press, pp. 623-652, 1971.
- McCARTHY, M. J., & REID, D. S.** “Nuclear magnetic resonance freezing sensor”, Patent: US5602477, 1997.
- McMINN, W. A. M. & MAGEE, T. R. A.** “Physical characteristics of dehydrated potatoes – Part I”, *Journal of Food Engineering*, 33, pp.37-48, 1997a.
- McMINN, W. A. M. & MAGEE, T. R. A.** “Physical characteristics of dehydrated potatoes – Part II”, *Journal of Food Engineering*, 33(1-2), pp. 49-55, 1997b.
- McMINN, W. A. M., & MAGEE, T. R. A.** “Thermodynamic properties of moisture sorption of potato”, *Journal of Food Engineering*, 60(2), pp. 157-165, 2003.
- MEDA, L. & RATTI, C.** “Rehydration of freeze-dried strawberries at varying temperatures”, *Journal of Food Process Engineering*, 28, pp. 233-246, 2005.
- MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J.** “Application of tristimulus colorimetry to estimate the carotenoids content in ultrafrozen orange juices”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(25), pp. 7266-7270, 2003.
- MENDEZ, M. H. M.; DERIVI, S. C. N.; RODRIGUES, M. C. R. & FERNANDES, M. L.** “Tabela de Composição de Alimentos – Amiláceos, Cereais e derivados, Frutas, Hortaliças, Leguminosas, Nozes e Oleaginosas”, 2º

Reimpressão, EdUFF (Editora da Universidade Federal Fluminense), Niterói-RJ, 2004.

MENGEL, K. & KIRKBY, E. A. “Princípios de nutrición vegetal”. Basel, Switzerland, International Potash Institute, 692p., 2000.

MENKOV, N. D. “Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures”, *Journal of Food Engineering*, 45, pp. 189-194, 2000.

MOHSEIN, N. N. “Thermal properties foods and agricultural materials”, London, UK: Gordon and Breach, 1980.

MOIA, M. A S. “Influência do congelamento no processo de liofilização”, Trabalho de graduação, DEQ/UFSCar, São Carlos- SP, 24p., 1994.

MONTES, C.; VICARIO, I. M.; RAYMUNDO, M.; FEET, R.; HEREDIA, F. J. “Application of tristimulus colorimetry to optimize the extraction of anthocyanins from jaboticaba (*Myrcia jaboticaba* Berg)”, *Food Research International*, 38(8-9), pp. 983-988, 2005.

MOURA, C. F. H.; ALVES, R. E.; PAIVA, J. R. et al. “Avaliação de clones de aceroleira (*Malpighia emarginata* D. C.) na região da Chapada do Apodi-CE”, In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 17, 2002, Belém, *Anais ...* Belém: SBF, 2002, CD-ROM.

MUIR, W. E., & VIRAVANICHA, S. (1972). “Specific heat of wheat”, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 17(4), pp. 338-342, 1972.

MUJUMDAR, A. S. “Handbook of industrial drying”, New York, Marcel Dekker, Inc., Vol. 1, 1995.

NAGGY, S. & ATTAWAY, J. A. “Citrus nutrition and quality”, ACS Symposium Series, 143, Washington: American Chemical Society, 450p., 1980.

NATALE, W.; PRADO, R. M. & MÔRO, F. V. “Alterações anatômicas induzidas pelo cálcio na parede celular de frutos de goiabeira”, *Pesq. Agropec. Bras.*, 40(12), Brasília, pp. 1239-1242, 2005.

NICOLETI, J. F., SILVEIRA JÚNIOR, V., ROMERO, J. T. & TELIS, V. R. N. “Ascorbic acid degradation during convective drying of persimmons with fixed temperature inside the fruit”, In *Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)*, São Paulo, Brazil, 22-25 August, Vol.C, pp. 1735-1742, 2004.

- NJIE, D. N.; RUMSEY, T. R., & SINGH, R. P.** “Thermal properties of cassava, yam and plantain”, *Journal of Food Engineering*, 37, pp. 63-76, 1998.
- NOGUEIRA, C. M. C. da C. D.** “Estudo químico e tecnológico da acerola (*Malpighia glabra L.*)”. Dissertação de Mestrado, UFC, 117p., 1991.
- OKAZAKI, M.** “Principle and applications of characteristic functions”, In: *Proceedings of the 9th International Drying Symposium (IDS`94)*, Australia, pp. 63-74, 1994.
- OLIVEIRA, F. E. R.; ABREU, C. M. P.; ASMAR, S. A.; CORRÊA, A. D. & SANTOS C. D.** “Firmeza de Pêssegos “Diamante” tratados com 1-MCP”, *Rev. Bras. Frutic.*, 27(3), Jaboticabal-SP, pp. 366-368, 2005.
- OLIVEIRA, J.R.P.; SOARES FILHO, W.S.** “Situação da cultura da acerola no Brasil e ações da Embrapa Mandioca e Fruticultura em recursos genéticos e melhoramento”, In: *Simpósio de recursos genéticos e melhoramento de plantas para o nordeste do brasil*, Petrolina, Embrapa SemiÁrido, 1998.
- OLIVEIRA, A. P. V.; FRASSON, K.; YAMASHITA, F.; BENASSI, M. T.** “Medida Instrumental de cor em sobremesas lácteas de chocolate: uma técnica de baixo custo e versátil utilizando câmara digital”, *Brazilian Journal of Food Technology*, 6(2), pp. 191-196, 2003.
- ORFORD, P. D.; PARKER, R.; RING, S. G.** “Aspects of the glass transition behaviour of mixtures of carbohydrates of low molecular weight”, *Carbohydrate Research*, 196, pp. 11-18, 1990.
- OSWIN, C. R.** “The kinetics of package life III the isotherm”, *Journal of Chemical Industry*, 65, pp. 419-421, 1946.
- OVERHULTZ, D. G., WHITE, G. M., HAMILTON, H. E., & ROSS, I. J.** “Drying of soybeans with heated air”, *Transactions of the ASAE*, 16, pp. 112-113, 1973.
- PAGE, C.** “Factors Influencing the Maximum Rate of Drying Shelled Corn in Layers”, M.S. Thesis, Purdue University, 1949.
- PAIVA, J.R.; ALVES, R.E.; BARROS, L.M.** “Melhoramento genético da aceroleira (*Malpighia emarginata D.C.*)”, Embrapa Agroindústria Tropical. In: *Recursos genéticos e melhoramento de plantas para o nordeste brasileiro*. Petrolina: Embrapa Semi-Árido/ Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 1999. Disponível em: <<http://www.cpatia.embrapa.br>> Acesso em: março 2004.

- PAPADAKIS, S. E. & BAHU, R. E.** “The sticky issues of drying”, *Drying Technology*, 10(4), pp. 817-837, 1992.
- PAPPAS, C.; TSAMI, E.; VLACHOPANAGIOTOU, V. & MARINOS-KOURIS, D.** “The rehydration kinetics of MW-vacuum dehydrated fruits, the role of the process conditions”, In *Proceedings of the 11th International Drying Symposium, Halkidiki, Greece, vol. B*, pp. 1115-1122, 1998.
- PARK, J. W., & LANIER, T. C.** “Scanning calorimetric behavior of tilapia myosin and actin due to processing of muscle and protein purification. *Journal of Food Science*, 54(1), pp. 49-51, 1989.
- PARTMANN, W.** “The effects of freezing and thawing on food quality”, In: R. B. Duckworth (Ed.), *Water relations of foods*. London: Academic Press Inc. pp. 505-537, 1975.
- PELEG, M.** “An empirical model for the description of moisture sorption curves”, *Journal of Food Science*, 53(4), pp. 1216-1219, 1988.
- PELEG, M.** “Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms”, *Journal of Food Process Engineering*, 16, pp. 21-37, 1993.
- PENDLINGTON, S. & WARD, J. P.** “Histological examination of some dried and freeze dried vegetables”, *Proceedings, 1th International Congress on Food Science & Technology, London, England*, pp. 55-64, 1965.
- PHAM, Q. T.** “Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data”, *Journal of Food Engineering*, 30, pp. 95-107, 1996.
- PIKAL, M. J. & SHAH, S.** “The collapse temperature in freeze-drying: dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy phase.” *International Journal of Pharmaceutics*, 62, pp. 165-186, 1990.
- PINTO, A. C.** “A produção, o consumo e a qualidade da manga no Brasil”, *Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal*, 24(3), 2002.
- PITOMBO, R. N. M.** “A liofilização como técnica de conservação de material de pesquisa”, In: *SBPC Ciência e Cultura*, pp. 427-431, 1989.
- PITOMBO, R. N. M.** “Suco de laranja liofilizado: influência da atividade de água e do teor de vitamina C”, *Farmácia e Química*, 37, pp. 45-47, 1999.
- PITOMBO, R. N. M., CANTELMO, M. C. P. W.** “Jugo de acerola (*Malpighia punicifolia* L.) liofilizado: comportamento higroscópico, efectos Del

almacenamiento a diferentes humedades relativas y temperaturas, sobre la vitamina C y compuestos volatiles”, *Alimentaria*, 10, pp. 119-128, 2000.

PRADO, M. M. “Secagem de sementes de mamão papaya”, Dissertação de Mestrado, PPG-EQ/UFSCar, 108p., 1999.

PRATELLA, G. C. “Note di biopatologia e tecnica di conservazione-trasporto dei frutti: l’effetto del calico in post-raccolta.” *Rivista di Frutticoltura*, 6, pp. 70-71, 2003.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. “The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders”, *Chemical Engineering and Processing*, 46, pp. 386-392, 2007.

RAHMAN, M. S. & CHEN, X. D. “A general form of thermal conductivity equation for an apple sample during drying: variation with moisture content and temperature.” *Drying Technology*, 13(8 & 9), pp. 2153-2165, 1995.

RAHMAN, M. S.; CHEN, X. D. & PERERA, C. O. “An improved thermal conductivity prediction model for fruits and vegetables as a function temperature, water content and porosity”, *Journal of Food Engineering*, 31, pp. 163-170, 1997.

RAO, A. V. “Lycopene, tomatoes and the prevention of coronary heart disease”, *Experimental Biology and Medicine*, 227, pp. 908-913, 2002.

RAO, A. V., RAO, L. G. “Carotenoids and human health”, *Pharmacological Research*, 55, pp. 207-216, 2007.

RASEKH, J. G., STILLING, B. R. & DUBROW, D. L. “Moisture adsorption of fish protein concentrate at various relative humidities and temperatures”. *Journal Food Science*, 36, pp.705, 1971.

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

REY, L. “Fundamentals aspects of lyophilization”, In: *Aspects Théoriques et Industriels de la Lyophilization*. Paris, Hermann, pp. 23-43, 1964.

RIGHETTO, A. M. “Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização”, Tese de Doutorado, FEA/UNICAMP, 176 p., 2003.

- RIVERO, U. W., NEIDA-ARAGÓN, G., ALFARO, I. D., GONZÁLEZ, M. J.** “Thermal diffusivity of citrus fruits”. *Ciencias y Técnica Agricultura Citrus Fruti*, 2, pp. 69-75, 1979.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.** “A guide to carotenoid analysis in foods”, OMMI Research, ILSI Human Nutrition Institute, USA, 70 p., 1999.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B., MATIOLI, G.** “Microencapsulação do licopeno em ciclodextrinas”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23, suppl. Campinas, dezembro, 2003.
- ROLDÁN-GUTIÉRREZ, J. M.; CASTRO, M. D. L.** “Lycopene: The need for better methods for characterization and determination”, *Trends in Analytical Chemistry*, 26(2), pp. 163-170, 2007.
- ROOS, Y.** “Characterization of food polymers using state diagrams”, *Journal of Food Engineering*, 24, pp. 339-360, 1995.
- ROOS, Y. & KAREL, M.** “Crystallization of amorphous lactose”, *Journal of Food Science*, 57(3), pp. 775-777, 1992.
- ROOS, Y. & KAREL, M.** “Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars”, *Biotechnol. Progress*, 7, pp. 49-53, 1991.
- ROOS, Y. H.** “Water activity and physical state effects on amorphous food stability”, *Journal of Food Processing and Preservation*, 16, pp. 433-447, 1993.
- ROO, Y. H.** “Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry”, *Journal of Food Science*, 52(1), pp. 146-149, 1987.
- ROSA, M. D.; MASTROCOLA, D. & BARBANTI, D.** “Dalla improvement of strawberry processing by direct osmosis concentration”, *Acta Horticulture*, 265(2), pp. 417-426, 1989.
- ROTH, T. & LONCIN, M.** “Superficial activity of water”, In: B. M. McKenna (Eds.), *Engineering and Food*, V. 1. London: Elsevier Applied Science, 311p., 1984.
- SÁ, M. M.; SERENO, A. M.** “Glass transitions and state diagrams for typical natural fruits and vegetables”, *Thermochim. Acta*, 246, pp. 285-297, 1994.
- SÁ, M. M.; FIGUEIREDO, A. M.; SERENO, A. M.** “Glass transitions and state diagrams for fresh and processed apple”, *Thermochimica Acta*, 329, pp. 31-38, 1999.

- SABLANI, S. S., RAHMAN, M. S.** “Pore formation in selected foods as a function of shelf temperature during freeze drying”, *Drying Technology*, 20 (7) pp. 1379-1391, 2002.
- SALEK, J.** “Heat and mass transfer studies in fluidised beds combined with microwave for the dehydration of food materials,” *PhD Thesis*, University of Illinois, USA, 1986.
- SALVADORI, V. O. & MASCHERONI, R. H.** “Analysis of impingement freezers performance”, *Journal of Food Engineering*, 54, pp. 133-140, 2002.
- SANCHES-CASTILLO, C.P., DEWEY, P.J.S., AGIURRE, A.; LARA, J.J., VACA, R., BARRA, P.L., ORTIZ, M., ESCAMILLA, I., JAMES, P.T.** “The Mineral Content of Mexican Fruits and Vegetables”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 11: 340-356, 1998.
- SANJUÁN, N.; CÁRCEL, J.; CLEMENTE, G. & MULET, A.** “Modelling of the rehydration process of brocolli florets”, *European Food Research technology*, 212, pp. 449-453, 2001.
- SANTOS, C. de N. P.** “Elaboração de um estruturado de polpa de manga (*Mangifera indica* L. cv *Tommy Atkins*) parcialmente desidratada por osmose”, *Dissertação de Mestrado*, FEA/UNICAMP, 79 p., 2003.
- SARAVACOS, G. D. & CHARM, S. E.** “A study of the mechanism of fruit and vegetable dehydration”, *Food Technology*, 15, pp. 78-80, 1962.
- SARAVACOS, G. D. & KOSTAROPOULOS, A. E.** “Transport properties in processing of fruits and vegetables”, *Food Technology*, Vol. 49, pp. 99-109, 1995.
- SARAVACOS, G. D. & PILSWORTH, M. N. Jr.** “ Thermal conductivity of freeze-dried model food gels”. *Journal of Food Science*, 30(5), pp. 773-778, 1965.
- SARRIA, S. D. & HONÓRIO, S. L.** “Condutividade e difusividade térmica do figo (*Ficus carica* L.) roxo de Valinhos”, *Eng. Agric.*, 24(1), Jaboticabal, pp. 185-194, 2004.
- SCHNEIDER, E.** “A cura e a saúde pelos alimentos”, 2ªed. Casa Publicadora Brasileira, Santo André – SP, 1984.
- SEFA-DEDEH, S. & YIACOM-FARKYE, N. A.** “Some functional characteristics of cowpea (*Vigna unguiculata*), Bambara beans (*Voandzeia subterrânea*) and their products”, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 21, pp. 266, 1988.

- SENADEERA, W., BHANDARI, B., YOUNG, G. & WIJESINGHE, B.** “Physical property changes of fruits and vegetables during hot air drying”, In: *Drying Technology in Agriculture and Food Sciences* (ed.) A. S. Mujumdar/, Science Publishers, Inc., Enfield (NH), USA, pp. 149-166, 2000.
- SENADEERA, W., BHANDARI, B. R., YOUNG, G., & WIJESINGHE, B.** “Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying”, *Journal of Food Engineering*, 58(3), pp. 277-283, 2003.
- SERENO, A. M. & MEDEIROS, G. L.** “A Simplified model for the prediction of drying rates for foods”, *Journal of Food Engineering*, 12, pp. 1-11, 1990.
- SETIAWAN, B.; SULAEMAN, A.; GIRAND, D. W., DRISKELL, J. A.** “Carotenoid content of selected Indonesian fruits”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 14, pp. 169-176, 2001.
- SHADLE, E. R., BURNS, E.E. & TALLEY, L. J.** “Forced air drying of partially freeze-dried compressed carrot bars”, *Journal of Food Science*, 48(1), pp. 193, 1983.
- SHAMSUDIN, R.; MOHAMED, I. O. & YAMAN, N. K. M.** “Thermophysical properties of Thai seedless guava juice as affected by temperature and concentration”, *Journal of Food Engineering*, 66, pp. 395-399, 2005.
- SHARMA, N. K. & ARORA, C. P.** “Influence of product thickness, chamber pressure and heating conditions on production rate of freezer-dried yoghurt”, *International Journal of Refrigeration*, 18(5), pp. 297-307, 1995.
- SHISHEGARHA, F., & RATTI, C.** “Changes in color and volume of berries during freeze-drying”, ASAE annual international meeting. July, Toronto, Canada, 18-21, 1999.
- SHIVHARE, U. S.; GUPTA, A.; BAWA, A. S & GUPTA, P.** “Drying characteristics and product quality of okra”, *Drying Technology*, 18, pp. 409-419, 2000.
- SHIVHARE, U. S.; RAGHAVAN, G. S. V.; BOSISIO, R. G.; MUJUMDAR, A. S. & VANDE-VOORT, F. R.** “Particulate drying in microwave environment with varying initial moisture content”, *Power Handling and Processing*, 3, pp. 153-157, 1991.
- SILVA, M. A.; SOBRAL, P. J. A.; KIECKBUSCH, T. G.** “State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) *Mc Vaugh*) pulp with and without maltodextrin addition”, *Journal of Food Engineering*, 77, pp.426-432, 2006.

- SINGH, K. K. & GOSWAMI, T. K.** “Thermal properties of cumin seed”, *Journal of Food Engineering*, 45, pp. 181-187, 2000.
- SINGH, R. P. & HELDMAN, D. R.** “Introduction to food engineering”, In: Academic Press, 2nd ed., San Diego, chap.4, 499p., 1993.
- SINNECKER, P.; GOMES, M. S. O.; ARÊAS, J. A. G.; LANFER-MARQUEZ, U. M.** “Relationship between color (instrumental and visual) and chlorophyll contents in soybean seeds during ripening”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), pp. 3961-3966, 2002.
- SLADE, L. & LEVINE, H.** “A food polymer science approach to select aspects of starch gelatinization and retro degradation in Frontiers”, In: Millane, R. P., Bemiller, J. N., Chandrasekaran, R. (Ed.). *Carbohydrate Research 1, Food Applications*. London: Elsevier Applied Science, pp. 215-270, 1989.
- SLADE, L. & LEVINE, H.** “Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety”, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 30, pp. 115-360, 1991.
- SLADE, L. & LEVINE, H.** “The glassy state phenomenon in food molecules. In *The glassy state in foods*”, Blanshard, J. M. V.; Lillford, P. J., Eds.; Nottingham University Press: Nottingham, pp. 35-101, 1993.
- SOARES, E. C.; OLIVEIRA, G. S. F., & MAIA, G. A.** “Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) pelo processo de “foam-mat””, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 21(2), pp. 164-170, 2001.
- SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N.; HABITANTE, A. M. Q. B.; SERENO, A. M.** “Phase diagram for freeze-dried persimmon”, *Thermochimica Acta*, 376, pp. 83-89, 2001.
- SOGI, D. S., SHIVHARE, U. S., GARG, S. K. & BAWA, A. S.** “Water sorption isotherm and drying characteristics of tomato seeds”, *Biosystems Engineering*, 84(3), pp. 297-301, 2003.
- SOKHANSANJ, S. & LANG, W.** “Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption”, *J. Agric. Engng. Res.*, 63, pp. 129-136, 1996.
- SONG, C. S.; NAM, J. H.; KIM, C. J., & RO, S.T.** “A finite volume analysis of vacuum freeze drying process of skim milk solution in trays and vials”, *Drying Technology*, 20(2), pp. 283-305, 2002.

- SUGAI, Á. Y.** “Processamento descontínuo de purê de manga (*Mangifera Indica* L.), variedade haden: estudo da viabilidade do produto para pronto consumo”, Dissertação de Mestrado, POLI/USP, 82 p., 2002.
- SWEAT, V. E.** “Experimental values of thermal conductivity of selected fruits and vegetables”, *Journal of Food Science*, 39, pp. 1080-1083, 1974.
- SWEAT, V. E.** “Thermal properties of food”, In M. A. Rao & S. S. H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of foods* (2nd ed.), New York: Marcel Dekker, 1995.
- TAIZ, L. & ZIEGER, E.** “Mineral nutrition”, In: Taiz, L. e Zieger, E. *Plant Physiology*. Califórnia: The Benjamin/Cummings Publishing Company, cap. 5, pp. 100-119, 1991.
- TAN, D. L. S.; MIYAMOTO, K.; ISHIBASHI, K.; MATSUDA, K. & SATOW, T.** “Thin-layer drying of sweet potato chips and pressed grates”, *Transactions ASAE*, 44, pp. 669-674, 2001.
- TANG, J.; SOKHANSANJ, S.; YANNAKOPOULOS, Y. & KASAP, S. O.** “Specific heat capacity of lentil seeds by differential scanning calorimetry”, *Transactions of the ASAE*, 34(2), pp. 517-522, 1991.
- TANSAKUL, A., & CHAISAWANG, P.** “Thermophysical properties of coconut milk”, *Journal of Food Engineering*, 73, pp. 276-280, 2006.
- TANSAKUL, A. & LUMYONG, R.** “Thermal properties of straw mushroom”, *Journal of Food Engineering*, Vol. 87, pp. 91-98, 2008.
- TELIS-ROMERO, T.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L., & YAMASHITA, F.** “Thermophysical properties of Brazilian orange juice as affected by temperature and water content”, *Journal of Food Engineering*, 38, pp. 27-40, 1998.
- TELIS, V. R. N. & SOBRAL, P. J. A.** “Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple”, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 34, pp. 199-205, 2001.
- TELIS, V. R. N. & SOBRAL, P. J. A.** “Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato”, *Food Research International*, 35, pp. 435-443, 2002.
- THAIPONG, K.; UNAROJ, B.; CROSBY, K.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.; BYRNE, D. H.** “Comparison of ABTS, DPPH, FRAP and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, pp. 669-675, 2006.
- THRELFALL, T. L.** “Analysis of organic polymorphs: a review”, *The Analyst.*, 120, pp. 2435-2460, 1995.

- TSAMI, E., KROKIDA, M. K. & DROUZAS, A. E.** “Effect of drying method on the sorption characteristics of model fruit powders”. *Journal of Food Engineering*, 38, pp. 381-392, 1999.
- TO, E., C., FLINK, J. M.** “Collapse, a structural transition in freeze dried carbohydrates. II. Effect of solute composition”, *Journal of Food Technology*, 13, pp. 567-581, 1978.
- TODA FRUTA** – “Matéria: Frutas de A à Z”. Disponível em: <www.todafruta.com.br> Acesso em: 08/2007.
- TODA FRUTA** – “Produção e mercado de frutas desidratadas”, editado em 2004. Disponível em: <www.todafruta.com.br> Acesso em: 07/2008.
- TOLABA, M. P., PELTZER, M. ENRIQUEZ, N. & POLLIO, M. L.** “Grain sorption equilibria of quinoa grains.” *Journal of Food Engineering*, 61, pp. 365-371, 2004.
- TURHAN, M.; SAYAR, S. & GUNASEKARAN, S.** “Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking”, *Journal of Food Engineering*, 53, pp. 153-159, 2002.
- UDDIN, M. S., HAWLADER, M. N. A., LUO DING & MUJUMDAR, A. S.** “Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage”, *Journal of Food Engineering*, 51, pp. 21-26, 2002.
- USDA** (National Nutrient Database for Standard). Release 16, setembro 1987. Disponível em: <<http://www.nal.usda.gov>>. Acesso em: julho 2007.
- USDA** (National Nutrient Database for Standard). Release, 14 de Julho de 2001. Disponível em: <<http://www.nal.usda.gov>>. Acesso em: julho 2005.
- USDA** (National Nutrient Database for Standard). Release 19, 2006. Disponível em: <<http://www.nal.usda.gov>>. Acesso em: julho 2006.
- VAN DEN BERG, C.** “Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption”. In: *Engineering and Food*, (McKenna B M, ed), pp 311-321. Elsevier Applied Science, New York, 1984.
- VAN MEEL, D. A.** “Adiabatic Convection Batch Drying with Recirculation of Air”, *Chem. Eng. Sci.*, 9, pp. 36-44, 1958.
- VENDRAMINI, A. L., TRUGO, L. C.** “Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia glabra* L.) at three stages of maturity”, *Food Chemistry*, 71(2), pp. 195-198, 2000.

- YAMASHITA, F., BENASSI, M.T., TONZAR, A. C., MORIYA, S. e FERNANDES, J. G.** “Produtos de acerola: estudo de estabilidade de vitamina C”, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 23(1), pp. 92-94, 2003.
- YANG, C. S. T. & ATALLAH, W. A.** “Effect of four drying methods on quality of intermediate moisture lowbush blueberries”, *Journal of Food Science*, pp. 1233-1237, 1985.
- WALL, M.M.** Ascorbic acid, vitamin A, and mineral composition of banana (*Musa sp.*) and papaya (*Carica papaya*) cultivars grown in Hawaii. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, p. 434-445, 2006.
- WANG, N. & BRENNAN, J. G.** “The influence of moisture content and temperature on the specific heat of potato measured by differential scanning calorimetry”, *Journal of Food Engineering*, 19 (3), pp. 303-310, 1993.
- WHITE, G.W. & CAKEBREAD, S.H.** “The glassy state in certain sugar-containing food products”, *Journal of Food Technology*, Oxford, v.1, p.73-82, 1966.
- WHITE, G. W. & CAKEBREAD, S.H.** “The glassy state in certain sugar-containing food products”, *Journal Food Technology*, 1, pp. 73-82, 1996.
- WILBERG, V. C.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.** “HPLC quantitation of major carotenoids of fresh and processed guava, mango and papaya”, *Food Science and Technology-LWT*, 28, pp. 474-480, 1995.
- WITROWA-RAJCHERT, D., & LEWICKI, P. P.** “Rehydration properties of dried plant tissues”, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, pp. 1040-1046, 2006.
- WU, M. C.; AKAHANE, T. A.; LANIER, T. C. & HAMANN, D. D.** “ Thermal transitions of actomyosin and sumiri prepared from Atlantic croaker as studied by DSC”. *Journal of Food Science*, 50(1), pp. 10-13, 1985.
- ZAINAL, B. S., RAHMAN, A. R., ARIFF, A. B., SAARI, B. N. & ASBI, B. A.** *Journal of Food Engineering*, 43, pp. 55-59, 2000.
- ZHAO, Y. & POULSEN, K. P.** “Diffusion in potato drying”, *Journal of Food Engineering*, 7, pp. 249-262, 1998.
- ZOGZAS, N. P., MAROULIS, Z. B., MARINOS-KOURIS, D.** “Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying”, *Drying Technology* 12(3), pp. 1653-1666, 1994..

ZUECO, J., ALHAMA, F. & FERNÁNDEZ, C. F. G. “Inverse determination of the specific heat of foods”, *Journal of Food Engineering*, 64, pp. 347-353, 2004.

www.educar.sc.usp.br

www.ceeq.isel.ipl.pt/ocjf2004/tema3

<http://e-legis.bvs.br> , Ministry of Health, SVS/MS nº33 (acessado em Março 2005)

ANEXO A

DADOS EXPERIMENTAIS DO PONTO DE CONGELAMENTO

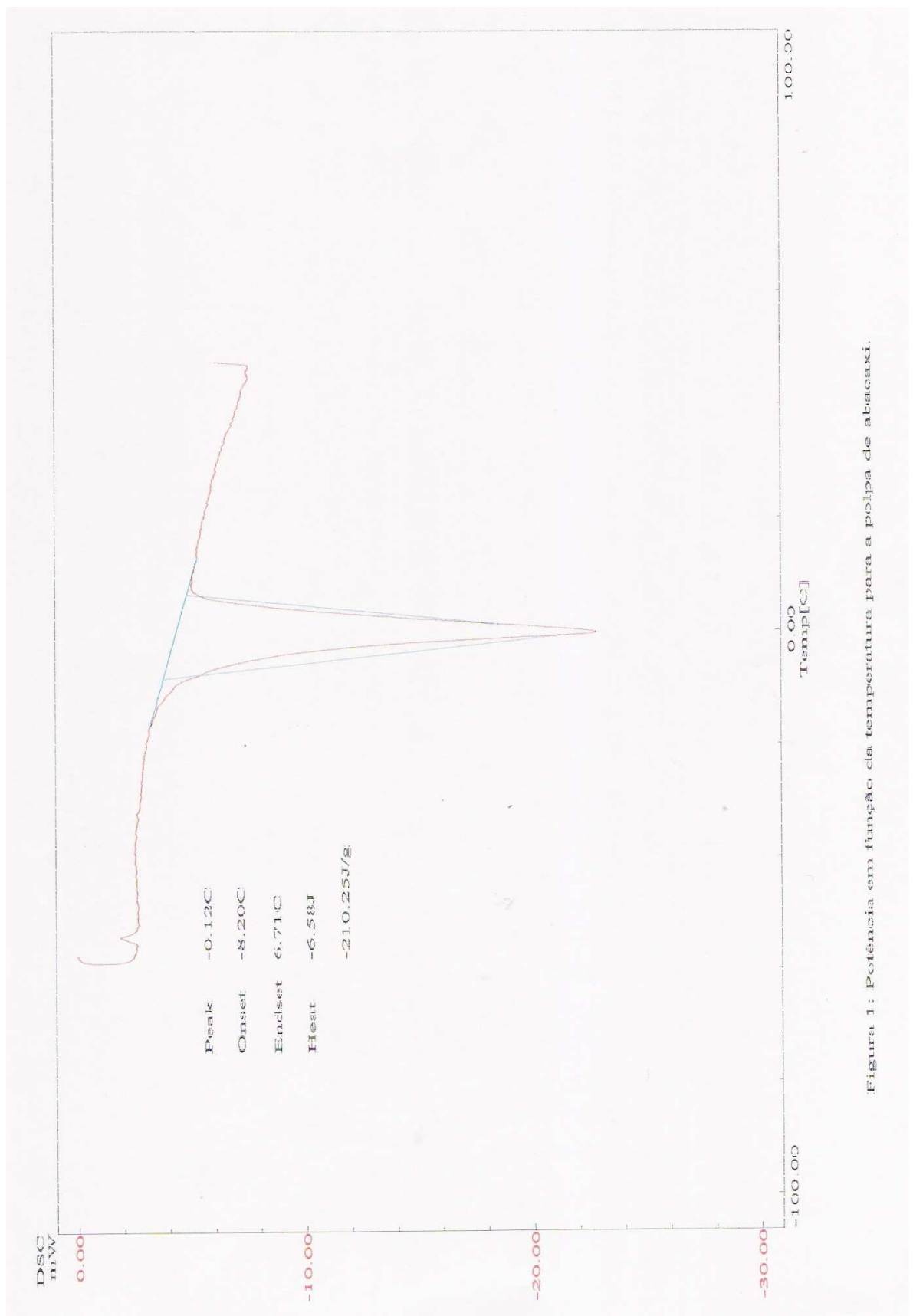


Figura 1 : Potência em função da temperatura para a polpa de abacaxi.

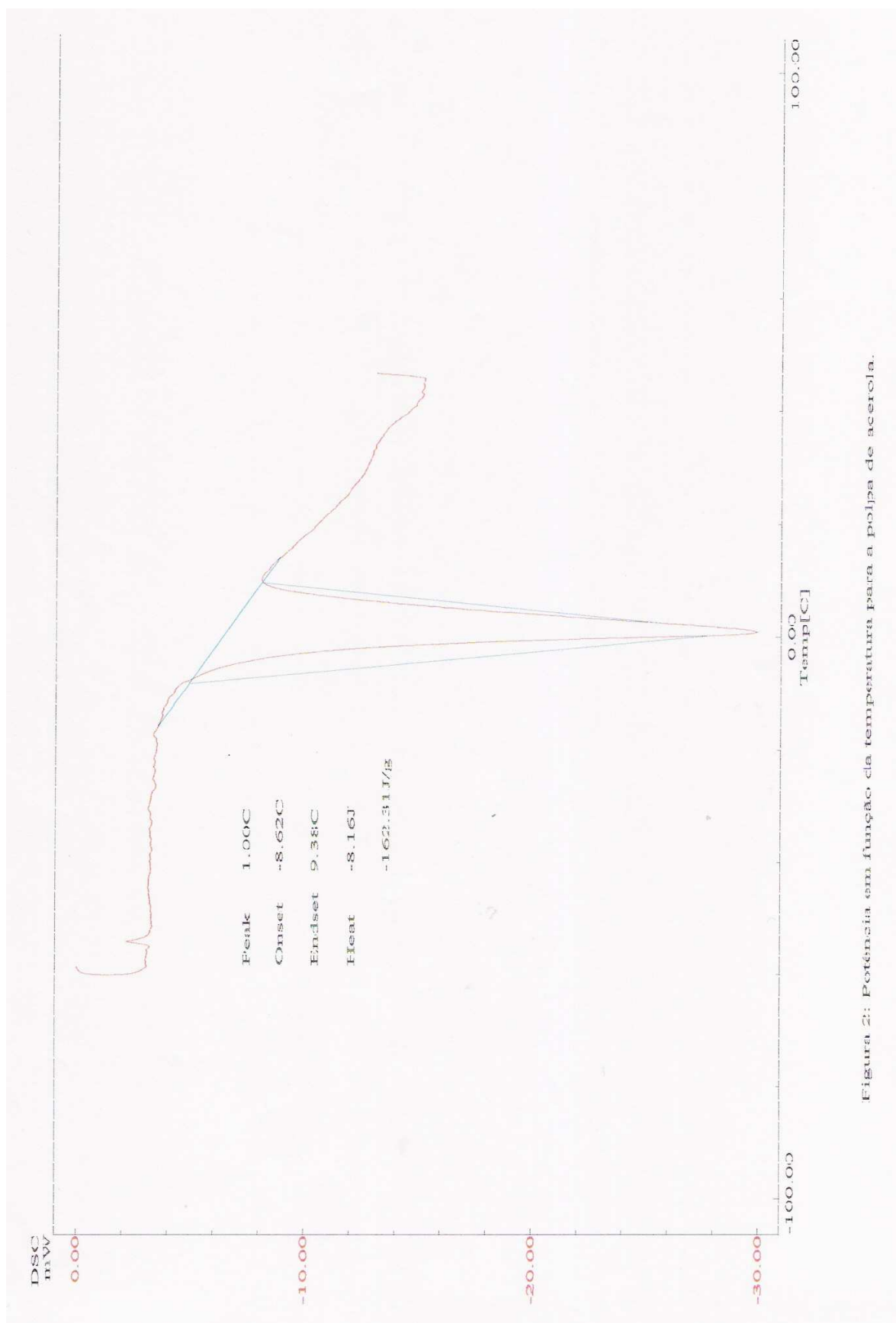


Figura 2: Potência em função da temperatura para a polpa de aço.

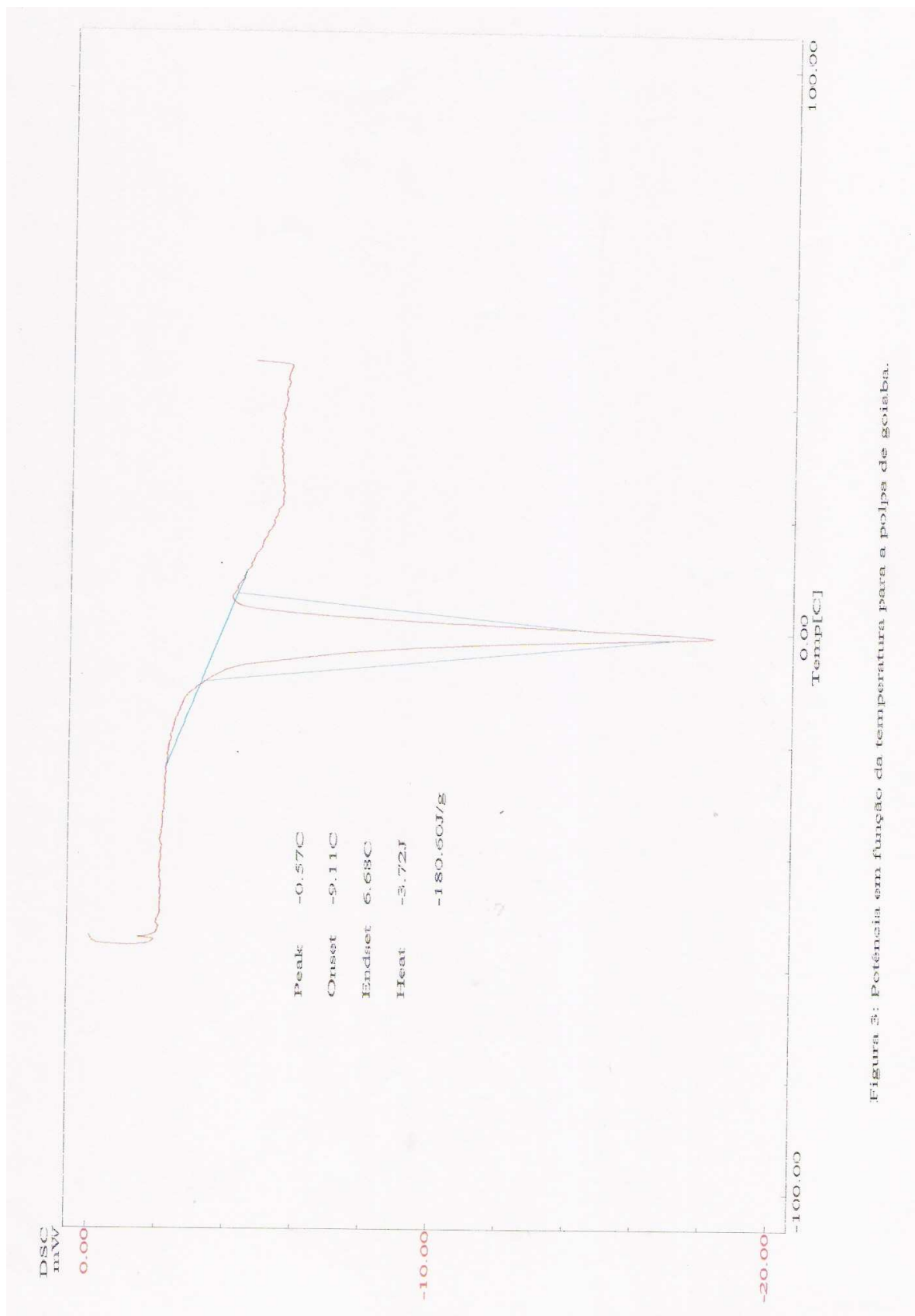


Figura 3: Potência em função da temperatura para a polpa de goiaba.

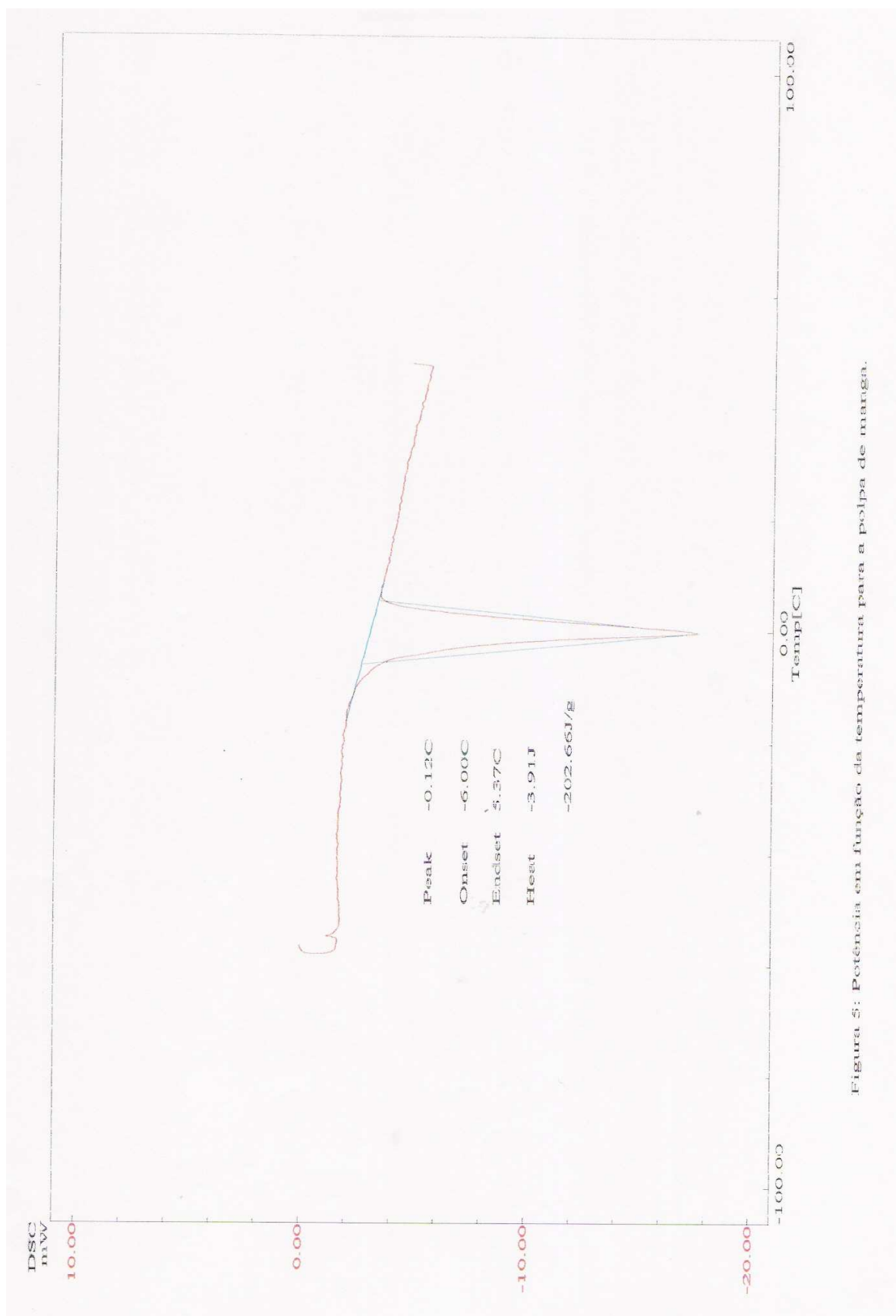


Figura 5: Potência em função da temperatura para a polpa de manga.



Figura 4: Potência em função da temperatura para a polpa de mamão papaya.