

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JÚLIO DE MESQUITA FILHO
“Campus de São José do Rio Preto”**

Maria Angélica Marques Pedro

**INFLUÊNCIA DE ENCAPSULANTES E DO MÉTODO DE SECAGEM NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE POLPA
DE MARACUJÁ (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) EM PÓ**

São José do Rio Preto - 2009

MARIA ANGÉLICA MARQUES PEDRO

**INFLUÊNCIA DE ENCAPSULANTES E DO MÉTODO DE SECAGEM NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE POLPA
DE MARACUJÁ (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) EM PÓ**

Tese apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São
José do Rio Preto, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e
Ciência de Alimentos (Área de Concentração: Engenharia de Alimentos)

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis

Co-orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

São José do Rio Preto – SP

2009

Pedro, Maria Angélica Marques.

Influência de encapsulantes e do método de secagem nas propriedades físico-químicas e atributos de qualidade de polpa de maracujá em pó / Maria Angélica Marques Pedro. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2009.

204 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis

Co-orientador: Javier Telis Romero

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Maracujá - Indústria. 3. Polpa de maracujá em pó - Secagem. 4. Secagem em spray. 5. Polpa de maracujá em pó - Qualidade. 6. Polpa de maracujá em pó - Propriedades termodinâmicas. 7. Polpa de maracujá em pó - Encapsulação. I. Telis, Vânia Regina Nicoletti. II. Telis, Javier Romero. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 66.047

**INFLUÊNCIA DE ENCAPSULANTES E DO MÉTODO DE SECAGEM NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE POLPA
DE MARACUJÁ (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) EM PÓ**

COMISSÃO JULGADORA
TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA

Prof. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis
(Orientadora – DETA/IBILCE/UNESP)

Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña (Titular – DTA/ICTA/UFRGS)

Prof. Dr. Joel Fernando Nicoletti (Titular - UTFPR)

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
(Titular - DETA/IBILCE/UNESP)

Prof. Dr. José Antônio Gomes Vieira
(Titular - DETA/IBILCE/UNESP)

Prof^a. Dr^a. Miriam Dupas Hubinger
(Suplente- FEA/UNICAMP)

Prof^a. Dr^a. Carmen Sílvia Fávaro Trindade
(Suplente– FZEA/USP)

Prof^a. Dr^a. Célia Maria Landi Franco
(Suplente– DETA/IBILCE/UNESP)

São José do Rio Preto, de agosto de 2009.

Dedico este trabalho a todas as pessoas que acreditaram na minha capacidade e me incentivaram durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial à minha mãe e ao meu namorado.

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis por toda paciência, atenção, incentivo e por todas as idéias e correções, principalmente na etapa final do trabalho. Muito obrigada.

Ao professor Dr. Javier Telis Romero pela amizade, paciência, apoio no desenvolvimento deste trabalho e pelo incentivo no estudo e na profissão. Muito obrigada.

Ao meu namorado Ubirajara por todo amor, compreensão, incentivo e ajuda sempre.

À minha família e em especial minha mãe, Maria Augusta, por todo o amor e incentivo.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pela paciência, amizade e ajuda nos experimentos, especialmente ao João Jesuino Demilio, pela grande ajuda na manutenção e operação do secador fluidizado.

Aos professores integrantes da banca examinadora, Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña, Dr. Joel Fernando Nicoletti, Dr. José Francisco Lopes Filho e Dr. José Antonio Gomes Vieira pelas correções e sugestões apresentadas ao trabalho.

À professora Dra. Maria Aparecida Mauro pela amizade.

Aos professores Dr. Paulo José do Amaral Sobral e Dr^a Ana Lúcia Gabas pela oportunidade de realização de experimentos na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP.

Ao amigo Leandro pela amizade e ajuda na realização dos experimentos.

Aos amigos Paulo, Harvey, Kelly, Patrícia, Ana Paula, Molina, Crislene e Keila, pela amizade, ajuda e incentivo no desenvolvimento da tese.

A tantos outros amigos que me incentivaram e compartilharam momentos no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Não existe um caminho lógico para os descobrimentos das leis naturais e sim o caminho da indução.

Albert Einstein

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram analisar a influência do tipo e da quantidade de aditivos, além de diferentes métodos de secagem da polpa de maracujá em pó, nas isothermas, propriedades termodinâmicas de sorção e nos atributos de qualidade do produto obtido. No capítulo 1 descreve-se o efeito de diferentes aditivos - maltodextrina DE 10 e goma arábica - sobre as isothermas de sorção nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C de polpa de maracujá em pó obtida por secagem a vácuo. O modelo de GAB se ajustou aos dados de sorção. As isothermas apresentaram comportamento da curva do tipo II, na classificação de Brunauer. Observou-se que a adição de maltodextrina DE 10 e de goma arábica à polpa de maracujá desidratada reduziu a umidade de equilíbrio em relação à umidade da polpa pura e não houve diferença considerável entre as umidades de equilíbrio das amostras da polpa com 18% de goma arábica e polpa com 18% ou 55% de maltodextrina. O aumento da concentração da maltodextrina não teve influência sobre os valores de umidade de equilíbrio. O calor isostérico de sorção da polpa em pó aumentou com o decréscimo da umidade, ao mesmo tempo em que apresentou menores valores para a polpa em pó com aditivos do que os observados para a polpa pura. Através da teoria da compensação isocinética, pode-se concluir que o processo de sorção de água pela polpa de maracujá em pó é um processo espontâneo e controlado pela entalpia para todas as amostras testadas. No capítulo 2 foi analisada a influência de três métodos de secagem: em estufa a vácuo (60 °C), *spray drying* (140 °C) e liofilização sobre as isothermas da polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina DE 10. O pó produzido em *spray dryer* apresentou maior capacidade de sorção em relação aos pós desidratados em estufa a vácuo e em liofilizador. No capítulo 3 foi avaliada a influência de diferentes concentrações e diferentes graus de dextrose equivalente (DE) de maltodextrina nos atributos de qualidade de polpa de maracujá em pó obtida em *spray dryer*. As propriedades relacionadas com os atributos avaliados foram: umidade, cor, higroscopicidade, dispersibilidade, grau de aglomeração, molhabilidade, atividade de água (a_w) e temperatura de transição vítrea (T_g) do pó final. No capítulo 4 apresenta-se um estudo da secagem de polpa de maracujá em um secador de leito fluidizado com recheio de partículas inertes, em escala de laboratório. O mesmo secador foi testado operando na condição de um leito pulso-fluidizado. Com o intuito de avaliar a secagem pulso-fluidizada e aumentar a quantidade de pó produzido foram testados, além da maltodextrina e goma arábica, celulose microcristalina, fosfato tricálcico e amido de milho. Todos esses aditivos, bem como suas misturas, com exceção da

goma arábica e maltodextrina DE 10, não facilitaram nem favoreceram o aumento da quantidade de pó produzido. Foram realizados ensaios de acordo com um planejamento experimental do tipo central composto para avaliar a influência da vazão de alimentação da polpa (30 a 37,5 mL/min), da concentração de maltodextrina DE 10 (50 a 80%) e da temperatura de secagem (50 a 80 °C) sobre o rendimento da secagem em secador pulso-fluidizado. Na medida em que aumentaram a temperatura de secagem e a concentração de maltodextrina, aumentou o rendimento do processo de secagem. A vazão da polpa não apresentou efeito significativo no rendimento do processo na faixa de valores estudados.

Palavras-chave: Maracujá, isotermas de sorção, propriedades termodinâmicas, maltodextrina, goma arábica, *spray dryer*, secagem a vácuo, liofilizador e leito pulso-fluidizado.

ABSTRACT

The objectives of this work were to analyze the influence of type and quantity of additives, in addition to different drying methods, on the production of powdered passion fruit pulp, on its water sorption isotherms and on its thermodynamical properties, as well as evaluating the quality attributes of the obtained product. Chapter I describes the effect of different additives - maltodextrin DE 10 and Arabic gum - on the sorption isotherms at temperatures of 20, 30, 40 e 50 °C of passion fruit pulp powder obtained by vacuum drying. The sorption data were well adjusted by GAB model. The isotherms presented behavior of type II curves according to the Brunauer classification. The addition of maltodextrin DE 10 and Arabic gum to the passion fruit pulp powder decreased the equilibrium water content when compared to the pure powdered pulp and no considerable differences between the equilibrium moisture content of samples with 18% of arabic gum and with 18% or 55% of maltodextrin were observed. The increase in maltodextrin concentration did not affect the equilibrium water contents. The isosteric heat of sorption of the powdered pulp increased with decreasing water content, at the same time that lower values were obtained to powdered pulp with additives than to pure powdered pulp. Through the isokinetic compensation theory it could be concluded that the water sorption process by the powdered passion fruit pulp is an enthalpy controlled, spontaneous process for all tested samples. In chapter II, the influence of three drying methods: vacuum drying (60 °C), spray drying (140 °C) and freeze drying over the powdered passion fruit pulp isotherms with 55% of maltodextrin DE 10, was analyzed. The passion fruit pulp powder produced by spray drying presented higher sorption ability than vacuum dried and freeze dried pulp. In chapter 3, the influence of different concentrations and different dextrose equivalent degrees were studied as affecting the quality attributes of passion fruit pulp powder produced by spray drying. The evaluated quality attributes were: humidity, color, flowability, agglomeration degree, higroscopicity, dispersibility, water activity (a_w) and glass transition temperature (T_g) of the powder. Chapter IV presents a study of passion fruit pulp drying in a fluidized bed dryer with inert particles in laboratory scale. The same dryer was tested operating under conditions of a pulse-fluidized bed. Aiming to evaluate the pulse-fluidized bed drying and increase the amount of produced powder, corn starch, microcrystalline cellulose and tricalcium phosphate were tested as additives in addition to maltodextrin and gum Arabic. Except for arabic gum and maltodextrin DE 10, all others additives, as well as their mixtures, did not either facilitate nor favored an increase in the

amount of produced powder. According to a central composite experimental design, assays were carried out to evaluate the influence of pulp feed rate (30 a 37,5 mL/min), of maltodextrin DE 10 concentration (50 to 80%), and of drying temperature (50 to 80 °C) on the drying yield of the pulse-fluidized bed dryer. As long as drying temperature and maltodextrin concentration increased, the drying yield increased. In the evaluated range, the pulp feed rate did not show significant effect over the drying yield.

Keywords: Fruit, sorption isotherms, thermodynamic properties, maltodextrin, arabic gum, spray dryer, freeze dryer, vaccum dryer and pulse-fluidized bed dryer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: Estabilidade do alimento em função de atividade de água (HELDMAN; LUND, 1992)..... | 33 |
| Figura 1.2: Morfologia do maracujá..... | 37 |
| Figura 1.3: Região de isotermas de sorção para produtos alimentícios (HELDMAN; LUND, 1992)..... | 40 |
| Figura 1.4: Isotermas de sorção da polpa de maracujá sem aditivos (PP) em diferentes temperaturas..... | 58 |
| Figura 1.5: Isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó com 18% de maltodextrina 10 DE (PMD18) em diferentes temperaturas..... | 58 |
| Figura 1.6: Isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó com 18% goma arábica (PGA) em diferentes temperaturas..... | 59 |
| Figura 1.7: Isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina (PMD55) em diferentes temperaturas..... | 59 |
| Figura 1.8: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isotermas de sorção do maracujá em pó a 20 °C..... | 62 |
| Figura 1.9: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isotermas de sorção do maracujá em pó a 30 °C..... | 62 |
| Figura 1.10: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isotermas de sorção do maracujá em pó a 40 °C..... | 63 |
| Figura 1.11: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isotermas de sorção do maracujá em pó a 50 °C..... | 63 |
| Figura 1.12: Isotermas da polpa de maracujá em pó com 0, 18 e 55% de maltodextrina 10 DE e uma solução de maltodextrina 10 DE a 40 °C..... | 65 |
| Figura 1.13: Curva do calor isostérico de sorção em função da umidade (base seca) para a polpa de maracujá sem aditivos, com maltodextrina DE 10..... | 66 |
| Figura 1.14: Entalpia versus entropia para o processo de adsorção da polpa de maracujá em pó..... | 68 |
| Figura 2.1.: Isotermas de adsorção de água de um alimento no estado cristalino e amorfo (KALLUF, 2006)..... | 81 |
| Figura 2.2: Spray dryer utilizado para secagem da polpa de maracujá..... | 86 |
| Figura 2.3: Liofilizador utilizado na secagem de polpa de maracujá..... | 87 |

| | |
|---|-----|
| Figura 2.4: Estufa a vácuo utilizada na secagem de polpa de maracujá | 88 |
| Figure 2.5: Isotermas de sorção de PM55 obtida por diferentes métodos de secagem. Isotermas determinadas a 20 °C..... | 94 |
| Figura 2.6: Influência da temperatura nas isotermas de sorção de PMD55 obtida por <i>spray dryer</i> | 95 |
| Figura 2.7: Curva do calor isostérico de sorção em função da umidade (base seca) para a polpa de maracujá com 55% de maltodextrina 10 DE em pó produzida por diferentes métodos | 96 |
| Figura 3.1: Perfil de temperatura (°C) para <i>spray dryer</i> com operação concorrente (MASTERS, 1997) | 105 |
| Figura 3.2: Fatores que afetam a secagem em <i>spray</i> (LABMAQ, 2003) | 106 |
| Figura 3.3: <i>Spray dryer</i> utilizado nos ensaios de atomização da polpa de maracujá | 114 |
| Figura 3.4: Painel de controle do <i>spray dryer</i> | 115 |
| Figura 3.5: Polpa de maracujá com 65% de maltodextrina 10 DE obtida no <i>spray dryer</i> ... | 121 |
| Figura 4.1: Secador fluidizado..... | 140 |
| Figura 4.2: Painel de controle..... | 141 |
| Figura 4.3: Vista frontal da câmara de secagem com tubo injetor da alimentação | 142 |
| Figura 4.4: Vista lateral da câmara de secagem com orifício de injeção de alimentação.... | 142 |
| Figura 4.5: Placa perfura de nylon..... | 143 |
| Figura 4.6: Válvula borboleta aberta (90°) responsável pelo sistema de pulsação..... | 143 |
| Figura 4.7: Foto lateral do ciclone | 143 |
| Figura 4.8: Influência da adição de aditivos e secagem com e sem a injeção da polpa na temperatura de 65°C, vazão do ar de 7,5 m/s e secagem fluidizada, no hold-up das esferas | 155 |
| Figura 4.9: Influência da vazão de polpa de maracujá sem aditivos no hold-up das esferas no secador fluidizado a diferentes temperaturas | 157 |
| Figura 4.10: Influência da temperatura no hold-up para a polpa de maracujá sem aditivo em pó produzido no secador fluidizado..... | 159 |
| Figura 4.11: Influência da temperatura no hold-up para a polpa de maracujá sem aditivos em pó, produzida no secador pulso-fluidizado | 159 |
| Figura 4.12: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 50% de maldextrina e de goma arábica em pó produzida no secador fluidizado..... | 160 |
| Figura 4.13 Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 60% de maldextrina 10 DE e goma arábica em pó produzida no secador fluidizado | 160 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.14: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador fluidizado a 50°C | 161 |
| Figura 4.15: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador fluidizado a 60°C | 161 |
| Figura 4.16: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador fluidizado a 70 °C | 162 |
| Figura 4.17: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador pulso-fluidizado a 50 °C..... | 163 |
| Figura 4.18: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador pulso-fluidizado a 60 °C..... | 163 |
| Figura 4.19: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador pulso-fluidizado a 70 °C..... | 164 |
| Figura 4.20: Influência do tipo de secador no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó em diferentes concentrações de maltodextrina 10 DE a 70 °C..... | 165 |
| Figura 4.21: Influência do tipo de secador no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó em diferentes concentrações de goma arábica a 70 °C..... | 165 |
| Figura 4.22: Superfície de resposta do rendimento do pó produzido em função da concentração da maltodextrina 10 DE e da temperatura de secagem..... | 170 |
| Figure A.1: Isotermas de sorção de PMD55 10 DE obtida por diferentes métodos de secagem. Isotermas determinadas a 30 °C..... | 196 |
| Figura A.2: Isotermas de sorção de PMD55 10 DE obtida por diferentes métodos de secagem. Isotermas determinadas a 40 °C..... | 196 |
| Figure A.3: Isotermas de sorção de PMD55 10 DE obtida por diferentes métodos de secagem. Isotermas determinadas a 50 °C..... | 197 |
| Figura B.1: Determinação da T_g , com o aumento na temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 10 produzido no <i>spray dryer</i> | 199 |
| Figura B.2: Determinação da T_g , com o decréscimo da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 10 produzido no <i>spray dryer</i> | 199 |
| Figura B.3: Determinação da T_g , com o aumento na temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 20 produzido no <i>spray dryer</i> | 200 |
| Figura B.4: Determinação da T_g , com o decréscimo da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 20 produzido no <i>spray dryer</i> | 200 |
| Figura B.5: Determinação da T_g , com o aumento da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 60% de maltodextrina DE 10 produzido no <i>spray dryer</i> | 201 |

| | |
|--|-----|
| Figura B.6: Determinação da T_g , com o decréscimo da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 60% de maltodextrina DE 10 produzido no <i>spray dryer</i> | 201 |
| Figura C.1: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 50% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado..... | 203 |
| Figura C.2: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 60% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado..... | 203 |
| Figura C.3: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 70% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado..... | 204 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1: Composição físico-química da polpa de maracujá azedo..... | 51 |
| Tabela 1.2: Dados experimentais de teor de umidade de equilíbrio para polpa de maracujá em pó obtida a vácuo | 52 |
| Tabela 1.3: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá em pó sem aditivos (PP) a diferentes temperaturas..... | 53 |
| Tabela 1.4: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá com 18% de maltodextrina DE 10..... | 54 |
| Tabela 1.5: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá com 18% de goma arábica a diferentes temperaturas..... | 55 |
| Tabela 1.6: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá com 55% de maltodextrina DE 10 a diferentes temperaturas | 56 |
| Tabela 1.7: Parâmetros estimados pela Eq. 1.9 | 66 |
| Tabela 1.8: Parâmetros estimados através da relação entre ΔH versus ΔS (Eq.1.14) | 68 |
| Tabela 2.1: Dados experimentais de umidade de equilíbrio versus atividade de água de polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina 10 DE produzida através de três métodos de secagem | 91 |
| Tabela 2.2: Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais da PM55 obtida por diferentes métodos de secagem. Isotermas determinadas a diferentes temperaturas | 92 |
| Tabela 2.3: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de calor isostérico de sorção em função da umidade | 97 |
| Tabela 3.1: Valores das propriedades de qualidade da polpa de manga em pó obtidas por Jaya e Das (2004) | 101 |
| Tabela 3.2: Condições operacionais da secagem no <i>spray dryer</i> | 109 |
| Tabela 3.3: Valores de umidade final (X), atividade de água (a_w) higroscopicidade (Hg), grau de aglomeração (Ag), dispersibilidade (Ds), molhabilidade (Mo) e temperatura de transição vítrea (T_g) do pó de maracujá obtido no <i>spray dryer</i> com diferentes formulações..... | 121 |
| Tabela 3.4: Resultados da colorimetria em polpa de maracujá em pó obtida no <i>spray dryer</i> | 121 |
| Tabela 4.1: Condições dos testes preliminares..... | 144 |
| Tabela 4.2: Planejamento experimental 1 | 146 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.3: Experimentos com adição de amido de milho, goma arábica e maltodextrina DE 10 à polpa de maracujá..... | 146 |
| Tabela 4.4: Planejamento experimental 2: os experimentos de número ímpar correspondem ao secador fluidizado, enquanto os experimentos de número par correspondem ao secador pulso-fluidizado..... | 148 |
| Tabela 4.5: Rendimento do pó produzido em função da concentração de maltodextrina adicionada, da temperatura de secagem e da vazão da polpa..... | 150 |
| Tabela 4.6: Hold-up da polpa de maracujá com diferentes aditivos no processo de secagem por fluidização | 153 |
| Tabela 4.7: Dados de produção não acumulativa de produção de pó de polpa de maracujá a temperatura 65 °C no secador pulso-fluidizado..... | 155 |
| Tabela 4.8: Dados da produção final de polpa de maracujá em pó em diferentes condições de secagem | 166 |
| Tabela 4.9: Resultados para análise da influência do modo e período de injeção | 167 |
| Tabela 4.10: Dados referentes ao rendimento e a umidade do pó produzido em função da concentração de maltodextrina adicionada, da temperatura de secagem e da vazão da polpa | 168 |
| Tabela 4.11: Análise de variância | 169 |

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_w - atividade de água
- a - quantidade de amostra total utilizada no experimento, [M]
- Ag – grau de aglomeração (%)
- b - aumento de massa dos pós, [M]
- C, K, X_m - constantes do modelo de GAB
- C_o e $K_o, \Delta H_c$ e ΔH_K - constantes do modelo de GAB
- DS - molhabilidade (%)
- f - fugacidade da solução
- f_o - fugacidade do solvente puro
- F, G, H - constantes da equação de Lewicki três parâmetros
- Hg – higroscopicidade (%)
- K, c, r - constantes do modelo de Halsey modificado
- K_1, K_2, n_1 e n_2 - constantes do modelo de Peleg
- L^*, a^* e b^* - parâmetros da análise colorimétrica
- M_F - massa de amostra fina que atravessa a peneira, [M]
- m_i - valor experimental
- m_{pi} - o valor predito da umidade de equilíbrio
- m_m - massa de material úmido retido sobre a esfera e leite, [M]
- Mo – molhabilidade, [T]
- m_p - massa das partículas inertes, [M].
- M_T - massa total de amostra, [M]
- N - número de experimentos
- n - número de temperaturas das isotermas
- P - módulo do desvio relativo médio
- p - pressão de vapor de água no alimento, $[L^2.T^{-2}.L^{-2}]$
- P_0 - pressão de vapor da água pura, $[L^2.T^{-2}.L^{-2}]$
- q_0 - calor isostérico de sorção da primeira camada de água, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}]$
- q_{st} - calor isostérico de sorção, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}]$
- Q_{st} - calor isostérico de sorção total, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}]$
- r – constante do modelo de Ferro-Fontan

R - constante dos gases, (8,314 kJ / kmol K), $[L^2.T^{-2}.\theta^{-1}]$
R² - coeficiente de determinação do ajuste
S_j - porcentagem de matéria seca presente no suco reconstituído (%);
S_p - porcentagem de sólidos totais presentes no pó (%);
SSR – soma dos resíduos quadrados
T - temperatura absoluta, $[\theta]$
t - tempo, [T]
T_B - temperatura isocinética, $[\theta]$
T_g - temperatura de transição vítrea, $[\theta]$
T_{hm} - temperatura harmônica, $[\theta]$
T_p – temperatura do produto, $[\theta]$
URE = umidade relativa do ar (%)
W - peso da água utilizada no experimento, [M]
W_i - umidade presente no pó antes da realização do experimento (% b.u.)
X - umidade da amostra, adimensional
X_{eq} - umidade de equilíbrio, adimensional
X_m - teor de umidade na monocamada
X₀ - o teor de umidade característico da monocamada
 ΔS – entropia, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}]$
 ΔH – entalpia, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}]$
 ΔG – energia livre de Gibbs, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}.\theta^{-1}]$

Letras Gregas

α e γ - constantes do modelo de Ferro-Fontan
 λ - calor latente de vaporização da água, $[L^2.T^{-2}.M^{-1}]$
 φ - hold up, (%)

Sub – índices

eq – equilíbrio

B – isocinética

ep – experimental

g – transição vítrea

hm - harmônica

m - monocamada molecular

w - água

o - água pura

p - produto

st - sorção

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| INTRODUÇÃO GERAL | 24 |
| CAPÍTULO 1: Isotermas de sorção de polpa de maracujá em pó pura e na presença de aditivos | 30 |
| RESUMO | 31 |
| 1.1 INTRODUÇÃO | 32 |
| 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 35 |
| 1.2.1 Maracujá | 35 |
| 1.2.2 Características físicas | 37 |
| 1.2.3 Composição química do maracujá..... | 38 |
| 1.2.4 Isotermas de sorção..... | 39 |
| 1.2.5 Modelagem matemática..... | 42 |
| 1.2.6 Propriedades termodinâmicas de sorção..... | 43 |
| 1.2.6.1 Calor isostérico de sorção | 43 |
| 1.2.6.2 Teoria da compensação isocinética | 44 |
| 1.3 MATERIAIS E MÉTODOS | 47 |
| 1.3.1 Matérias-primas e preparação das amostras | 47 |
| 1.3.2 Metodologia..... | 48 |
| 1.3.2.1 Análises Físico-Químicas | 48 |
| 1.3.2.2 Isotermas | 48 |
| 1.3.2.3 Propriedades termodinâmicas de sorção | 49 |
| 1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 1.4.1 Análises físico-químicas..... | 50 |
| 1.4.2 Isotermas de sorção..... | 51 |
| 1.4.3 Teoria da compensação isocinética..... | 66 |
| 1.5 CONCLUSÕES | 69 |
| CAPÍTULO 2: Influência dos tipos de secadores nas isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó e no calor isostérico de sorção | 70 |
| RESUMO | 71 |

| | |
|---|------------|
| 2.1 INTRODUÇÃO | 72 |
| | |
| 2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 74 |
| 2.2.1 Métodos de secagem para obtenção de alimentos em pó..... | 74 |
| 2.2.2 Isotermas de sorção de alimentos em pó..... | 80 |
| 2.2.3 Calor isostérico de sorção | 83 |
| 2.3 MATERIAIS E MÉTODOS | 84 |
| 2.3.1 Matérias-primas e preparo das amostras | 84 |
| 2.3.2 Modelagem matemática..... | 84 |
| 2.3.3 Métodos de secagem | 85 |
| 2.3.3.1 <i>Spray Dryer</i> | 85 |
| 2.3.3.2 Liofilização | 87 |
| 2.3.3.3 Secagem a vácuo..... | 88 |
| 2.3.4 Isotermas..... | 88 |
| 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 90 |
| 2.4.1 Isotermas | 90 |
| 2.4.2 Calor isostérico de sorção | 95 |
| 2.5 CONCLUSÕES | 98 |
| | |
| CAPÍTULO 3: Atributos de qualidade de polpa de maracujá em pó obtida por <i>spray drying</i> | 99 |
| RESUMO | 100 |
| 3.1 INTRODUÇÃO | 101 |
| 3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 103 |
| 3.2.1 Secagem em <i>Spray Dryer</i> | 103 |
| 3.2.2 Atributos de qualidade de produtos alimentícios em pó | 106 |
| 3.2.3 Produção de polpas e sucos de frutas em pó por <i>spray dryer</i> | 110 |
| 3.3 MATERIAIS E MÉTODOS | 113 |
| 3.3.1 Secagem por <i>spray dryer</i> | 113 |
| 3.3.2 Análises físico-químicas da polpa de maracujá em pó..... | 115 |
| 3.3.2.1 Higroscopicidade..... | 116 |
| 3.3.2.2 Aglomeração..... | 116 |
| 3.3.2.3 Dispersibilidade | 117 |
| 3.3.2.4 Molhabilidade..... | 117 |

| | | |
|---------------------|---|------------|
| 3.3.2.5 | Determinação da cor | 117 |
| 3.3.2.6 | Determinação da atividade de água | 118 |
| 3.3.2.7 | Temperatura de transição vítrea | 119 |
| 3.3.2.8 | Teor de sólidos totais | 119 |
| 3.4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 120 |
| 3.5 | CONCLUSÕES | 125 |
| | | |
| CAPÍTULO 4: | Secagem de polpa de maracujá em pó em leito fluidizado | 126 |
| RESUMO | | 127 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO | 129 |
| 4.2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 131 |
| 4.2.1 | Secador do tipo Leito Fluidizado..... | 131 |
| 4.2.2 | Secagem de polpa de fruta..... | 135 |
| 4.3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 139 |
| 4.3.1 | Matérias-primas e preparação das amostras..... | 139 |
| 4.3.2 | Secador Pulso-fluidizado | 139 |
| 4.3.3 | Testes preliminares | 144 |
| 4.3.4 | Avaliação do hold-up..... | 144 |
| 4.3.4.1 | Influência de aditivos no hold-up das esferas e do leito no fim do processo de secagem pulso-fluidizada e no tempo de defluidização do leito | 145 |
| 4.3.4.2 | Influência e amido de milho e a sua mistura com as maltodextrina e goma arábica no hold-up ao longo do tempo de secagem e na produção de pó..... | 146 |
| 4.3.4.3 | Influência das condições operacionais (temperatura de secagem e tipo de secador) e da concentração e tipos de aditivos no hold-up ao longo do tempo de secagem..... | 147 |
| 4.3.5 | Avaliação do rendimento do processo de secagem pulso-fluidizada | 148 |
| 4.3.5.1 | Avaliação do modo de secagem sobre a quantidade de pó produzida..... | 148 |
| 4.3.5.2 | Avaliação da influência das condições operacionais e da concentração de maltodextrina DE 10 no rendimento do processo | 149 |
| 4.4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 151 |
| 4.4.1 | Ensaio preliminares de secagem em leito fluidizado..... | 151 |
| 4.4.2 | Influência de aditivos no hold-up das esferas e do leito no fim do processo de secagem pulso-fluidizada e no tempo de defluidização do leito | 152 |

| | |
|--|------------|
| 4.4.3 Influência de amido de milho e a sua mistura com as maltodextrina e goma arábica no hold-up ao longo do tempo de secagem e na produção de pó | 154 |
| 4.4.4 Influência das condições operacionais (temperatura de secagem, vazão da polpa e tipo de secador) e da concentração e tipos de aditivos no hold-up ao longo do tempo de secagem e na produção de pó | 156 |
| 4.4.5 Rendimento do pó produzido..... | 166 |
| 4.5 CONCLUSÕES | 171 |
| CONCLUSÕES GERAIS | 172 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 173 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS | 174 |
| ANEXOS | 194 |
| ANEXO A - Influência dos diferentes métodos de secagem nas isotermas a 30, 40 e 50 °C | 195 |
| ANEXO B – Termogramas resultantes da análise de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea | 198 |
| ANEXO C – Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 50, 60 e 70% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado | 202 |

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é um país privilegiado por sua diversidade de clima e solo, garantindo uma produção de frutas bastante diversificada. A grande produção é extremamente atrativa do ponto de vista comercial. Entretanto, fatores como a perecibilidade das frutas *in natura*, a sazonalidade, técnicas inadequadas de colheita e pós-colheita contribuem com perdas estimadas em 50% de sua produção. O processo de desidratação, além de ser uma alternativa para a redução de perdas, agrega valor ao produto e proporciona outras maneiras de consumo da fruta ao longo do ano.

O processo de secagem é uma das operações unitárias mais utilizadas para a conservação de alimentos. Já era utilizado na antiguidade, pois permitia obter um produto alimentício com maior tempo de vida. Com o aumento da população e da demanda por alimentos, a indústria de secagem vem adquirindo uma grande importância no setor alimentício. O início do desenvolvimento da indústria de secagem ocorreu em razão do aumento da demanda de alimentos para os soldados nas guerras. A secagem de alimentos foi útil para propósitos militares, já que na secagem o peso e volume dos alimentos são reduzidos, além de aumentar o tempo de vida. Os avanços conseguidos nos campos militares foram transferidos para as indústrias de secagem em geral (IBRAZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1999).

Nos processos de desidratação de alimentos a água é eliminada em maior ou menor grau, e se consegue uma melhor conservação microbiológica, além de retardar as reações químicas e bioquímicas. Ainda que a conservação dos alimentos tenha uma grande importância, a secagem também tem como objetivo reduzir o custo de manuseio, armazenamento e transporte, já que diminui o peso do alimento, e em alguns casos até o volume.

O material que se deseja secar é um fator importante em todos os processos de secagem, já que suas propriedades físicas e químicas têm um papel importante durante a secagem, devido às mudanças que podem ocorrer e os efeitos dessas mudanças na eliminação da água contida no alimento. Um material higroscópico é aquele que contém água ligada que exerce uma pressão de vapor menor que a pressão da água líquida, na mesma temperatura. É de se esperar que produtos que são compostos principalmente de carboidratos se comportem de forma higroscópica, pois os grupos hidroxilas ao redor das moléculas de açúcar permitem que se criem pontes de hidrogênio com a água.

Os frutos tropicais como maracujá, tamarindo, abacaxi, manga, cajá, goiaba e graviola, têm uma especial preferência na dieta dos consumidores. Devido ao seu valor nutritivo e à grande variedade de aromas e sabores, esses frutos, aliados a uma tendência cada vez maior de se consumir alimentos de preparo fácil e rápido, têm contribuído para o aumento do consumo de polpa de frutas tropicais congeladas e desidratadas e também por uma maior preocupação por parte das indústrias, em relação às condições de processo e a qualidade do produto final.

Os sucos e polpas de frutas são utilizados no preparo de diversos produtos, entre os quais podem ser citadas as bebidas carbonatadas, bebidas mistas, xaropes, geléias, etc. Além do uso da polpa congelada, também podem ser processados com o intuito de obter sucos e polpas de frutas em pó, que pode ser utilizada tanto para refrescos em pó, como portadora de sabor e aroma, que pode ser incorporada a produtos industrializados como sorvetes, refrescos e gelatinas em pó, bebidas lácteas, misturas para bolos, alimentos infantis em geral, em substituição aos aditivos e ingredientes artificiais.

A indústria de alimentos em pó vem crescendo nos últimos anos devido às vantagens inerentes ao produto: facilidade de conservação em longo prazo; baixo custo de transporte e armazenamento; versatilidade quanto ao uso (bebidas em pó instantâneas, alimentos infantis, pré-misturas, sopas) e quanto à forma de produção (pós moídos, atomizados, secos em tambor, aglomerados, liofilizados ou simplesmente misturados).

O mercado alimentício brasileiro tem apresentado uma dinâmica tendência para produtos de fácil e rápido preparo, acompanhando as grandes transformações que ocorreram no estilo de vida da população. A falta de tempo para o preparo de refeições em casa e a crescente preocupação com a qualidade de vida, juntamente com a abertura do mercado e o aumento do poder aquisitivo da população de baixa renda, muito contribuiu para esta situação.

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá, com uma produção de 500 mil toneladas anuais. Cerca de 150 espécies de *Passiflora* são nativas do Brasil, das quais 60 produzem frutos que podem ser aproveitados direta ou indiretamente como alimento. O maracujá amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa) é o mais cultivado no Brasil. Estima-se que mais de 60% da produção brasileira de maracujá seja destinada ao consumo *in natura*, e o restante às indústrias de processamento, sendo o suco o principal produto (TODA FRUTA, 2007).

O suco do maracujá oferece ao organismo que o ingere, entre outras coisas, boa quantidade de vitaminas hidrossolúveis, especialmente A e C, sais minerais e fibras. Mas o principal prestígio do maracujá - talvez uma das plantas de uso medicinal mais conhecidas no

Brasil - advém de suas propriedades calmantes e sedativas. Possuidor de características particulares, o maracujazeiro revela sua grande importância pelas qualidades gustativas de seus frutos, farmacodinâmicas e alimentares de seu suco, casca e semente (TODA FRUTA, 2007).

Segundo Durigan (1998), o maracujá é um fruto considerado de difícil conservação, pois, aliado ao murchamento, com a consequente perda de massa fresca e enrugamento da casca, apresenta susceptibilidade a podridões e a fermentação da polpa. O processo de desidratação, além de ser uma alternativa para a redução de perdas devido ao excesso de produção e frutas fora do padrão, pode agregar valor ao produto.

Apesar das grandes vantagens de secar polpa de maracujá, esse processo é dificultado devido ao comportamento pegajoso que as frutas exibem quando submetidas à variação de umidade e temperatura. A pegajosidade dos pós causa aglomeração e aderência nas paredes do secador reduzindo o rendimento do processo e causando danos na qualidade do produto durante seu armazenamento. O fenômeno de pegajosidade é atribuído à baixa massa molar dos açúcares como a frutose, glicose, sacarose e ácidos orgânicos como os ácidos cítrico, málico e tartárico, os quais constituem mais de 90% dos sólidos dos sucos de frutas. Na literatura, este comportamento é atribuído à baixa temperatura de transição vítrea (T_g) dos produtos que estão sendo secos. Nesta temperatura ocorrem mudanças nas propriedades físico-químicas que prejudicam a secagem e o armazenamento desses produtos.

A transição vítrea controla o estado físico e muitas características físicas de sistemas alimentícios e devido ao aumento de mobilidade que ocorre acima da T_g , esta temperatura é considerada como um parâmetro importante para a estabilidade e qualidade no armazenamento de alimentos desidratados e congelados (SOBRAL et al., 2001).

Para as indústrias alimentícias, particularmente aquelas que utilizam processos de conservação por desidratação (secagem e liofilização) ou por processos a baixas temperaturas (congelamento), o conhecimento da temperatura de transição vítrea e do mecanismo da transformação vítrea são de grande interesse (COLLARES, 2001).

A secagem pode ser facilitada por adição de aditivos, que, além de aumentar a temperatura na qual o produto sofre transformações indesejáveis, como a maltodextrina e goma arábica, agem como agentes antiaglomerantes, caso do fosfato tricálcico, e também auxiliam na retenção de aromas, como a goma arábica.

Maltodextrina é o nome comum para oligo e polissacarídeos de glucose, formados durante a decomposição parcial do amido. Por definição, hidrolisados de amido que consistem

em unidades de α -D-glicose ligadas principalmente por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) com uma fórmula geral igual a $[(C_6H_{10}O_5)_n H_2O]$ (KENNEDY; KNILL; TAYLOR, 1995).

Maltodextrinas são produzidas pelo aquecimento do amido (gelatinização) seguido da hidrólise enzimática. O grau de decomposição química fica entre aquele do amido e do xarope de amido, com um DE (Dextrose Equivalente) entre 2 e 20. As maltodextrinas são freqüentemente classificadas pelos seus valores de dextrose equivalente (DE). Usualmente, estes compostos são produzidos na forma de pó. O uso de alta DE proporciona uma maior tendência ao escurecimento, maior higroscopicidade, maior doçura, menor coesividade e estabilidade da emulsão (MURRAY; LUFT, 1993). Seu conteúdo de umidade varia de 3,0 a 5,0%. Estes produtos na forma seca são brancos, têm boa estabilidade (*free-flowing*), com sabor muito suave, e com pouca ou nenhuma doçura. São solúveis em alimentos líquidos comestíveis, incluindo leite, sucos de frutas, sopas e outros produtos aquosos.

São poucos higroscópicos e por essa razão têm aplicação nos produtos onde ganhos significativos de umidade são indesejáveis. Também podem ser usadas em sistemas alimentícios para controlar a cristalização de sacaroses e dextroses. A presença de maltodextrina irá impedir que estes dois açúcares se aglomerem e formem uma estrutura endurecida. As maltodextrinas são especialmente adequadas para desidratação de sucos de frutas, mas são suportes mais caros (DAIUTO; CEREDA, 2003).

A goma arábica é um exudado de árvores acácia, a qual possui muitas espécies nas regiões de clima tropical e subtropical (BEMILLER; WHISTLER, 1996). Quimicamente é um heteropolissacarídeo complexo de estrutura muito ramificada, cuja cadeia principal é formada por unidades de D-galactopiranoose, unidas por ligações glicosídicas em β -D-(1 \rightarrow 3). Cadeias laterais com diferentes estruturas químicas, formadas de D-galactopiranoose, L-ramnose, L-arabinofuranose, e ácido D-glucurônico estão ligadas à cadeia principal por ligações β (1 \rightarrow 6) (POTTER; HOTCHKISS, 1995; BOBBIO; BOBBIO, 1992).

A goma arábica dissolve-se facilmente quando agitada em água. Ela é a única entre as gomas alimentícias que apresenta alta solubilidade e baixa viscosidade em solução facilitando a atomização (ROSEMBERG; KOPELMAN; TALMON, 1990).

Industrialmente, a goma arábica é utilizada para retardar ou prevenir a cristalização de açúcares em produtos de confeitaria, para estabilizar emulsões e para aumentar a viscosidade de alimentos (efeito espessante). Em produtos de laticínios congelados, como nos sorvetes, ela ajuda na formação e retenção de pequenos cristais de gelo. Em bebidas, a goma arábica tem a função de estabilizar a espuma. É especialmente importante como material encapsulante em

mistura de bebidas cítricas em pó com a função de reter os componentes voláteis de flavor (WHISTLE; DANIEL, 1985).

De acordo com Collares, Finzer e Kieckbush (2002) a temperatura de transição vítrea da goma arábica é 10°C maior que a temperatura de transição vítrea da maltodextrina em toda faixa de umidade.

O equipamento mais importante para a secagem de produtos líquidos ou pastosos com ar quente na indústria alimentícia é o secador tipo *spray dryer*. Porém, é um processo que exige altos custos de operação e grande consumo de energia. A liofilização é um método de secagem empregado para alimentos com alto valor agregado. Produz alimentos de alta qualidade, porém com alto custo. Outro método alternativo é a secagem por fluidização, com alternativas de utilizar secador fluidizado, vibro e/ou pulso-fluidizado, entre outras. Esse método de secagem apresenta baixo custo de operação, facilidade de construção e instalação.

Segundo Freire (1992), para a secagem de pastas alimentícias, tais como extratos vegetais, purê de batata, polpa de tomate, polpa de umbu, polpa de urucum, levedura, melaço de cana-de-açúcar e amido, os sistemas de secagem mais investigados são o secador vibro-rotacional e leito vibro-fluidizado com partículas inertes, leito de jorro bidimensional e leito de jorro com turbilhonamento com partículas inertes, secador rotatório de contato direto de particulados, leito fluidizado ativo, *spray dryer* com sorção por contato e secador rotatório com recheio de inertes.

As propriedades dos alimentos em pó devem ser monitoradas para garantir a qualidade do produto, mantendo principalmente as qualidades nutricionais originais da matéria-prima e as propriedades funcionais do produto, como solubilidade e higroscopicidade, além da cor, como atributo sensorial de aceitação pelo consumidor.

O processo de secagem juntamente com a adição de aditivos interfere nas propriedades físico-químicas dos alimentos desidratados. Essas propriedades são importantes atributos de qualidade dos alimentos em pó. Vários autores vêm estudando a influência das condições operacionais do processo de secagem sobre essas propriedades (GOULA; ADAMOPOULOS, 2008; TONON; BRABET; HUBINGER, 2008; SLABIN; SHRESTHA; BHANDARI, 2008; QUEK; CHOK; SWEDLUND, 2007; MARTINELLI, 2008; CANO-CHAUCA ET al., 2005; JAYA; DAS, 2004).

Embasado na importância do estudo dos processos para a produção de polpas de frutas em pó, dificuldade de obtenção destes e no alto custo de produção e operação dos secadores tipo *spray dryer* e liofilizadores, o presente trabalho teve como objetivo contribuir ao estudo de secagem de polpa de maracujá através da análise do comportamento higroscópico dos pós

produzidos por diferentes métodos de secagem e com diferentes tipos e concentrações de aditivos, da caracterização da qualidade da polpa de maracujá em pó obtida por *spray drying* e da avaliação da possibilidade de obtenção de polpa de maracujá em pó utilizando um secador pulso-fluidizado em escala de laboratório.

CAPÍTULO 1: Isotermas de sorção de polpa de maracujá em pó pura e na presença de aditivos

RESUMO

Neste capítulo são apresentadas as isotermas de sorção da polpa de maracujá azedo em pó e a análise dos efeitos da presença de maltodextrina DE 10 (MD) e de goma arábica (GA) sobre as mesmas. As isotermas foram obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, pelo método estático gravimétrico. Foram avaliadas as isotermas da polpa desidratada a vácuo, pura (PP), com adição de 18% de goma arábica (PGA), com 18% (PMD18) e com 55% (PMD55) de maltodextrina DE 10. Os dados experimentais da isoterma de uma solução de 20% de maltodextrina pura obtidos por Pérez-Alonso et al. (2006) a 40 °C foram utilizados para avaliar o comportamento de sorção do aditivo puro, nas mesmas condições da polpa de maracujá desidratada. Observou-se que a adição de maltodextrina DE 10 e de goma arábica à polpa de maracujá desidratada reduziu a umidade de equilíbrio em relação à polpa pura. Entretanto, não houve diferença considerável entre as umidades de equilíbrio das amostras PGA e PMD18. O comportamento de sorção da polpa de maracujá com adição de maltodextrina foi semelhante ao da solução de maltodextrina pura e muito diferente daquele observado para a polpa pura. O aumento da concentração da maltodextrina não influenciou os valores de umidade de equilíbrio. Os dados experimentais das isotermas foram ajustados com diferentes modelos empíricos (Henderson, Oswin, Lewicki com 2 e 3 parâmetros, Ferro-Fontan, Peleg e GAB), dentre os quais o modelo de GAB se ajustou melhor aos dados de sorção. As isotermas apresentaram comportamento típico da curva do tipo II, na classificação de Brunauer. O calor isostérico de sorção da polpa em pó aumentou com o decréscimo do teor de umidade de equilíbrio. O calor isostérico para a polpa com os aditivos testados foi menor em relação à polpa pura. A teoria isocinética mostrou-se válida, pois o valor da temperatura harmônica (T_{hm}) diferiu dos valores da temperatura isocinética (T_B) das amostras. As temperaturas isocinéticas das amostras PMD18 e PGA foram maiores que a das amostras PP. Através da teoria da compensação isocinética pode-se concluir que o processo de sorção da polpa de maracujá com e sem a incorporação de aditivos é um processo espontâneo e é controlado pela entalpia.

1.1 INTRODUÇÃO

A deterioração de um alimento é normalmente resultante do crescimento de microorganismos, atividade enzimática e reações químicas, as quais dependem da presença de água. Vários alimentos podem apresentar o mesmo teor de água, entretanto diferem no grau de perecibilidade (facilidade de deterioração do alimento). Isto é atribuído ao fato de que a água presente no alimento pode ou não estar disponível para o crescimento de microorganismos e reações. Toda a água está sob influência das estruturas biológicas e dos solutos e, portanto se comporta de maneira diferente.

Desta forma existem pelo menos dois tipos de água presente num alimento, água ligada e não ligada. Água não ligada é a água que está fracamente ligada ao substrato, funciona como solvente e permite o crescimento de microorganismos e reações químicas. É eliminada com relativa facilidade. A água ligada interage fortemente com o substrato, é difícil de ser eliminada, não permite o desenvolvimento de microorganismos e não está disponível para reações químicas. Uma das propriedades mais importante é que ela não é congelável. Possui outras propriedades como baixa pressão de vapor, alta energia de ligação, não está disponível como solvente e apresenta baixa mobilidade molecular (FENNEMA, 1985).

A atividade de água (a_w) indica o quanto a água está associada aos constituintes não aquosos e, conseqüentemente a água disponível para o crescimento de microorganismos e para que possam ocorrer reações químicas e bioquímicas.

A atividade de água pode ser correlacionada com velocidades de crescimento microbiano e com outras reações de deterioração. Sendo assim, é um indicador útil quanto à estabilidade de um alimento e sua deterioração (Figura 1.1). O comportamento microbiano está diretamente relacionado com a disponibilidade de água em alimentos. Por meio da secagem, do congelamento, ou da adição de açúcar ou sal, a água livre pode se tornar indisponível e inibir o crescimento microbiano.

O conhecimento das isotermas é essencial para estabelecer condições ideais de conservação, de transformação e do dimensionamento de secadores e das condições de armazenamento. É importante também para conhecer o comportamento higroscópico dos produtos alimentícios em pó.

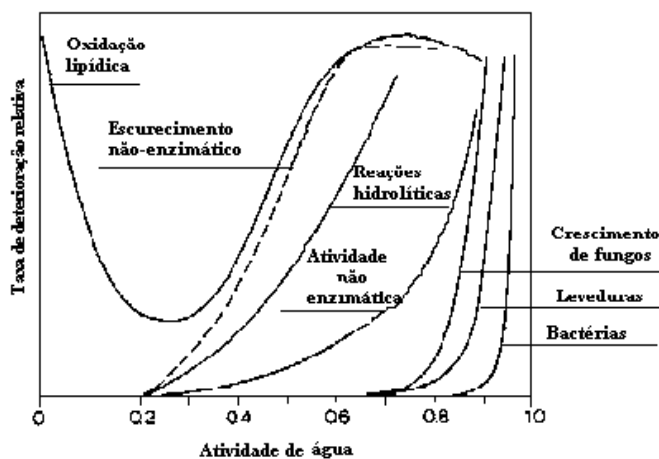


Figura 1.1: Estabilidade do alimento em função de atividade de água (HELDMAN; LUND, 1992).

O calor isostérico de sorção é usado como um indicador do estado em que se encontra a água presente num material biológico (FASINA; SOKHANSANJ; TYLER, 1997), de acordo com o tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção na superfície do alimento. É utilizado para projetar secadores capazes de fornecerem energia acima do calor latente de vaporização da água pura (λ_{vap}), de modo a secar o material atingindo baixos níveis de umidade.

A teoria da compensação isocinética foi originalmente aplicada por Bell (BELL, 1937), que investigou fenômenos físicos e químicos envolvidos na sorção de água. Liu e Guo (2001) afirmaram que, quando uma série de compostos é submetida a reações químicas, ocorrem mudanças paralelas na entalpia e entropia, como por exemplo, quanto mais fortes forem as ligações intermoleculares (relacionada com a entalpia), menor a liberdade configuracional e, portanto maior a ordem do sistema (relacionada com a entropia). Este é o efeito de compensação da entalpia-entropia.

Vários autores vêm aplicando esta teoria no estudo de fenômenos de sorção que ocorrem em alimentos como macadâmia, damasco, figos, ameixas secas e uvas passas (BERISTAIN; GARCÍA; AZUARA, 1996), para a casca e polpa de caqui (TELIS et al., 2000), para materiais ricos em amido (MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005), para manga (TELIS-ROMERO et al., 2005), abacaxi (SIMAL et al., 2007), entre outros.

O objetivo desta etapa do trabalho foi a determinação de isotermas de sorção de polpa de maracujá em pó, analisando o efeito da adição de maltodextrina DE 10 e de goma arábica,

biopolímeros utilizados como adjuvantes durante a desidratação da polpa para obtenção do pó. Foram também estudadas as propriedades termodinâmicas relacionadas ao processo de sorção através do cálculo do calor isostérico de sorção e da aplicação da teoria da compensação isocinética.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Maracujá

Fruta originária da América Tropical, o maracujá tem seu nome derivado da expressão da língua Tupi “Murukuia”, que significa “comida preparada em cuia”.

No século XVII, o Papa Paulo V ficou maravilhado com a forma e cores das flores do maracujá, identificando nelas elementos que recordavam a Paixão de Cristo. Por isso o maracujá também é conhecido como “fruta da paixão” (TODA FRUTA, 2007).

A primeira referência ao maracujá no Brasil ocorreu em 1587, no Tratado Descritivo do Brasil como "erva que dá fruto". Na década de 70, a comercialização do produto baseava-se apenas no mercado "in natura". Nos anos 80, as indústrias extratoras de suco estimularam a expansão da cultura e o mercado do produto industrializado. Na década de 90, a cultura apresentou sua maior expansão em terras paulistas, sendo a alternativa agrícola mais atraente para a pequena propriedade cafeeira, representando uma boa opção, pois o retorno do capital investido é rápido e permite ao produtor dispor de um capital de giro durante quase o ano todo (TODA FRUTA, 2007).

Existem cerca de 420 espécies de *Passifloraceas* na natureza. No Brasil existem cerca de 150 espécies, sendo que aproximadamente 60 são comestíveis. Apenas duas espécies, no momento, são aproveitadas comercialmente no país: o amarelo ou azedo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) e o doce (*Passiflora alata*). O maracujá doce é consumido na sua totalidade *in natura* e, portanto se caracteriza como fruta de mesa (TODA FRUTA, 2007).

O suco do maracujá oferece ao organismo que o ingere, entre outras coisas, boa quantidade de vitaminas hidrossolúveis, especialmente A e C, sais minerais e fibras. Mas o principal prestígio do maracujá - talvez uma das plantas de uso medicinal mais conhecidas no Brasil - advém de suas propriedades calmantes e sedativas. De fato, de seus frutos, folhas e sementes é possível extrair boas quantidades de passiflorina, um sedativo natural. Possuidor de características particulares, o maracujazeiro revela sua grande importância pelas qualidades gustativas de seus frutos, farmacodinâmicas e alimentares de seu suco, casca e semente (TODA FRUTA, 2007).

A área plantada com maracujá amarelo no Brasil vem se mantendo ao redor de 35 mil hectares (ha) com destaque para a região Nordeste, principalmente os Estados da Bahia e de

Sergipe, com cerca de 10 mil e 4 mil ha, respectivamente. A região Sudeste aparece como a segunda região produtora do país, com 10 mil ha, sendo 3,1 mil em São Paulo, 2,6 mil em Minas Gerais e 2,3 mil no Espírito Santo. A produção brasileira é da ordem de 500 mil toneladas anuais. O cultivo do maracujazeiro em escala comercial teve início no começo da década de 70, com o maracujazeiro azedo. Atualmente, o agronegócio do maracujá no Brasil gera R\$ 500 milhões, emprega 250.000 pessoas e pode gerar de 5 a 6 empregos diretos e indiretos por hectare durante 2 anos, com apenas R\$ 12 mil de investimentos (JORNAL DA UNICAMP, 2009).

O maracujá azedo é a espécie cultivada em quase todo o território nacional, representando cerca de 97% da área plantada e do volume comercializado, destacando-se como principais produtores os Estados do Pará, Bahia, Sergipe, São Paulo e Minas Gerais, que juntos são responsáveis pela liderança brasileira na produção mundial dessa fruta.

Atualmente, estima-se que mais de 60% da produção brasileira de maracujá azedo seja destinada ao consumo in natura e o restante seja destinado às indústrias de processamento, sendo suco o principal produto

Os dados da Embrapa colocam o Brasil como o maior produtor e o maior consumidor mundial de maracujá. Juntamente com o Brasil, Colômbia, Peru e Equador são tradicionalmente os principais países produtores de maracujá, sendo os três últimos os maiores exportadores.

A exportação do maracujá tem ocorrido sob a forma de fruta fresca, polpa congelada e suco concentrado, sendo os principais destinos os países europeus e, mais recentemente, a Argentina e o Uruguai no caso de fruta *in natura*. A polpa congelada e o suco concentrado formam a maior parcela, sendo que as frutas conservadas têm sido comercializadas principalmente nos mercados italiano, norte-americano, alemão e argentino (TODA FRUTA, 2007).

1.2.2 Características físicas

O maracujá é um fruto carnososo, do tipo baga, com epicarpo (casca) às vezes lignificado, mesocarpo com espessura que varia de 0,5 a 4,0 cm, endocarpo (polpa) e sementes com arilo carnososo (Figura 1.2). O tamanho e o formato dos frutos são diferenciados conforme a espécie (SILVA; SÃO JOSÉ, 1994). O maracujá amarelo ou azedo possui diâmetro de 4,9 a 7,8 cm, comprimento de 5,4 a 10,4 cm e peso do fruto entre 52,5 e 153,4 g. O rendimento em suco das espécies citadas acima varia de 30 a 40% em relação ao peso do fruto.

De acordo com as condições climáticas da região, podem-se ter duas ou mais safras de frutos por ano. O período de colheita é bastante longo na maioria das regiões brasileiras, sendo maior nas regiões com calor e umidade suficientes para um prolongado período de frutificação e menor naquelas sujeitas a frio mais intenso ou a um período de seca maior. A época da colheita tem início a partir do fim de dezembro e se estende até junho-julho do ano seguinte, podendo, eventualmente, ir até agosto (CARVALHO, 1974). O pico da safra ocorre de fevereiro a abril.

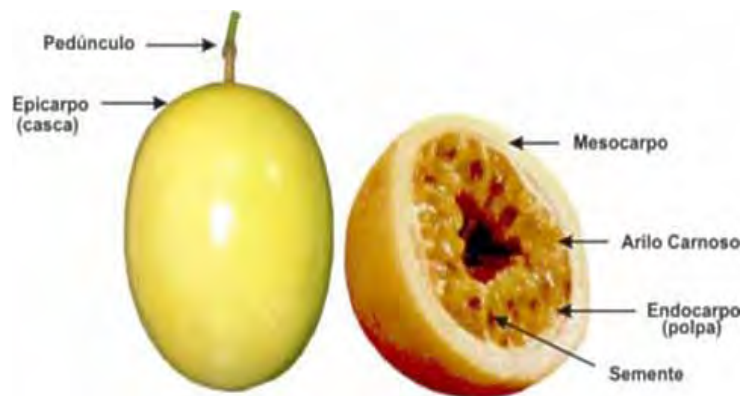


Figura 1.2: Morfologia do maracujá

1.2.5 Composição química do maracujá

Dentre as principais características químicas do suco do maracujá-amarelo citam-se o pH entre 2,7 e 3,1, o teor de sólidos solúveis totais (SST) de 14,9% a 18,6%, valor semelhante ao encontrado por Ciabotti, Braga e Mata (2000) que foi de 14,17 %, e a acidez total titulável (AAT) de 4,9% em ácido cítrico, o que proporciona um ratio (SST/ATT) de 3,4 (SILVA; DURIGAN, 2000).

De acordo com Silva e Durigan (2000), os açúcares são os principais componentes dos sólidos solúveis totais do suco de maracujá. Machado et al. (2003) encontraram porcentagens de açúcares redutores de 3,6%, não-redutores de 7,5% e açúcares totais por volta de 11%. Ciabotti, Braga e Mata (2000) não determinaram os tipos e as concentrações dos açúcares existentes, mas a porcentagem de açúcares totais encontrados no suco *in natura* do maracujá amarelo foi de 8,24%. Na tabela brasileira de composição de alimentos o teor de carboidratos citado é de 12,3% (TACO, 2006).

Os ácidos orgânicos do suco de maracujá-amarelo ou azedo contêm, em média, 83% de ácido cítrico, 15,9% de ácido málico, 0,87% de ácido láctico, 0,20% de ácido malônico e 7,56% de ácido succínico (CHAN; CHANG; CHENCHIN, 1972).

Segundo a tabela brasileira de composição de alimentos (TACO, 2006), o teor de proteínas, lipídios e cinzas é, respectivamente, igual a 2,0, 2,1 e 0,8%.

O teor de ácido ascórbico no suco da fruta, um dos principais indicadores do seu valor nutritivo, é muito variável segundo o local de produção, estágio de desenvolvimento, amadurecimento, temperatura de armazenamento e fotoperiodismo. O teor de ácido ascórbico encontrado por Cereda et al. (1984) foi de 27,87mg/100g.

Já foram identificados 73 compostos voláteis no suco de maracujá-amarelo. Os principais ésteres, 95% do total, que atuam na formação do aroma são o butirato de etila e o hexanoato de etila, sendo este último responsável pelo aroma adocicado do fruto e indica frescor (SALUNKHE; DESAI, 1984; NARAIN; BORA, 1992).

1.2.4 Isotermas de sorção

O conceito de atividade de água é muito usado por pesquisadores e no processamento de alimentos pela indústria. A atividade de água (a_w) é definida pela razão entre a pressão parcial do vapor de água na fase gasosa em equilíbrio com o alimento e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura. No caso da água pura, a relação entre as pressões é 1. Entretanto a atividade de água dos alimentos é sempre inferior a 1, pois os constituintes químicos presentes imobilizam parcialmente a água.

Na realidade, atividade de água é a relação entre a fugacidade da solução (f) e a fugacidade do solvente puro (f_o). Entende-se por fugacidade a tendência do solvente de “escapar da solução”. Porém, a baixas pressões, considerando que a fase vapor apresente comportamento de gás ideal, a atividade pode ser expressa pela Eq. 1.1.

$$a_w = \frac{f}{f_o} \cong \frac{p}{P_o} = \frac{URE}{100} \quad (1.1)$$

onde p é a pressão parcial do vapor de água no sistema e P_o é a pressão de saturação da água líquida pura na mesma temperatura e URE é a umidade relativa de equilíbrio.

No equilíbrio, a atividade de água do alimento se iguala à umidade relativa do ambiente no qual o mesmo se encontra. Nessa condição, o alimento não ganha nem perde água. A relação entre a_w e a umidade relativa de equilíbrio permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder umidade, quando forem expostos a um ar com determinada umidade relativa.

As isotermas são curvas que exibem a variação do teor de umidade de equilíbrio de uma amostra em função de sua atividade de água em uma determinada temperatura. As isotermas podem ser de adsorção (ganho de umidade) ou de dessorção (retirada de umidade).

A isoterma de adsorção geralmente não se sobrepõe à de dessorção. Esse fenômeno é denominado histerese. Histerese é a diferença existente entre as duas curvas. Para um determinado valor de a_w , o conteúdo de umidade da amostra durante o processo de dessorção é maior do que para o de adsorção (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

A intensidade da histerese, a forma das curvas, pontos iniciais e finais pode variar em função de fatores como a natureza do alimento, mudanças físicas que o alimento sofre no

processo de secagem e hidratação, mas o mais importante é a temperatura (a histerese se torna mais evidente em baixas temperaturas).

Na Figura 1.3 é representada uma isoterma dividida em três regiões. Na região I, a água está fortemente ligada ao produto (água não congelável). Essa água é adsorvida pelos sítios polares (grupos fortemente polares) do alimento e também se liga a outras moléculas de água através de pontes de hidrogênio. É denominada água da monocamada. Na região II, a água ocupa os sítios remanescentes, formando várias camadas em torno dos grupos hidrofílicos. Ela está disponível como solvente e é denominada água de multicamadas. Na região III se encontra a água mais fracamente ligada, a qual é congelável e está disponível como solvente.

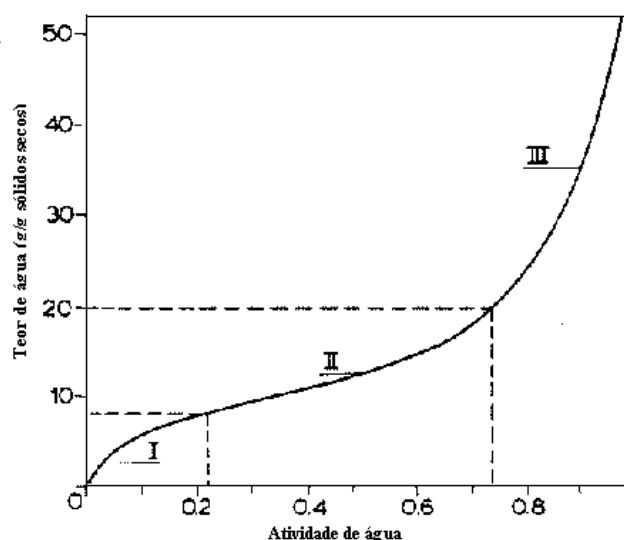


Figura 1.3: Região de isothermas de sorção para produtos alimentícios (HELDMAN; LUND, 1992).

Para a maioria dos alimentos, a forma das isothermas de sorção é sigmoide. Como o comportamento de sorção de água do material é determinado por sua composição química e pelo estado físico-químico de seus constituintes, as isothermas dos produtos alimentícios diferem consideravelmente entre si. Produtos com amido, incluindo os cereais, absorvem mais água a baixas atividades de água em comparação com produtos ricos em proteína, como a carne. Açúcares, em geral, representam um grupo de materiais que exibem dois comportamentos na sorção. No estado amorfo são mais higroscópicos que no estado cristalino (WOLF; SPIESS; JUNG, 1985).

Brunauer et al. (1940) classificaram as isotermas em cinco tipos. A isoterma do tipo I é denominada Langmuir e a do tipo II sigmóide ou em forma de S. Os outros três tipos não possuem nomes especiais. As isotermas de sorção de umidade da maioria dos alimentos apresentam-se não-lineares, sendo classificadas como do tipo II, podendo apresentar pequenas variações conforme a estrutura física, a composição química e a temperatura. De acordo com Okos et al. (1992), as isotermas podem ser influenciadas pela área de superfície e a porosidade dos materiais.

As isotermas constituem uma importante ferramenta para caracterizar os principais componentes dos alimentos responsáveis pela capacidade de sorção de água. De acordo com Alves (2007), geralmente os alimentos ricos em proteínas apresentam o comportamento sigmoidal e os alimentos ricos em açúcares apresentam as curvas na forma exponencial. Apesar desta classificação em função da composição do alimento, outros autores verificaram que para alimentos com distintas composições o comportamento verificado foi o mesmo. Gomes et al. (2002) obtiveram as isotermas de acerola em pó e concluíram que elas apresentavam o tipo III de acordo com a classificação de Brunauer. Hofsky, Figueirêdo e Queiroz (2007) e Alves (2007) estudaram as isotermas de adsorção de pitanga e pequi em pó, respectivamente, e verificaram outro comportamento, agora do tipo II. Goula et al. (2008) relataram que as isotermas de adsorção de polpa de tomate desidratada em spray dryer apresentaram o mesmo comportamento, tipo sigmoidal. McMinn, Al-Muhtaseb, Magee (2005) concluíram que as isotermas de materiais em pó ricos em amido também apresentam isotermas do tipo sigmoidal. Esse mesmo comportamento foi encontrado também para cebola desidratada em forma de retângulo (MAZZA; LEMAGUER, 1978). Pérez-Alonso et al. (2006) relataram que as isotermas de biopolímeros, tais como maltodextrina, também apresentam curvas do tipo sigmoidal.

Lewicki (1997) relata que a classificação das isotermas pode ser baseada nos parâmetros C e K, obtidos através do ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais. As isotermas apresentam comportamento sigmoidal quando os valores encontrados pelo ajuste estão nos seguintes intervalos: $0,24 < K \leq 1$ e $5,67 \leq C \leq \infty$.

1.2.5 Modelagem matemática

Vários autores têm estudado modelos matemáticos que descrevem o comportamento de sorção de umidade. Alguns desses modelos estão baseados na teoria do mecanismo de sorção, outros são empíricos ou semi-empíricos (RIZVI, 1995). Esses modelos descrevem o comportamento do processo de sorção de umidade e possibilitam a quantificação de parâmetros para cada tipo de alimento estudado.

Alguns modelos podem ser considerados mais adequados que outros, pois descrevem com maior precisão o fenômeno de sorção numa ampla faixa de atividade de água e fornecem parâmetros que permitem relacionar o efeito da temperatura sobre as isotermas.

Dentre os modelos disponíveis na literatura, os apresentados abaixo (Equações 1.2 a 1.8) são utilizados para descrever o comportamento das isotermas de alimentos em pó.

$$\text{Henderson (HENDERSON, 1952)} \quad X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1-a_w)}{A} \right]^{\frac{1}{B}} \quad (1.2)$$

$$\text{Oswin (OSWIN, 1946)} \quad X_{eq} = A \cdot \left(\frac{a_w}{(1-a_w)} \right)^B \quad (1.3)$$

$$\text{Lewicki (dois parâmetros) (LEWICKI; WOLF, 1995)} \quad X_{eq} = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1} \quad (1.4)$$

$$\text{Lewicki (três parâmetros) (LEWICKI, 1998)} \quad X_{eq} = \frac{F}{(1-a_w)^G} - \frac{F}{1+a_w^H} \quad (1.5)$$

$$\text{Ferro-Fontan (FERRO-FONTAN et al., 1982)} \quad X_{eq} = \left[\frac{\gamma}{\ln(\alpha/a_w)} \right]^{\frac{1}{r}} \quad (1.6)$$

$$\text{Peleg (PELEG, 1993)} \quad X_{eq} = K_1 \cdot a_w^{n_1} + K_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (1.7)$$

$$\text{Guggenheim – Anderson – de Boer, ou GAB (VAN DEN BERG, 1985)} \quad X_{eq} = \frac{(C-1) \cdot K \cdot a_w \cdot X_m}{1 + (C-1) \cdot K \cdot a_w} + \frac{K \cdot a_w \cdot X_m}{1 - K \cdot a_w} \quad (1.8)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (1.8.a)$$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \quad (1.8.b)$$

onde C, K, X_m são constantes do modelo de GAB; C_o e K_o , ΔH_c e ΔH_K também são constantes obtidas através do modelo de GAB e são relacionadas aos parâmetros C e K respectivamente; R constante universal dos gases (8.314 J/mol K); T é a temperatura absoluta (K); X_{eq} a umidade de equilíbrio (kg/kg massa seca); F, G e H são constantes do modelo de Lewicki (três parâmetros); A e B são constantes dos modelos de Henderson, Oswin, Lewicki (dois parâmetros); K_1 , K_2 , n_1 e n_2 são constantes do modelo de Peleg; α , γ e r são parâmetros do modelo de Ferro-Fontan.

1.2.6 Propriedades termodinâmicas de sorção

1.2.6.1 Calor isostérico de sorção

O calor isostérico de sorção (q_{st}) é definido como a diferença entre o calor isostérico de sorção total (Q_{st}) e o calor latente de vaporização da água. Pode ser determinado usando uma equação derivada da equação de Clausius-Clapeyron (RIZVI, 1995):

$$\left. \frac{d \ln(a_w)}{d(1/T)} \right|_x = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (1.9)$$

onde λ é o calor latente de vaporização da água pura.

A Equação 1.9 é baseada em um valor constante de umidade do sistema e o calor latente de vaporização da água deve ser considerado no limite da temperatura avaliada. No caso de sistemas complexos como os alimentos, a extrapolação para altas temperaturas invalidaria essas considerações devido a mudanças irreversíveis nas propriedades da água do sistema (RIZVI, 1995).

Vários pesquisadores utilizaram o procedimento acima para determinar q_{st} . Tsami (1991) calculou o calor de sorção de água para frutas secas, Kiranoudis et al. (1997) para alguns legumes, Madamba, Driskoll e Buckle (1996) para alho, Gabas et al. (2007) para a polpa de abacaxi em pó, Martinelli (2008) para a polpa de limão em pó, entre outros.

Tsami et al. (1990) relataram a importância da dependência do calor de sorção em função da umidade para processos de secagem. Os autores citados utilizaram uma relação exponencial empírica entre o calor isostérico de sorção e a umidade para algumas frutas secas, proposta da seguinte forma:

$$q_{st} = q_o \exp(-X_{eq}/X_o) \quad (1.10)$$

onde q_o é o calor isostérico de sorção da monocamada de água, e X_o o teor de umidade característico da monocamada.

1.2.6.2 Teoria da compensação isocinética

Uma promissora teoria tem sido considerada para investigar os fenômenos físicos e químicos que envolvem o processo de sorção (AGUERRE; SUAREZ; VIOLLAZ, 1986; MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). É chamada de teoria isocinética, que foi originalmente aplicada por Bell (1937).

A mudança na entropia molar de sorção pode ser calculada através da equação de Gibbs-Helmholtz (RIZVI, 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (1.11)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs e é calculada de acordo com a equação (1.12):

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (1.12)$$

Substituindo-se (1.11) em (1.12), rearranjando-se, temos:

$$\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.13)$$

A entalpia de sorção e a entropia podem ser calculadas através da equação (1.13), graficando $(\ln a_w)$ versus $(1/T)$, para certos valores de teor de umidade do material. Através do coeficiente angular da reta $(-\Delta H/R)$ determina-se a entalpia de sorção e, através do

coeficiente linear ($\Delta S/R$), calcula-se a entropia. Este procedimento é repetido para diferentes valores de umidade, a fim de determinar a dependência do calor isostérico de sorção (q_{st}) com o teor de umidade.

Os valores de ΔH e ΔS proveniente da equação (1.13) podem ser analisados para vários dados de sorção. Esses valores podem ser correlacionados de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta H = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (1.14)$$

onde T_B é a temperatura isocinética.

A entalpia, também denominada calor isostérico de sorção, corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo alimento à pressão constante. Mudanças na entalpia (ΔH) estão associadas a mudanças de energia quando ocorre uma interação entre a água e os sólidos presentes no alimento durante o processo de sorção.

A entropia é uma função de estado e indica o grau de desordem do sistema, de tal forma que quanto maior a desordem, maior a entropia associada a este sistema. Este conceito é importante para analisar os processos envolvidos no processo de sorção de água.

A energia livre de Gibbs (ΔG) também é uma função de estado que indica a quantidade de energia liberada em um processo. De acordo com a equação 1.14, a energia livre de Gibbs pode ser influenciada por duas propriedades termodinâmicas. Quando o processo é espontâneo, a entropia é positiva e a entalpia é negativa, portanto a energia de Gibbs é negativa. Por outro lado, quando a entropia é negativa e a entalpia é positiva, a energia livre de Gibbs é positiva e o processo não é espontâneo. Para os demais casos a temperatura apresenta um papel importante, mas uma avaliação dos valores desses parâmetros irá indicar a espontaneidade ou não da reação (MARCINKOWSKI, 2006).

A teoria da compensação isocinética é válida para o processo de sorção desde que a relação entre entalpia e entropia seja linear. Marcinkowski (2006) afirmou que, quando um sistema contendo diversos compostos passa por uma transformação, geralmente ocorrem alterações na entalpia e na entropia. Quanto mais forte a interação molecular ou a força de ligação entre os compostos, relacionados com a entalpia, maior é a redução na liberdade configuracional e, conseqüentemente maior a ordem do sistema (relacionadas com a entropia). Este é o efeito de compensação da entalpia-entropia.

Krug, Hunter e Grieger (1976) recomendaram um teste para a teoria de compensação que envolve uma comparação da temperatura isocinética com a temperatura harmônica (T_{hm}) que é definida como:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (1.15)$$

onde n é o número de temperaturas utilizadas no cálculo de T_{hm} .

McMinn e Magee (2003) construíram as isotermas de sorção da batata em diferentes temperaturas e concluíram que a relação entre o calor isostérico de sorção e a entropia satisfaz a teoria da compensação isocinética. Os autores obtiveram valores da temperatura isocinéticas maiores que a temperatura harmônica e sugeriram que, neste caso, a microestrutura de alimentos amiláceos é estável e não sofre alteração durante a adsorção de água.

Quando esta teoria é aplicada a um processo de sorção, a entalpia corresponde ao calor isostérico de sorção. O conceito foi aplicado com sucesso para vários produtos alimentícios submetidos a um processo de sorção.

Vários outros autores vêm aplicando esta teoria para fenômenos de sorção que ocorrem em alimentos como a macadâmia, damasco, figos, ameixas secas e uvas passas (BERISTAIN; GARCÍA; AZUARA, 1996), para a casca e polpa de caqui (TELIS et al., 2000), para materiais ricos em amido (MCMINN, AL-MUHTASEB, MAGEE, 2005), para manga (TELIS-ROMERO et al., 2005), abacaxi (SIMAL et al., 2007).

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista/UNESP, Campus de São José do Rio Preto.

1.3.1 Matérias-primas e preparação das amostras

A polpa utilizada nos experimentos foi extraída do maracujá azedo, também conhecido como maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). O maracujá foi caracterizado pelo seu conteúdo de sólidos solúveis, na faixa de 11 a 14 °Brix, e teor de umidade médio de 88%. As frutas foram adquiridas no mercado local de São José do Rio Preto e foram conservadas em uma câmara de resfriamento a 5 °C antes de seu processamento.

A polpa do maracujá em estado de maturação completa foi extraída através de um liquidificador com um filtro interno para a separação das sementes trituradas. A polpa filtrada foi peneirada através de uma peneira de plástico de 1,4 mm.

A mistura dos aditivos à polpa foi feita de forma indireta, isto é, foram preparadas soluções de maltodextrina DE 10 (Corn Products Brasil) e de goma arábica (Synth, Brazil), ambas com teor de 50% de sólidos, dissolvendo-se os sólidos em água destilada a 40 °C. Essas soluções foram então adicionadas à polpa, em proporções tais que resultaram em amostras com 18% de goma arábica (PGA), 18% (PMD18) e 55% (PMD55) de maltodextrina, em base seca, isto é, g aditivo/g sólidos solúveis. As soluções foram adicionadas à polpa de maracujá sob agitação.

As amostras foram submetidas à secagem em uma estufa a vácuo de 600 mmHg a 60 °C (Marconi, modelo MA 033) até atingir peso constante. Ao final da secagem os produtos foram moídos em um moinho de facas (Marconi, modelo MA-340), armazenados em e rapidamente armazenados em recipientes de vidro hermeticamente fechados para uso subsequente.

1.3.2 Metodologia

1.3.2.1 Análises Físico-Químicas

Foram feitas análises físico-químicas para caracterizar a polpa de maracujá *in natura* utilizada. As seguintes análises foram realizadas: acidez, açúcares redutores e totais, cinzas, gordura, umidade, °Brix e pH.

Através do refratômetro digital (Atago Modelo PAL-3) determinou-se o teor de sólidos solúveis (°Brix) da polpa de maracujá. O pH foi determinado pelo pHmetro digital (Gehaka Modelo PG 1800) a 25 °C.

A determinação da umidade da polpa *in natura* foi realizada utilizando o método de secagem em estufa a vácuo (Marconi modelo MA 030) a 60 °C e 600 mmHg por 48 horas. E o teor de cinzas da polpa de maracujá foi determinado pelo método de incineração em mufla (QUIMIS®) a 550 °C.

A análise de acidez total titulável da polpa de maracujá foi realizada segundo metodologia da AOAC (1995). A acidez foi expressa em teor de ácido cítrico. As análises de açúcares totais e redutores da polpa de maracujá foram realizados pelo método de Lane-Eynon (AOAC, 1995). A análise de gordura foi realizada pelo método de Bligh-Dyer (AOAC, 1995).

1.3.2.2 Isotermas

O teor de umidade de equilíbrio das amostras foi determinado nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C pelo método estático gravimétrico (JOWITT et al., 1983). Dez soluções saturadas (NaOH, LiCl, $KC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_2$, NaCl, KCl, $BaCl_2$) foram usadas para obter diferentes umidades relativas numa faixa de 5,9 a 90,7.

Cada solução foi transferida para um pote hermético de 200 ml, que possui no seu interior um tripé, o qual serviu como suporte para os recipientes de plásticos com as amostras. Antes do uso dos potes e suportes, os mesmos foram desinfetados com água sanitária comercial. As amostras de massa inicial conhecida, cerca de 1 g de pó, foram colocadas em

recipientes de plástico suportados pelos tripés. Em seguida os potes foram fechados e armazenados em estufa com temperatura controlada. Foram realizadas quantificações semanais da massa em balança analítica, até que as amostras atingissem massa constante. Após o equilíbrio foram realizadas as medidas de umidade das mesmas. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 4 a 5 semanas. Este tempo foi baseado na variação de peso das amostras, adotando-se como limite aceitável uma variação máxima de 0,1% entre pesagens subsequentes.

1.3.2.3 Propriedades termodinâmicas de sorção

Foi selecionado o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de sorção para o cálculo do calor isostérico de sorção, entalpia e entropia, baseado nas equações 1.9 e 1.13.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Análises físico-químicas

Os resultados das análises físico-químicas da polpa de maracujá *in natura* estão apresentados na Tabela 1.1. Os valores encontrados de teores de açúcares totais e não redutores foram menores em relação aos encontrados por outros autores, enquanto que o valor do teor de açúcar redutor encontrado está na mesma faixa dos dados disponíveis na literatura. Machado et al. (2003) encontraram porcentagens de açúcares redutores de 3,6%, não-redutores de 7,5% e açúcares totais por volta de 11%. Ciaibotti, Braga e Mata (2000) determinaram apenas o teor de açúcares totais relataram um valor de 8,24%, mais próximo do valor encontrado neste estudo. Observou-se neste estudo que as quantidades de açúcares, redutores e não redutores foram praticamente as mesmas, não havendo diferença considerável entre os mesmos na composição físico-química.

As porcentagens que representam o pH, a acidez titulável, umidade e o teor de cinzas estão de acordo com os dados disponíveis na literatura (SILVA; DURIGAN, 2000; TACO, 2006). O teor de sólidos solúveis encontrado foi menor em relação aos dados obtidos por Machado et al. (2003). A maior parte de sólidos solúveis foi representada por açúcares e ácidos, já que, o teor de sólidos solúveis foi 11,7% e a soma dos teores de ácidos e açúcares totais foi 11%.

As diferenças entre os valores encontrados para a polpa de maracujá azedo estudada e os valores disponíveis na literatura podem ser atribuídas às diferentes condições de maturação, à época e local de cultivo e forma de extração da polpa do maracujá azedo.

Tabela 1.1: Composição físico-química da polpa de maracujá azedo.

| Propriedades | (%) |
|--------------------|--------------------------|
| Umidade | 552,93 (b.s.) \pm 3,63 |
| pH | 2,88 \pm 0,01 |
| °Brix | 11,7 \pm 0,40 |
| Acidez titulável | 4,91 \pm 0,06 |
| Açúcares redutores | 2,94 \pm 0,05 |
| Açúcares totais | 6,30 \pm 0,12 |
| Cinzas | 0,89 \pm 0,02 |
| Gordura | 0,83 \pm 0,02 |

1.4.2 Isotermas de sorção

Dados de umidade de equilíbrio versus atividade de água para a polpa de maracujá em pó pura (PP) e com 18 (PMD18) e 55% (PMD55) de maltodextrina e 18% (PGA) de goma arábica nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C estão apresentados na Tabela 1.2. O teor de umidade para cada atividade de água representa o valor médio de três repetições. Os resultados das análises de regressão não-linear para ajuste dos modelos aos dados experimentais estão nas Tabelas 1.3, 1.4, 1.5 e 1.6.

As isotermas obtidas para todas as amostras testadas apresentaram um comportamento de curvas do tipo II, de forma sigmoidal, na classificação de Brunauer (BRUNAUER et al., 1940). Os parâmetros de GAB, C e k, estão dentro da faixa definida por Lewicki (1997) para isotermas do tipo sigmoidal. Este comportamento é similar às isotermas de polpa de pitanga em pó (HOFSKY, FIGUEIRÊDO, QUEIROZ, 2007), polpa de pequi em pó (ALVES, 2007), polpa de tomate em pó (GOULA et al., 2008), maltodextrina pura (PÉREZ-ALONSO et al., 2006).

Tabela 1.2: Dados experimentais de teor de umidade de equilíbrio para polpa de maracujá em pó obtida a vácuo.

| Temperatura | Polpa de maracujá em pó pura (PP) | | Polpa de maracujá em pó com maltodextrina (PMD18) | | Polpa de maracujá em pó com goma arábica (PGA) | | Polpa de maracujá em pó com maltodextrina (PMD55) | |
|-------------|-----------------------------------|----------|---|----------|--|----------|---|----------|
| | a_w | X_{eq} | a_w | X_{eq} | a_w | X_{eq} | a_w | X_{eq} |
| 20 °C | 0,070 | 0,104 | 0,070 | 0,031 | 0,070 | 0,041 | 0,070 | 0,045 |
| | 0,113 | 0,121 | 0,113 | 0,042 | 0,113 | 0,054 | 0,113 | 0,052 |
| | 0,246 | 0,200 | 0,246 | 0,064 | 0,246 | 0,078 | 0,246 | 0,076 |
| | 0,331 | 0,198 | 0,331 | 0,076 | 0,331 | 0,090 | 0,331 | 0,085 |
| | 0,446 | 0,241 | 0,446 | 0,102 | 0,446 | 0,113 | 0,446 | 0,103 |
| | 0,547 | 0,274 | 0,547 | 0,124 | 0,547 | 0,139 | 0,547 | 0,119 |
| | 0,655 | 0,431 | 0,655 | 0,156 | 0,655 | 0,178 | 0,655 | 0,160 |
| | 0,754 | 0,483 | 0,754 | 0,217 | 0,754 | 0,251 | 0,754 | 0,207 |
| | 0,853 | 0,664 | 0,853 | 0,331 | 0,853 | 0,391 | 0,853 | 0,287 |
| 0,907 | 1,022 | 0,907 | 0,380 | 0,907 | 0,458 | 0,907 | 0,381 | |
| 30 °C | 0,069 | 0,101 | 0,069 | 0,024 | 0,069 | 0,032 | 0,069 | 0,039 |
| | 0,112 | 0,121 | 0,112 | 0,032 | 0,112 | 0,042 | 0,112 | 0,047 |
| | 0,223 | 0,178 | 0,223 | 0,061 | 0,223 | 0,077 | 0,223 | 0,076 |
| | 0,324 | 0,206 | 0,324 | 0,068 | 0,324 | 0,083 | 0,324 | 0,079 |
| | 0,439 | 0,253 | 0,439 | 0,087 | 0,439 | 0,105 | 0,439 | 0,097 |
| | 0,526 | 0,281 | 0,526 | 0,099 | 0,526 | 0,119 | 0,526 | 0,108 |
| | 0,635 | 0,382 | 0,635 | 0,161 | 0,635 | 0,193 | 0,635 | 0,168 |
| | 0,756 | 0,526 | 0,756 | 0,199 | 0,756 | 0,239 | 0,756 | 0,203 |
| | 0,835 | 0,669 | 0,835 | 0,260 | 0,835 | 0,315 | 0,835 | 0,258 |
| 0,900 | 0,933 | 0,900 | 0,438 | 0,900 | 0,540 | 0,900 | 0,370 | |
| 40 °C | 0,066 | 0,096 | 0,066 | 0,021 | 0,066 | 0,029 | 0,066 | 0,034 |
| | 0,111 | 0,109 | 0,111 | 0,030 | 0,111 | 0,040 | 0,111 | 0,044 |
| | 0,206 | 0,147 | 0,206 | 0,053 | 0,206 | 0,066 | 0,206 | 0,063 |
| | 0,319 | 0,175 | 0,319 | 0,069 | 0,319 | 0,085 | 0,319 | 0,077 |
| | 0,432 | 0,247 | 0,432 | 0,091 | 0,432 | 0,109 | 0,432 | 0,095 |
| | 0,506 | 0,277 | 0,506 | 0,101 | 0,506 | 0,121 | 0,506 | 0,105 |
| | 0,615 | 0,360 | 0,615 | 0,143 | 0,615 | 0,169 | 0,615 | 0,140 |
| | 0,753 | 0,510 | 0,753 | 0,214 | 0,753 | 0,254 | 0,753 | 0,202 |
| | 0,820 | 0,648 | 0,820 | 0,266 | 0,820 | 0,319 | 0,820 | 0,248 |
| 0,893 | 0,913 | 0,893 | 0,397 | 0,893 | 0,485 | 0,893 | 0,354 | |
| 50 °C | 0,059 | 0,074 | 0,059 | 0,018 | 0,059 | 0,025 | 0,059 | 0,032 |
| | 0,110 | 0,110 | 0,110 | 0,026 | 0,110 | 0,035 | 0,110 | 0,040 |
| | 0,189 | 0,144 | 0,189 | 0,040 | 0,189 | 0,051 | 0,189 | 0,053 |
| | 0,314 | 0,187 | 0,314 | 0,057 | 0,314 | 0,069 | 0,314 | 0,067 |
| | 0,432 | 0,235 | 0,432 | 0,087 | 0,432 | 0,105 | 0,432 | 0,097 |
| | 0,489 | 0,264 | 0,489 | 0,097 | 0,489 | 0,116 | 0,489 | 0,105 |
| | 0,599 | 0,329 | 0,599 | 0,132 | 0,599 | 0,157 | 0,599 | 0,137 |
| | 0,746 | 0,512 | 0,746 | 0,201 | 0,746 | 0,239 | 0,746 | 0,198 |
| | 0,809 | 0,658 | 0,809 | 0,258 | 0,809 | 0,308 | 0,809 | 0,248 |
| 0,884 | 0,788 | 0,884 | 0,380 | 0,884 | 0,461 | 0,884 | 0,349 | |

Tabela 1.3: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá em pó sem aditivos (PP) a diferentes temperaturas.

| Modelo | Parâmetros | Temperatura | | | |
|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
| Henderson | A | 2,592 | 2,686 | 2,625 | 2,876 |
| | B | 1,040 | 1,123 | 1,072 | 1,169 |
| | SSR | $4,33 \times 10^{-3}$ | $2,00 \times 10^{-2}$ | $1,54 \times 10^{-2}$ | $9,46 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,943 | 0,969 | 0,976 | 0,982 |
| Oswin | A | 0,280 | 0,293 | 0,283 | 0,287 |
| | B | 0,544 | 0,518 | 0,546 | 0,514 |
| | SSR | $2,00 \times 10^{-3}$ | $3,00 \times 10^{-3}$ | $1,80 \times 10^{-3}$ | $2,25 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,979 | 0,995 | 0,997 | 0,990 |
| Lewicki-2 | A | 0,280 | 0,293 | 0,283 | 0,287 |
| | B | 0,455 | 0,481 | 0,453 | 0,485 |
| | SSR | $1,52 \times 10^{-2}$ | $3,00 \times 10^{-3}$ | $1,83 \times 10^{-3}$ | $5,25 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,979 | 0,995 | 0,997 | 0,990 |
| Lewicki-3 | F | 0,274 | 0,322 | 0,306 | 0,366 |
| | G | 0,596 | 0,531 | 0,561 | 0,469 |
| | H | 0,193 | 0,350 | 0,405 | 0,585 |
| | SSR | $9,00 \times 10^{-3}$ | $7,30 \times 10^{-4}$ | $4,60 \times 10^{-4}$ | $5,43 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,987 | 0,999 | 0,999 | 0,989 |
| Ferro-Fontan | γ | 0,069 | 0,122 | 0,143 | 0,257 |
| | α | 0,970 | 1,031 | 1,049 | 1,216 |
| | R | 1,738 | 1,400 | 1,262 | 0,971 |
| | SSR | $7,04 \times 10^{-3}$ | $8,26 \times 10^{-4}$ | $3,68 \times 10^{-4}$ | $2,43 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,990 | 0,998 | 0,999 | 0,995 |
| Peleg | K ₁ | 0,492 | 0,386 | 0,390 | 0,302 |
| | n ₁ | 0,707 | 0,526 | 0,589 | 0,466 |
| | K ₂ | 1,960 | 1,102 | 1,126 | 0,849 |
| | n ₂ | 12,948 | 6,471 | 6,452 | 4,079 |
| | SSR | $1,07 \times 10^{-2}$ | $1,54 \times 10^{-3}$ | $1,49 \times 10^{-3}$ | $1,18 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,985 | 0,997 | 0,997 | 0,997 |
| GAB | C | 39,457 | 21,275 | 15,176 | 9,137 |
| | K | 0,945 | 0,922 | 0,928 | 0,866 |
| | X _m | 0,142 | 0,159 | 0,157 | 0,180 |
| | SSR | $1,05 \times 10^{-2}$ | $7,20 \times 10^{-4}$ | $9,79 \times 10^{-4}$ | $3,84 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,985 | 0,998 | 0,998 | 0,992 |

Tabela 1.4: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá com 18% de maltodextrina DE 10.

| Modelo | Parâmetros | Temperatura | | | |
|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| | | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
| Henderson | A | 6,526 | 5,005 | 5, 502 | 5,239 |
| | B | 1,047 | 0,85 | 0,924 | 0,879 |
| | SSR | $2,07 \times 10^{-3}$ | $5,90 \times 10^{-3}$ | $1,95 \times 10^{-3}$ | $1,31 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,987 | 0,96 | 0,985 | 0,989 |
| Oswin | A | 0,117 | 0,1 | 0,106 | 0,1 |
| | B | 0,534 | 0,651 | 0,616 | 0,653 |
| | SSR | $1,38 \times 10^{-3}$ | $1,99 \times 10^{-3}$ | $1,43 \times 10^{-4}$ | $3,19 \times 10^{-5}$ |
| | R ² | 0,989 | 0,986 | 0, 998 | 0,999 |
| Lewicki-2 | A | 0,117 | 0,1 | 0,106 | 0,1001 |
| | B | 0,465 | 0,348 | 0,383 | 0,346 |
| | SSR | $1,38 \times 10^{-3}$ | $1,99 \times 10^{-4}$ | $1,43 \times 10^{-4}$ | $3,19 \times 10^{-5}$ |
| | R ² | 0,989 | 0,986 | 0,999 | 0,999 |
| Lewicki-3 | F | 0,152 | 0,091 | 0, 114 | 0, 106 |
| | G | 0,478 | 0,7158 | 0, 616 | 0, 655 |
| | H | 0,685 | 0,368 | 0, 632 | 0, 735 |
| | SSR | $1,40 \times 10^{-3}$ | $1,40 \times 10^{-3}$ | $1,11 \times 10^{-4}$ | $0,341 \times 10^{-5}$ |
| | R ² | 0,989 | 0, 995 | 0,999 | 0,999 |
| Ferro-Fontan | γ | 0,107 | 0,026 | 0,068 | 0, 085 |
| | α | 1,180 | 0, 980 | 1,07 | 1, 095 |
| | R | 0,952 | 1, 393 | 1, 057 | 0, 948 |
| | SSR | $6,36 \times 10^{-4}$ | $1,29 \times 10^{-3}$ | $2,86 \times 10^{-4}$ | $1,83 \times 10^{-4}$ |
| | R ² | 0,997 | 0, 991 | 0,997 | 0,998 |
| Peleg | K ₁ | 0,41 | 1, 093 | 0, 536 | 0,549 |
| | n ₁ | 4,891 | 14, 689 | 7, 586 | 7,558 |
| | K ₂ | 0,139 | 0, 226 | 0, 186 | 0,184 |
| | n ₂ | 0,556 | 1,007 | 0, 826 | 0,922 |
| | SSR | $3,63 \times 10^{-4}$ | $1,21 \times 10^{-3}$ | $2,36 \times 10^{-4}$ | $1,20 \times 10^{-4}$ |
| | R ² | 0,997 | 0,991 | 0, 998 | 0, 999 |
| GAB | C | 6,934 | 13, 464 | 6,906 | 4,870 |
| | K | 0,896 | 0,973 | 0,941 | 0,946 |
| | X _m | 0,075 | 0,053 | 0,064 | 0,064 |
| | SSR | $8,50 \times 10^{-4}$ | $1,38 \times 10^{-3}$ | $1,19 \times 10^{-4}$ | $5,15 \times 10^{-5}$ |
| | R ² | 0,996 | 0,990 | 0,999 | 0,999 |

Tabela 1.5: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá com 18% de goma arábica a diferentes temperaturas.

| Modelo | Parâmetros | Temperatura | | | |
|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
| Henderson | A | 5,241 | 4,15 | 4,56 | 4,42878 |
| | B | 1,006 | 0,834 | 0,911 | 0,87436 |
| | SSR | $4,14 \times 10^{-3}$ | $1,02 \times 10^{-2}$ | $3,90 \times 10^{-3}$ | $2,63 \times 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,977 | 0,953 | 0,979 | 0,985 |
| Oswin | A | 0,135 | 0,12 | 0,127 | 0,12 |
| | B | 0,55 | 0,66 | 0,622 | 0,655 |
| | SSR | $2,06 \times 10^{-3}$ | $3,61 \times 10^{-3}$ | $4,019 \times 10^{-4}$ | $1,54 \times 10^{-4}$ |
| | R ² | 0,988 | 0,983 | 0,997 | 0,999 |
| Lewicki-2 | A | 0,135 | 0,12 | 0,127 | 0,12 |
| | B | 0,449 | 0,339 | 0,377 | 0,344 |
| | SSR | $2,06 \times 10^{-3}$ | $3,61 \times 10^{-3}$ | $4,01 \times 10^{-4}$ | $1,53 \times 10^{-4}$ |
| | R ² | 0,988 | 0,983 | 0,997 | 0,999 |
| Lewicki-3 | F | 0,156 | 0,104 | 0,128 | 0,119 |
| | G | 0,533 | 0,745 | 0,651 | 0,686 |
| | H | 0,518 | 0,265 | 0,506 | 0,6 |
| | SSR | $2,03 \times 10^{-3}$ | $2,23 \times 10^{-3}$ | $1,47 \times 10^{-4}$ | $5,80 \times 10^{-5}$ |
| | R ² | 0,989 | 0,989 | 0,999 | 0,999 |
| Ferro-Fontan | γ | 0,096 | 0,029 | 0,065 | 0,081 |
| | α | 1,120 | 0,969 | 1,039 | 1,061 |
| | R | 1,041 | 1,463 | 1,149 | 1,028 |
| | SSR | $1,05 \times 10^{-3}$ | $1,71 \times 10^{-3}$ | $3,15 \times 10^{-4}$ | $2,09 \times 10^{-4}$ |
| | R ² | 0,994 | 0,992 | 0,998 | 0,998 |
| Peleg | K ₁ | 0,532 | 1,343 | 0,696 | 0,697 |
| | n ₁ | 5,025 | 14,148 | 7,743 | 7,774 |
| | K ₂ | 0,146 | 0,025 | 0,209 | 0,213 |
| | n ₂ | 0,462 | 0,933 | 0,759 | 0,862 |
| | SSR | $8,89 \times 10^{-4}$ | $1,91 \times 10^{-3}$ | $3,39 \times 10^{-4}$ | $2,17 \times 10^{-4}$ |
| | R ² | 0,997 | 0,991 | 0,998 | 0,998 |
| GAB | C | 10,078 | 17,393 | 9,075 | 6,236 |
| | K | 0,918 | 0,980 | 0,952 | 0,956 |
| | X _m | 0,08 | 0,063 | 0,073 | 0,073 |
| | SSR | $1,40 \times 10^{-3}$ | $2,06 \times 10^{-3}$ | $1,44 \times 10^{-4}$ | $9,70 \times 10^{-5}$ |
| | R ² | 0,992 | 0,990 | 0,999 | 0,999 |

Tabela 1.6: Parâmetros estimados pelos modelos de ajuste de isotermas para a polpa de maracujá com 55% de maltodextrina DE 10 a diferentes temperaturas.

| Modelo | Parâmetros | Temperatura | | | |
|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
| Henderson | A | 7,638 | 7,825 | 7,540 | 6,994 |
| | B | 1,134 | 1,141 | 1,101 | 1,061 |
| | SSR | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 |
| | R ² | 0,967 | 0,964 | 0,972 | 0,979 |
| Oswin | A | 0,118 | 0,116 | 0,111 | 0,110 |
| | B | 0,504 | 0,513 | 0,535 | 0,560 |
| | SSR | 5,47x10 ⁻⁴ | 1,22x10 ⁻⁴ | 3,16x10 ⁻⁴ | 1,90x10 ⁻⁴ |
| | R ² | 0,997 | 0,992 | 0,996 | 0,998 |
| Lewicki-2 | A | 0,118 | 0,116 | 0,111 | 0,110 |
| | B | 0,495 | 0,486 | 0,464 | 0,439 |
| | SSR | 5,47x10 ⁻⁴ | 9,81x10 ⁻⁴ | 3,16x10 ⁻⁴ | 1,90x10 ⁻⁴ |
| | R ² | 0,994 | 0,990 | 0,996 | 0,998 |
| Lewicki-3 | F | 0,131 | 0,130 | 0,121 | 0,119 |
| | G | 0,516 | 0,521 | 0,549 | 0,573 |
| | H | 0,311 | 0,363 | 0,394 | 0,460 |
| | SSR | 8,98x10 ⁻⁵ | 6,69x10 ⁻⁴ | 6,51x10 ⁻⁵ | 5,83x10 ⁻⁵ |
| | R ² | 0,999 | 0,993 | 0,999 | 0,999 |
| Ferro-Fontan | γ | 0,030 | 0,030 | 0,038 | 0,052 |
| | α | 1,026 | 1,024 | 1,039 | 1,062 |
| | R | 1,461 | 1,444 | 1,319 | 1,188 |
| | SSR | 8,29x10 ⁻⁵ | 7,33x10 ⁻⁴ | 9,63x10 ⁻⁵ | 7,95x10 ⁻⁵ |
| | R ² | 0,999 | 0,992 | 0,998 | 0,999 |
| Peleg | K ₁ | 0,149 | 0,165 | 0,152 | 0,159 |
| | n ₁ | 0,479 | 0,576 | 0,569 | 0,641 |
| | K ₂ | 0,429 | 0,440 | 0,437 | 0,446 |
| | n ₂ | 6,267 | 7,095 | 6,546 | 6,520 |
| | SSR | 2,31x10 ⁻⁴ | 0,001 | 1,42x10 ⁻⁴ | 1,83x10 ⁻⁴ |
| | R ² | 0,997 | 0,989 | 0,998 | 0,998 |
| GAB | C | 27,196 | 21,024 | 16,663 | 11,969 |
| | K | 0,918 | 0,919 | 0,926 | 0,930 |
| | X _m | 0,063 | 0,063 | 0,061 | 0,065 |
| | SSR | 8,06x10 ⁻⁵ | 7,55x10 ⁻⁴ | 5,53x10 ⁻⁵ | 9,87x10 ⁻⁵ |
| | R ² | 0,996 | 0,992 | 0,999 | 0,998 |

O teor de umidade de equilíbrio tende a diminuir com o aumento da temperatura em uma determinada atividade de água. A extensão desse decréscimo depende da composição dos alimentos (RIZVI, 1995). Por outro lado, observa-se nas Figuras 1.4, 1.5, 1.6 e 1.7 que a temperatura não teve um efeito muito pronunciado sobre os valores da umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó. Hubinger et al. (1992) verificaram que as isotermas de abacaxi, manga e goiaba desidratadas a vácuo, nas temperaturas de 25 e 50 °C, apresentaram o mesmo comportamento, observado neste estudo, quanto à influência da temperatura nas isotermas. A similaridade apresentada por estas isotermas provavelmente está relacionada à composição semelhante dos produtos analisados e à mesma forma final do produto. Os produtos são obtidos através do mesmo método, as temperaturas das isotermas são muito próximas, além disso, as polpas utilizadas apresentam alto teor de açúcares.

Gabas, Telis-Romero e Menegalli (1999) verificaram que a polpa de uva apresentou uma maior dependência com a umidade de equilíbrio em relação à casca. Entretanto, Gabas, Menegalli e Telis-Romero (2000) observaram o mesmo comportamento para a casca e para a polpa de caqui: a umidade de equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura. Gabas et al. (2007) e Martinelli (2008) também não observaram efeito considerável da temperatura sobre as isotermas de abacaxi em pó e limão em pó, ambos com 18% de maltodextrina, obtidos por secagem a vácuo.

Para atividade de água acima de 0,8 observou-se o cruzamento das isotermas da polpa de maracujá em pó. Outros estudos já reportaram a inversão do efeito da temperatura com o aumento da atividade de água, o que se manifesta na forma do cruzamento das curvas na região de $a_w \geq 0,7$ e se observa geralmente em produtos com alto teor de açúcar, como é o caso das polpas de frutas (TELIS-ROMERO et al., 2005; TSAMI et al., 1990; PÉREZ-ALONSO et al., 2006; SOBRAL; LEBERT; BIMBENET, 1999). De acordo com Saltamarch e Labuza (1980), para produtos alimentícios ricos em açúcar, em altas atividades de água, ocorre a dissolução do açúcar e o açúcar cristalino é convertido em amorfo. Ocorre um grande aumento na quantidade de água absorvida nesta transição, pois aumenta o número de sítios disponíveis depois da quebra da estrutura cristalina do açúcar (AYRANCY; AYRANCI; DOGANTAN, 1990).

O modelo de GAB ajustou-se bem aos dados experimentais. Apresentou valores de R^2 superiores a 0,99 e SSR menores que 0,001 para a maioria das amostras analisadas. Portanto, as linhas sólidas das Figuras 1.4 a 1.7 representam o modelo de GAB.

Os valores dos parâmetros de ajuste do modelo de GAB, X_m , C e K, obtidos para as diferentes formulações do produto e para as diferentes temperaturas, são apresentados nas

Tabelas 1.3, 1.4, 1.5 e 1.6.

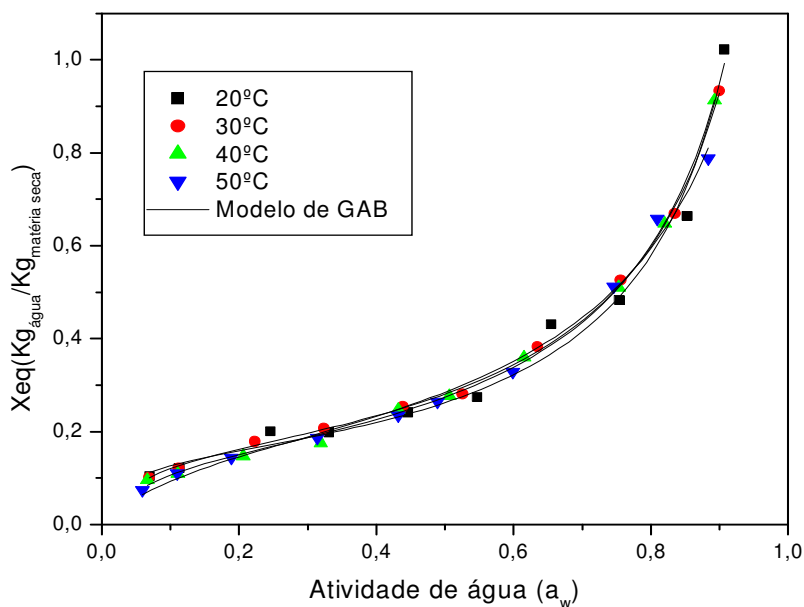


Figura 1.4: Isotermas de sorção da polpa de maracujá sem aditivos (PP) em diferentes temperaturas.

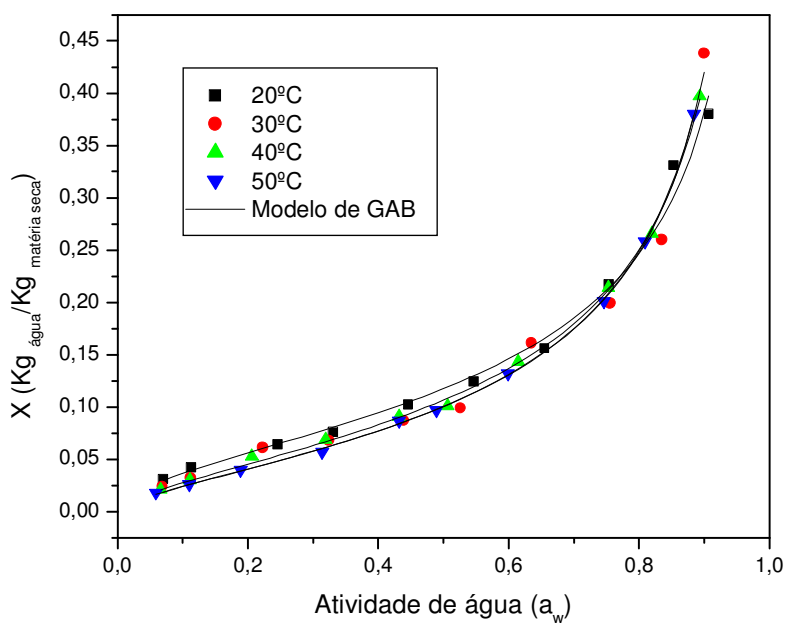


Figura 1.5: Isoterma de sorção da polpa de maracujá em pó com 18% de maltodextrina 10 DE (PMD18) em diferentes temperaturas.

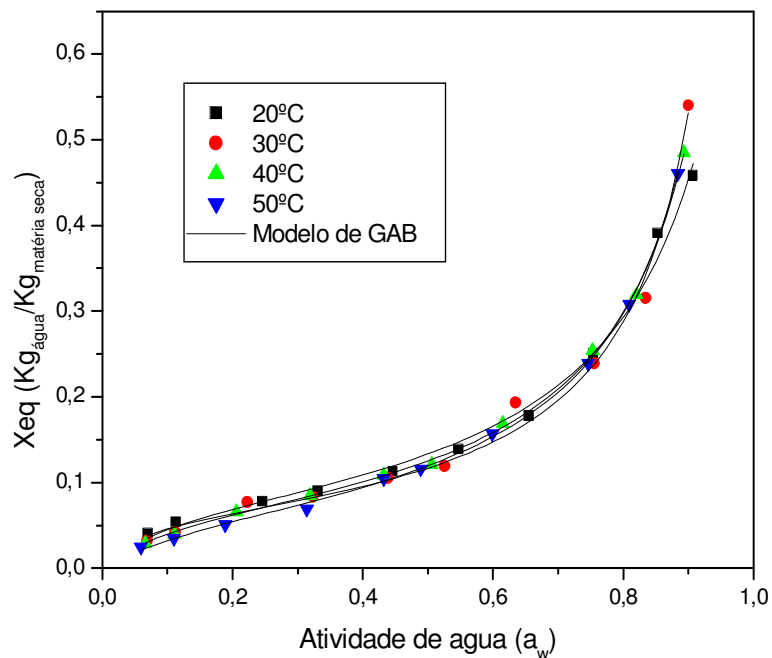


Figura 1.6: Isoterma de sorção da polpa de maracujá em pó com 18% goma arábica (PGA) em diferentes temperaturas.

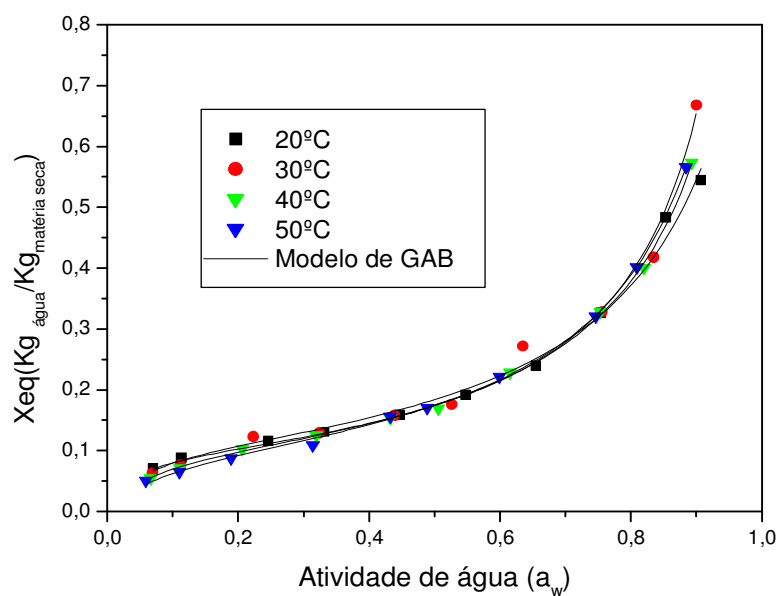


Figura 1.7: Isoterma de sorção da polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina (PMD55) em diferentes temperaturas.

O conceito de teor de umidade da monocamada (X_m) tem sido bastante estudado em alimentos, devido à sua relação com a estabilidade química e física dos alimentos desidratados. O valor de X_m indica a quantidade de água que é fortemente adsorvida, formando uma primeira camada monomolecular na superfície dos alimentos. Esse valor é considerado como um valor ótimo para assegurar a estabilidade dos mesmos. Para o pó de maracujá puro, a faixa de valores de X_m encontrada foi de 14,23 a 18,02% (base seca), com uma tendência decrescente de X_m com o aumento da temperatura de 20 a 50 °C. Para frutas em pedaços como manga (TELIS-ROMERO et al., 2005) e ameixas (GABAS; MENEGALLI; TELIS-ROMERO, 2000), a faixa encontrada foi de 10,9 a 15,2 (% base seca).

A Equação (1.8a) prediz o aumento no parâmetro C com o decréscimo na temperatura. Um comportamento compatível foi observado neste trabalho para o pó de maracujá puro: um aumento na temperatura de 20 a 50 °C diminuiu o valor de C. Iglesias e Chirife (1992) estudaram mais de 30 alimentos diferentes e relataram que, em 74% deles, C não diminuiu com o aumento da temperatura, provavelmente devido a mudanças irreversíveis associadas com temperatura crescente, como reações enzimáticas e a desnaturação de proteínas.

O valor de K representa uma medida das interações entre as moléculas das multicamadas com o adsorvente. Os valores de K para o pó de maracujá puro apresentaram pequenas variações. A faixa encontrada foi de 0,866 a 0,945. Com o aumento de temperatura, o valor de K decresceu pouco.

Os resultados dos ajustes do modelo de GAB aos dados experimentais da polpa de maracujá em pó com aditivos apresentaram valores de teor de umidade da monocamada menores que os resultados para o pó puro, isto é, sem agentes encapsulantes. Para as amostras PMD18, a faixa de valores de X_m encontrada foi de 5,38 a 7,54% (base seca), para amostras com PMD55, a faixa foi 6,1 a 6,5% (base seca), que apresentou a menor variação, e para amostras PGA, a faixa de encontrada foi de 8,05 a 6,31% (base seca). Os valores de X_m para amostras com materiais encapsulantes não mostraram uma dependência clara com a temperatura.

Pérez-Alonso et al. (2006) obtiveram valores de X_m entre 6,96 e 7,35% (base seca) para maltodextrina pura (DE 10) e uma faixa de 8,11 a 11,00% (base seca) para goma arábica pura, na faixa de temperatura de 25 a 40 °C, estando de acordo com o presente trabalho, uma vez que para as amostras PMD18 os valores de X_m resultaram menores do que os das amostras PGA. Silva, Sobral e Kieckbusch (2006) observaram que a adição de 30% de maltodextrina DE 20 em polpa de camu-camu reduziu o valor de X_m de 15,8 para 6,5% (base seca), efeito bem parecido ao observado para a polpa de maracujá em pó. Righetto e Netto

(2005) calcularam valores de X_m entre 4,52 e 5,43% (base seca) para suco de acerola imatura com 20% de maltodextrina DE 25, desidratado em spray dryer a temperatura de 25, 34 e 45 °C. Foram observadas pequenas diferenças em X_m quando a maltodextrina foi substituída por 20% de goma arábica: X_m variou de 4,80 a 5,44 (% base seca). Por outro lado, no estudo de óleo de laranja essencial encapsulado com misturas de maltodextrina e goma arábica, Asheri (1999) encontrou menores valores de X_m que variaram entre 1,8 a 3,1% (base seca).

Para as amostras PMD18, o parâmetro C a 20°C foi 6,93; na faixa de 30 a 50 °C o valor decresceu de 13,46 para 4,87. Já as amostras com PMD55 apresentaram uma redução de C com o aumento na temperatura (27,19 a 11,96). Para as amostras PGA o valor de C a 20 °C foi de 10,07; na faixa de 30 a 50 °C, o valor decresceu de 17,39 para 6,23.

Embora Pérez-Alonso et al. (2006) tenham encontrado valores para o parâmetro C da mesma ordem dos obtidos neste trabalho, 5,26 a 18,83, esse parâmetro mostrou tendências distintas. Para as amostras de PMD18 o valor de C diminuiu com o aumento da temperatura, enquanto para as amostras PGA, C aumentou com a elevação da temperatura.

Righetto e Netto (2005) também observaram uma variação de C com a temperatura para amostras com maltodextrina na produção de pó de suco de acerola. Por outro lado, amostras com goma arábica apresentaram uma diminuição de C com o aumento na temperatura. Silva, Sobral e Kieckbusch (2006) observaram que a maltodextrina reduziu o valor de C em polpa de camu-camu desidratada.

O parâmetro K praticamente não foi afetado pela presença dos materiais encapsulantes. Para as amostras de PGA, PMD18 e PMD55 os valores encontrados estão em uma pequena faixa de 0,89 a 0,97, enquanto para as amostras de PGA estão na faixa de 0,91 a 0,98. Righetto e Netto (2006) não observaram uma variação de K com a presença de maltodextrina ou goma arábica. Pérez-Alonso et al. (2006) observaram valores de K ligeiramente mais baixos para polímeros puros (MD 10 DE, GA e goma mesquita).

Embora as isotermas de PP e com aditivos tenham apresentado o mesmo comportamento qualitativo, notaram-se diferenças consideráveis nos valores de umidade de equilíbrio para as amostras estudadas. Estas diferenças estão claramente mostradas nas Figuras 1.8, 1.9, 1.10 e 1.11. Observou-se que as isotermas das amostras PP apresentaram maiores valores de umidades de equilíbrio em relação às amostras com maltodextrina e goma arábica, para todas as temperaturas estudadas. Estes resultados mostram que esses aditivos provocam mudanças no comportamento higroscópico da polpa de maracujá desidratada. A forte interação entre a água e os açúcares presentes na polpa das frutas justifica a alta higroscopicidade dos pós. As moléculas dos açúcares estabelecem ligações intermoleculares

com a molécula de água em razão dos terminais polares presentes nas moléculas dos açúcares. A presença dos aditivos reduz a umidade de equilíbrio devido ao comportamento não-higroscópico dos mesmos. Os aditivos agem como uma barreira física que impedem a ligação entre a água e os açúcares reduzindo a umidade ou também podem interagir com as moléculas dos açúcares e ocupar os lugares disponíveis para a ligação com a água.

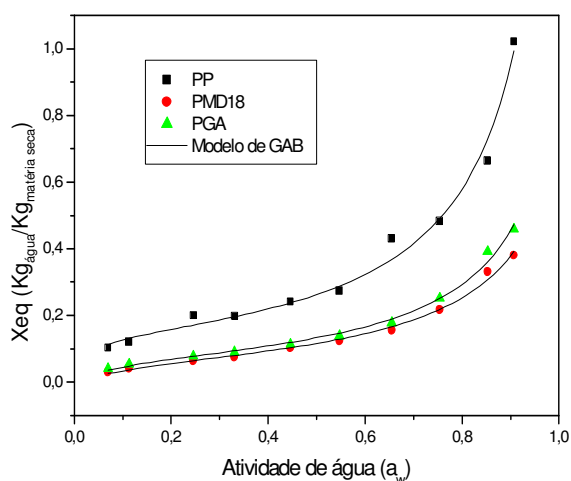


Figura 1.8: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isoterma de sorção do maracujá em pó a 20 °C.

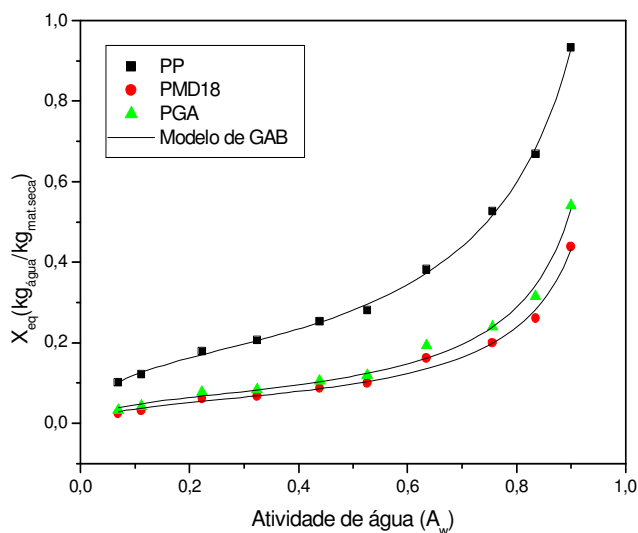


Figura 1.9: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isoterma de sorção do maracujá em pó a 30 °C.

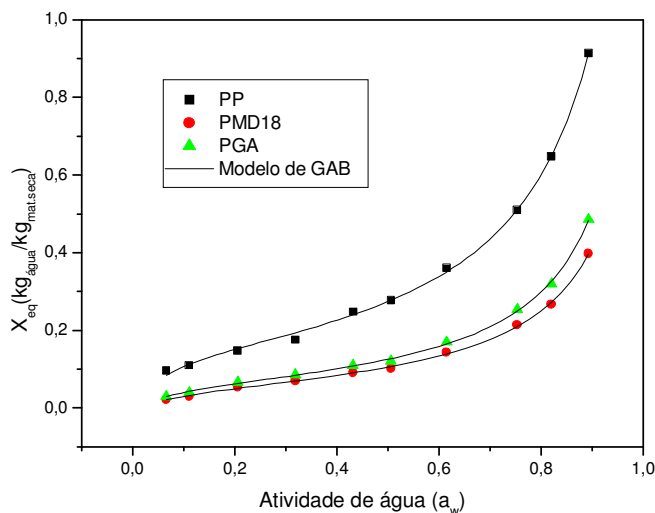


Figura 1.10: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isoterma de sorção do maracujá em pó a 40 °C.

Por outro lado, as diferenças nos valores de umidade de equilíbrio para as amostras PMD18 e PGA foram pequenas entre si, de modo que se pode afirmar que o tipo de aditivo utilizado não influenciou de modo considerável os valores de umidade de equilíbrio de sorção.

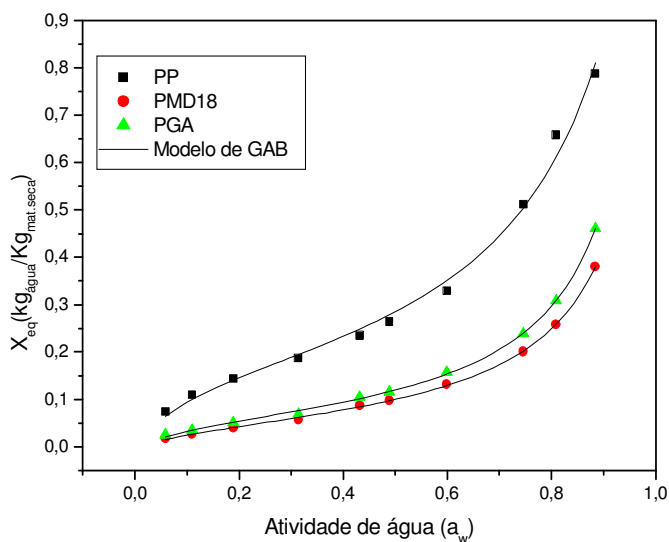


Figura 1.11: Influência da maltodextrina 10 DE e da goma arábica nas isoterma de sorção do maracujá em pó a 50 °C.

Na Figura 1.12 observa-se o efeito da concentração dos aditivos sobre as isotermas de sorção a 40°C. Os dados das isotermas da maltodextrina pura foram obtidos no trabalho de Pérez-Alonso et al. (2006). Para uma mesma atividade de água, os valores de umidade de equilíbrio da PP foram maiores em comparação a polpa com adição de maltodextrina e a solução de maltodextrina pura, porém o comportamento qualitativo das curvas de sorção foi similar, exceto para $a_w \geq 0,8$, onde o aumento da umidade de equilíbrio da polpa pura é muito mais acentuado do que nas demais amostras. Não houve diferença considerável entre os valores de umidade de equilíbrio das amostras PMD18, PMD55 e da maltodextrina pura. Portanto, o comportamento de sorção da polpa de maracujá em pó com adição de maltodextrina é semelhante ao da maltodextrina pura e difere muito em relação à polpa de maracujá em pó pura.

O calor isostérico de sorção foi determinado aplicando a equação de Clausius-Clapeyron (Eq. 1.9) aos dados experimentais de sorção.

Observa-se na Figura 1.13 que o calor isostérico de sorção aumentou com o decréscimo do teor de umidade de equilíbrio. Isto reflete a força da ligação da água na ocupação inicial dos sítios polares mais ativos para formar a monocamada de moléculas de água na superfície (maior energia de ligação), seguida de um decréscimo progressivo de sítios polares com menor energia de ativação das ligações (TSAMI, 1990). Para baixos teores de umidade, os valores de q_{st} para a polpa de maracujá pura são maiores que o valor do calor latente da água pura a 50 °C (43,2 KJ/mol), indicando que a energia de ligação entre as moléculas de água e os sítios de sorção é maior que a energia de ligação entre as moléculas de água pura na fase líquida (MASUZAWA; STERLING, 1968).

Observou-se uma diferença considerável na inclinação das curvas da amostra sem aditivos em relação às curvas dos produtos com aditivos. A curva de PP decresceu acentuadamente com o aumento do teor de umidade, enquanto que para as amostras com aditivos o calor isostérico decresceu moderadamente. O valor de q_{st} para a PP, PMD18, PM55 e PGA no teor de umidade de 0,3% é aproximadamente zero, isto é, o calor isostérico de sorção total é aproximadamente igual ao da água.

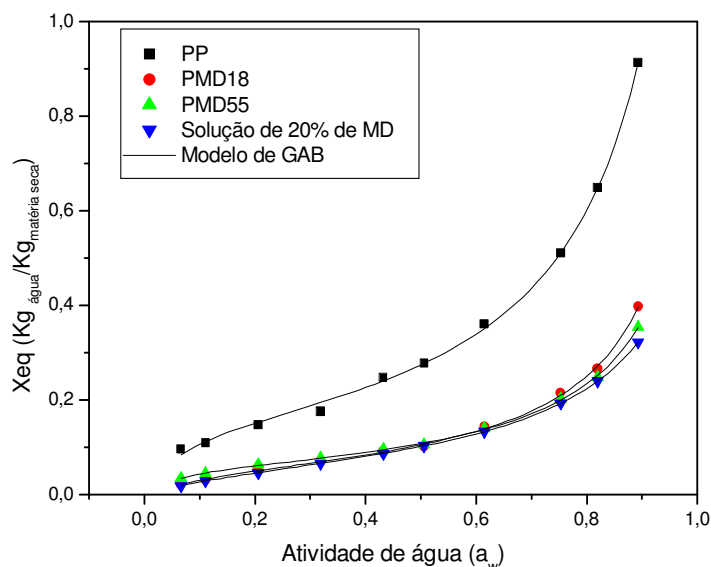


Figura 1.12: Isotermas da polpa de maracujá em pó com 0, 18 e 55% de maltodextrina 10 DE e uma solução de maltodextrina 10 DE a 40 °C.

Em toda a faixa de umidade estudada, os valores do q_{st} para PP, foram maiores que para PGA, PMD18 e PMD55, principalmente na faixa de 0,05 a 0,15 kg/kg. Isto sugere que as amostras de PP têm sítios polares mais ativos na sua superfície que para as amostras de PGA e PMD e, portanto as energias de ligação entre as moléculas de água e a superfície da PP são maiores. Como mostra a Figura 1.12, para um mesmo valor de umidade de equilíbrio, os valores das atividades de água com os aditivos utilizados, são maiores que os valores para a polpa desidratada pura. Quanto maior o valor da atividade de água, maior é o teor de água disponível (mais livre) e, portanto a água é removida mais facilmente, ou seja, o calor isostérico de sorção é menor.

Os valores de q_{st} foram ajustados pela Equação 1.10 e os parâmetros q_0 e X_0 e R^2 obtidos pelo ajuste estão mostrados na Tabela 1.7. Os valores de R^2 foram satisfatórios. Os resultados obtidos para a polpa de maracujá foram maiores em comparação aos resultados encontrados para frutas inteiras como a manga (TELIS-ROMERO, 2005), ameixa (GABAS; MENEGALLI, TELIS-ROMERO, 2000) e vegetais (KIRANOUDIS et al., 1993).

Tabela 1.7: Valores dos parâmetros q_0 e X_0 estimados pela Eq. 1.9 e dos coeficientes de determinação do ajuste.

| Amostra | q_0 (kJ/mol) | X_0 (base seca) | R^2 |
|---------|----------------|-------------------|-------|
| PP | 96,478 | 0,085 | 0,992 |
| PMD18 | 24,464 | 0,049 | 0,999 |
| PMD55 | 35,024 | 0,040 | 0,969 |
| PGA | 24,214 | 0,070 | 0,893 |

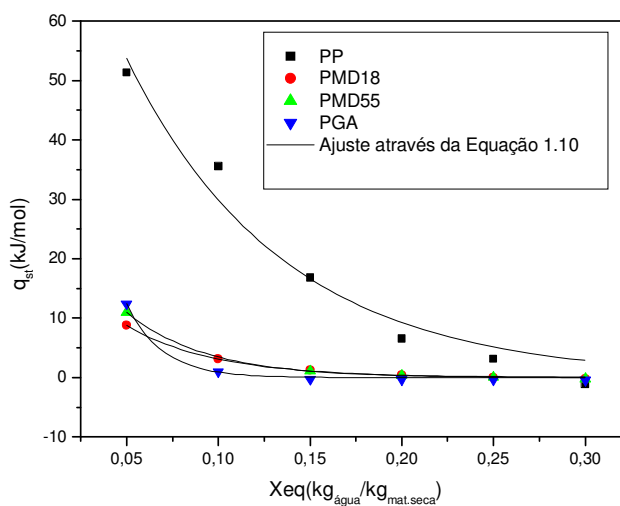


Figura 1.13: Curva do calor isostérico de sorção em função da umidade (base seca) para a polpa de maracujá sem aditivos, com maltodextrina DE 10.

1.4.3 Teoria da compensação isocinética

Os valores da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) foram determinados, para diferentes umidades, através da Eq. 1.13. Os resultados mostraram uma relação linear da entalpia com a entropia. Desse modo, pode-se assumir a existência da teoria da compensação isocinética. Os resultados são mostrados na Figura 1.14 para a polpa de maracujá em pó pura e com os aditivos.

Através do ajuste linear da Eq. 1.14 aos dados encontrados acima se obteve os valores da temperatura isocinética (T_B) através do coeficiente angular da reta e os valores da variação

da energia de Gibbs (ΔG) através do coeficiente linear. Esses valores são mostrados na Tabela 1.8. Gabas, Menegalli e Telis-Romero (2000) calcularam as temperaturas isocinéticas (T_B) no processo de dessecamento para a casca e polpa da ameixa, os valores encontrados foram de 453,8 K e 473,1 K respectivamente. Telis et al. (2000) obtiveram para o processo de dessecamento de caqui os seguintes valores de temperaturas isocinéticas, 467 K e 475 K, respectivamente para a casca e para a polpa. Os valores obtidos para a polpa de maracujá em pó estão de acordo com os valores obtidos pelos autores acima. As temperaturas isocinéticas da polpa de maracujá com 18 e 55% de maltodextrina 10 DE e com 18% de goma arábica foram maiores que a temperatura da polpa de maracujá pura.

A temperatura harmônica (T_{hm}) foi calculada através da Equação 1.15. O valor encontrado foi 307,74 K. De acordo com Krug, Hunter e Grieger (1976) a teoria da compensação existe somente se $T_B \neq T_{hm}$. Para testar a validade da teoria da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a temperatura harmônica (MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005). O valor da T_{hm} diferiu dos valores de T_B para PP, PMD e PGA. Isto confirmou a existência da teoria isocinética. De acordo com Leffler (1995), se $T_B > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia e se $T_B < T_{hm}$ o processo é controlado pela entropia. Neste caso, como $T_B > T_{hm}$, o processo de secagem da polpa de maracujá com 0, 18 e 55% de maltodextrina e 18% de goma arábica é controlado pela entalpia, isto é, é um processo exotérmico (que libera calor). Gabas, Telis-Romero e Menegalli, (1999) e Mcminn, Al-Muhtaseb e Magee (2005) relataram que o processo de secagem para a uva e ameixa também foi controlado pela entalpia.

A energia livre de Gibbs (ΔG) fornece um critério que estabelece se o processo de secagem é espontâneo ($\Delta G < 0$) ou não espontâneo ($\Delta G > 0$) (APOSTOLOPOULOS; GILBERT, 1990). Os valores de ΔG encontrados para as amostras em estudo são negativos e, portanto o processo de adsorção de água pela polpa de maracujá em pó é espontâneo, portanto é um processo exotérmico que libera calor.

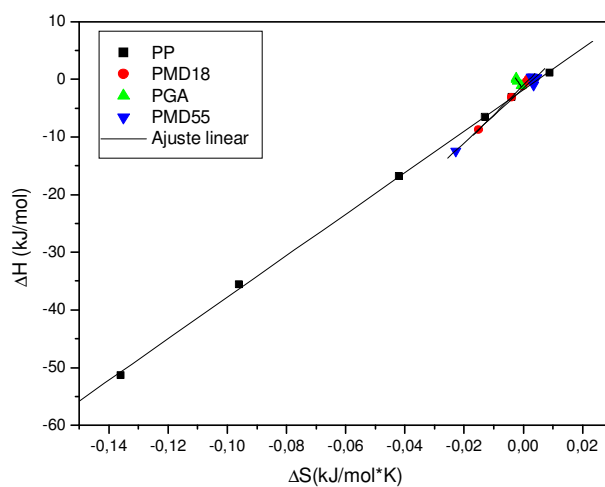


Figura 1.14: Entalpia versus Entropia para o processo de adsorção da polpa de maracujá em pó.

Tabela 1.8: Parâmetros estimados através da relação entre ΔH versus ΔS (Eq.1.14)

| | T_B (K) | ΔG_B (kJ/mol) |
|-------|-----------|-----------------------|
| PP | 360,37 | -1,82 |
| PMD18 | 516,32 | -0,99 |
| PMD55 | 473,19 | -1,52 |
| PGA | 504,57 | -1,27 |

1.5 CONCLUSÕES

As isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó apresentaram um comportamento típico da curva do tipo II, na classificação de Brunauer. O teor de umidade de equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura a uma dada atividade de água. O modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o de GAB.

As isotermas de polpa de maracujá em pó pura e com os aditivos estudados apresentaram o mesmo comportamento qualitativo.

As isotermas de polpa de maracujá em pó pura apresentaram valores de umidade de equilíbrio maiores que os valores da polpa com 18 % de maltodextrina DE 10 e 18 % de goma arábica pura.

Não houve diferença considerável entre o efeito da maltodextrina e da goma arábica sobre as isotermas de sorção.

Os valores de umidade de equilíbrio da polpa de maracujá em pó com adição de maltodextrina são semelhantes ao de uma solução de maltodextrina pura e diferem bastante em relação à polpa de maracujá em pó pura.

O aumento da concentração de maltodextrina DE 10 de 18 para 55% (base seca) não influenciou os valores de umidade de equilíbrio.

O calor isostérico de sorção aumentou com o decréscimo do teor de umidade de equilíbrio. Os valores do calor isostérico de sorção para a polpa de maracujá em pó pura foram maiores que para a polpa com maltodextrina na concentração de 18 e 55% e goma arábica na concentração de 18%.

As temperaturas isocinéticas da polpa de maracujá com 18 e 55% de maltodextrina 10 DE e com 18% de goma arábica foram maiores que a temperatura da polpa de maracujá pura.

O processo de sorção de água pela polpa de maracujá em pó mostrou ser controlado pela entalpia e foi caracterizado como um processo espontâneo.

CAPÍTULO 2: Influência dos tipos de secadores nas isothermas de sorção da polpa de maracujá em pó e no calor isostérico de sorção.

RESUMO

A polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina DE 10 (PMD55) foi obtida através de três métodos de secagem: em estufa a vácuo (60 °C), por spray drying (140 °C) e por liofilização. Os pós assim obtidos foram utilizados na determinação de isothermas de sorção pelo método estático gravimétrico, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, com o objetivo de estudar a influência dos diferentes métodos de secagem na capacidade de sorção do produto final. As curvas de sorção apresentaram comportamento tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer. O modelo de GAB pode ser ajustado satisfatoriamente aos dados de umidade de equilíbrio e os resultados mostram que a variação de temperatura das isothermas praticamente não teve efeito sobre os teores de umidade de equilíbrio. Por outro lado, o uso de diferentes métodos de secagem influenciou o comportamento de sorção da polpa de maracujá em pó. O pó produzido em spray dryer apresentou maior capacidade de sorção em relação aos pós desidratados em estufa a vácuo e em liofilizador. Observou-se também que o calor isotérico de sorção diminuiu com o aumento do teor de umidade e que o pó produzido no spray dryer apresentou o maior valor do calor isotérico de sorção, enquanto os pós obtidos em estufa a vácuo e no liofilizador apresentaram os menores valores dos calores de sorção. As diferenças de capacidade de sorção de água e do calor isotérico de sorção podem ser atribuídas a diferenças na microestrutura das partículas produzidas pelos diferentes métodos de secagem.

2.1 INTRODUÇÃO

Tsami et al. (1999) afirmaram que as condições de secagem têm uma forte influência sobre as propriedades de produtos em pó. Através de diferentes métodos de secagem é possível obter produtos com diferentes propriedades, incluindo tamanho, forma e cor das partículas, capacidade de sorção de água, estabilidade química, solubilidade em água, higroscopicidade, propriedades de escoamento, etc.

Vários autores vêm estudando as isotermas de adsorção de vegetais e frutas, como Costa, Medeiros e Mata (2003) que determinaram as isotermas de beterraba, abóbora e cenoura em pó obtidos em leite de jorro, Hofsky, Figueirêdo e Queiroz (2007) que obtiveram isotermas de cereja em pó obtida pelo processo de foam-mat, Gabas et al. (2007) e Martinelli, Gabas e Telis-Romero (2007) que apresentaram as isotermas de polpas de abacaxi e limão, respectivamente. Entretanto, poucos autores estudaram a influência de diferentes métodos de secagem nas isotermas de sorção.

Para a secagem de alimentos existem vários tipos de secadores que podem ser empregados. A seleção do tipo de secador deve considerar as características do alimento, a facilidade do processamento, o volume processado, o estado e as condições da matéria-prima, fatores econômicos e, principalmente, a forma que se deseja dar ao produto final. Particularmente para a secagem de pastas, a diversidade de características físicas dos materiais leva à inexistência de um padrão de secador recomendado (FREIRE, 1992).

Diversos materiais são incorporados nas polpas de frutas a fim de facilitar a secagem, a qual é dificultada devido à grande quantidade de açúcares e ácidos orgânicos presentes na sua composição. O principal aditivo que vem sendo utilizado é a maltodextrina, adicionado, por exemplo, na secagem de suco de acerola (RIGHETTO; NETO, 2005), polpa de açaí (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008), polpa de manga (JAYA e DAS, 2004), polpa de tomate (GOULA et al., 2008), suco de abacaxi (ABADIO et al., 2004).

Spray drying, liofilização e secagem a vácuo são processos com diferentes regimes de tempo e temperatura que permitem obter produtos com diferentes características físicas, incluindo umidade, densidade, porosidade, tamanho e forma de partículas, e diferentes estados relacionados com a temperatura de transição vítrea.

O processo de secagem por atomização (*spray drying*) consiste em pulverizar o produto na forma de pequenas gotas dentro de uma câmara submetida a uma corrente de ar

quente. As partículas formadas apresentam uma grande área superficial. A velocidade de desidratação é muito alta devido à rápida evaporação da água e às altas temperaturas do processo (> 100 °C). As condições operacionais desse processo interferem de maneira considerável nas propriedades físicas das partículas produzidas.

A liofilização, pelo contrário, é um método de secagem baseada na sublimação da água em baixas pressões, o que resulta em produtos de alta qualidade devido às baixas temperaturas utilizadas no processo. Porém, por apresentar alto custo, tanto de capital quanto operacional, é mais utilizado na secagem de produtos de alto valor agregado.

O processo de liofilização consiste de duas etapas básicas. A primeira etapa envolve congelamento inicial do produto, enquanto na segunda etapa o produto é seco por sublimação do gelo. De acordo com ORDÓNEZ (2005), o tipo e a velocidade de congelamento influenciam a estrutura final do produto, sendo que o congelamento mais lento proporciona uma estrutura mais porosa.

A secagem a vácuo é um método baseado na redução da pressão no interior do secador e que possibilita a operação em temperaturas moderadas. Nesse processo o produto permanece um longo tempo em temperaturas por volta de 60 °C. O inconveniente da secagem a vácuo são as baixas taxas de produção em relação ao tamanho do equipamento empregado.

Os alimentos líquidos ou pastosos obtidos por secagem a vácuo e liofilização, pelo fato de permanecerem depositados em badeiras ao longo do processo, resultam em placas ou discos de material desidratado, os quais devem ser moídos para obtenção do material pulverizado. Por outro lado, na secagem por spray, o produto seco é produzido diretamente na forma de pó, dispensando a etapa posterior de moagem.

O conhecimento das propriedades de sorção da polpa de maracujá desidratada é importante, pois essas propriedades permitem prever o comportamento do pó durante o seu armazenamento em determinadas condições de temperatura e umidade relativa, além de fornecer informações importantes para a escolha do tipo do secador mais adequado para sua produção.

O objetivo deste estudo foi analisar a influência de três métodos de secagem sobre as isotermas e sobre as propriedades termodinâmicas relacionadas ao comportamento de sorção de água de polpa de maracujá em pó.

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1 Métodos de secagem para obtenção de alimentos em pó

Existem vários métodos para secagem de polpas de frutas, assim como para alimentos líquidos ou de baixa viscosidade. A escolha do método depende de vários fatores, tais como, composição físico-química da matéria prima, a facilidade do processamento, o volume processado, o estado e as condições da matéria-prima, fatores econômicos e, principalmente, a forma física em que se quer transformar o produto.

Segundo FREIRE (1992), não há um padrão de secagem recomendado devido à diversidade de características físicas dos materiais a serem processados. De acordo com Tsami et al. (1999) as características do produto final, tais como higroscopicidade, porosidade e cor dependem do método de secagem utilizado. No processamento ocorrem mudanças na solubilidade, nas propriedades de reidratação, alteração do tamanho e forma, porosidade e densidade, as quais podem mudar o comportamento de sorção de água dos produtos finais.

Existem diversas técnicas de secagem, das quais as mais importantes para secagem de líquidos ou pastas são: *spray drying*, secagem em leito de jorro, em leito fluidizado e liofilização.

Nas condições que ocorrem os processos de desidratação, uma quantidade significativa de material permanece no estado amorfo, provocado pela rápida remoção de água e um tempo insuficiente para a ocorrência da cristalização. Dependendo da taxa de secagem, o produto desidratado pode ser constituído de alguma fração de material cristalino e assim, será influenciado pelas condições de processamento, composição e propriedades dos constituintes presentes (BHANDARI; DATTA; HOWES, 1997).

A secagem por atomização ou por *spray drying* é a transformação de líquidos de baixa ou alta viscosidade, mesmo aqueles que são quase pastosos, em produtos secos. O líquido ou pasta são atomizados usando-se um sistema centrífugo ou de alta pressão, onde as gotículas atomizadas imediatamente entram em contato com um fluxo de ar quente. A velocidade de desidratação é muito rápida porque a área superficial das partículas é grande, e a temperatura do ar é alta (150 a 300 °C). O produto com umidade inicial alta entra em contato com o ar na temperatura mais alta, desta forma, enquanto a água está sendo removida do produto, este permanece na sua temperatura de bulbo úmido, a qual geralmente não ultrapassa 50 °C.

Quando o produto chega ao seu estado seco, o ar já se resfriou, o que diminui o risco de degradação pela temperatura.

Um dos aspectos críticos do processo é a atomização da alimentação. Para que a desidratação seja rápida é importante obter a aspensão de gotas com tamanho pequeno e homogêneo. Além disso, o tamanho das gotas determinará o tamanho das partículas obtidas. Heldman e Hartel (1998) relataram que duas formas de alcançar este objetivo são através dos tipos de bicos atomizadores. A primeira é a utilização de um bocal de alta pressão, no qual o líquido alimentício é bombeado a alta pressão (700 a 1000 kPa) através de um pequeno orifício no interior da câmara do *spray*. As gotas produzidas têm seu tamanho controlado através da pressão do fluido contra o bocal. A segunda forma de se produzir as gotículas é a atomização centrífuga. Nesta o líquido é bombeado para um disco giratório, onde é acelerado pela força centrífuga e expelido pelas extremidades do atomizador.

Uma vez que o pó seco atinge o fundo do secador, ele é separado do ar e o produto é removido para processamento adicional ou para o empacotamento. A separação primária é feita através da força gravitacional e a separação entre o pó fino e o ar é realizada através de um ciclone. O ar contendo finas partículas de pó entra tangencialmente ao ciclone onde a força centrífuga causa a separação das partículas do ar, direcionando as mesmas para o fundo do ciclone. O ar flui novamente para o topo do ciclone. Em casos que o ciclone não remove todas as partículas, um filtro de tela adicional é utilizado (HELDMAN; HARTEL, 1998).

Segundo Lannes e Medeiros (2003), o formato da maior parte das partículas atomizadas é esférico, que garante fluxo como o de fluidos. Isto auxilia no processo de manuseio e envase, por exemplo, e também na diminuição de custos. As partículas possuem, ainda, homogeneidade na composição e a distribuição de tamanho das partículas é muito pequena, minimizando a produção de partículas muito finas.

O secador tipo *spray* produz partículas esféricas e homogêneas que resulta num baixo grau de ar intersticial, especialmente em partículas pequenas (MASTERS, 1997). São partículas que proporcionam uma grande área superficial (DESOBRY; NETTO; LABUZA, 1997).

Os secadores por aspensão ou *spray dryers* são usados na secagem de soluções, suspensões, emulsões, polpas de frutas e pastas alimentícias. Esse método de secagem, quando bem conduzido, gera um produto de alto valor nutritivo, estável e versátil. Por outro lado, produtos em pó obtidos por *spray dryer* são constituídos de pequeno tamanho de partículas, na faixa de 10-100 μm , apresentando propriedades de reconstituição e manipulação

relativamente ruins (FUCHS et al., 2006). Muitas vezes é necessário acrescentar uma etapa de instantaneização.

A etapa de instantaneização é uma técnica que permite transformar um produto ou uma mistura de produtos em pó em grânulos, modificando a sua estrutura física. Possibilita que misturas de pós-heterogêneos, na composição e tamanho das partículas, apresentem grânulos maiores e mais homogêneos, sendo as características do produto obtido dependentes dos seus constituintes, da técnica e das condições de processo utilizadas. Busca-se, com o processo de aglomeração, a obtenção de alimentos em pó instantâneos e a ausência de pós-finos (partículas com tamanho inferior a 50 μm) (VISSOTO et al., 2006). Para produzir um produto aglomerado é necessário, por exemplo, incorporar à saída do *spray dryer*, um leito fluidizado.

Na reconstituição de um alimento em pó, quando as partículas finas entram em contato com o meio de dissolução, ocorre a formação de uma camada hidrófoba que impede o líquido de penetrar. A aglomeração promove a formação de uma estrutura porosa no grânulo, com aumento na quantidade de ar intersticial, formando "canais" que facilitam a entrada do líquido de dissolução (MAUREL, 1994).

Um dos processos para produzir alimentos instantâneos é a aglomeração por umidificação em leito fluidizado. O princípio da operação baseia-se na fluidização das partículas, devido à passagem de ar quente através do leito, e na umidificação superficial das partículas, através da aspersão de um líquido ligante, normalmente água, sobre a camada de produto. A aglomeração entre duas partículas ocorre pela formação de pontes líquidas quando as partículas umedecidas colidem uma com a outra. Após a secagem do líquido ligante, a estrutura aglomerada se consolida devido à formação de pontes sólidas (SCHUBERT, 1979).

A secagem de polpas e sucos de frutas em secadores do tipo *spray dryer* é um processo complicado devido aos compostos de baixo peso molecular como sacarose, glicose e frutose, e ácidos orgânicos que constituem a maior parte dos sólidos presentes nos sucos de frutas. Essa composição química torna o material muito sensível a variações de umidade e temperatura que podem causar alterações em sua estrutura, tornando o produto obtido muito pegajoso e aderente. Além do controle de temperatura e umidade do produto durante a secagem, uma alternativa para evitar aderência e pegajosidade é adicionar produtos com alto peso molecular que, além de, aumentar a temperatura de transição vítrea melhoram a estabilidade do material durante a secagem e armazenamento. Um dos compostos mais utilizados para essa função é a maltodextrina, que também pode desempenhar a função de

encapsulante, já que melhora a retenção de aromas e diminui a oxidação de nutrientes presentes no produto.

Segundo Travaglini (1981), a secagem a vácuo possibilita a evaporação da água dos alimentos em um razoável período de tempo e o uso de temperaturas inferiores às utilizadas sob condições atmosféricas.

A distribuição do produto em uma camada fina é importante, pois favorece a transmissão de calor e de massa e evita o aquecimento excessivo. Isso ocorre em razão da baixa condutividade térmica dos alimentos em geral à medida que se reduz o teor de água (ORDÓÑEZ, 2005).

Nesse processo o produto permanece um longo tempo em temperaturas por volta de 60°C. O inconveniente da secagem a vácuo são as baixas taxas de produção em relação ao tamanho do equipamento empregado. Geralmente, no sistema de secagem a vácuo, o processo ocorre a pressões da ordem de 1 a 50 mmHg, enquanto no sistema de secagem por liofilização a pressão é da ordem de 0,1 a 2,0 mmHg (TRAVAGLINI, 1981).

Além do uso de temperaturas moderadas, o contato entre o material a ser desidratado e o oxigênio é reduzido. Assim o produto obtido é de melhor qualidade se comparado com a secagem tradicional com ar quente (KOMPANY et al., 1990; KROKIDA, ZOGZAS, MAUROLIS, 1997). Esse tipo de secagem é muito empregado na secagem de verduras e hortaliças. Ferreira e Junior (1999) estudaram a secagem de manjeriço em estufa sob diferentes pressões baixas com o objetivo de analisar as características físicas e sensoriais do produto obtido.

A secagem em estufa a vácuo também é empregada na desidratação de frutas inteiras (PINEDO, 2003), em pedaços ou em fatias, por exemplo, fatias de berinjela (REIS, MASSON, WASZCZYNSKYJ, 2006). Esse método também é aplicado combinado com pré-secagem osmótica.

Vários autores vêm estudando isotermas de frutas desidratadas ou na forma de pó, obtidas pela secagem em estufa a vácuo. A metodologia empregada é a mesma utilizada para a determinação dos sólidos totais, 60 °C durante 24 horas. HUBINGER et al. (1992) obtiveram as isotermas de goiaba, manga e abacaxi. Martinelli, Gabas e Telis-Romero (2007) e Gabas et al. (2007) construíram as isotermas de suco de limão e polpa de abacaxi desidratados a vácuo, respectivamente.

O processo de liofilização foi desenvolvido com o objetivo de minimizar as perdas dos compostos responsáveis pelos aromas em alimentos, os quais se perdiam durante o processo convencional de secagem (BARBOSA-CANÓVAS; VEGA-MERCADO, 1996). O processo

de liofilização consiste de duas etapas básicas. A primeira etapa envolve o congelamento do produto, enquanto na segunda etapa o produto é seco por sublimação do gelo a uma pressão reduzida.

A liofilização tem se mostrado um método efetivo para aumentar a vida útil e manter a qualidade do produto. O processo ocorre na ausência de ar e a baixa temperatura o que previne a deterioração devido à oxidação ou modificações do produto. A temperatura alcançada pelo produto é baixa, por isso, as reações químicas e enzimáticas são limitadas, e as características nutritivas e sensoriais não se modificam. A eliminação do vapor d'água é muito seletiva, e os componentes aromáticos não são arrastados por ele; no produto seco, permanecem até 80 a 100% desses componentes. Como a desidratação ocorre em estado sólido, não há movimento de líquidos e/ou solutos, contração do sólido ou endurecimento superficial; o produto final conserva o tamanho e a forma do alimento original, e sua estrutura porosa facilita bastante a reidratação. Por se tratarem de produtos muito higroscópicos, frágeis e sensíveis à oxidação, é fundamental uma embalagem adequada. A vida útil dos produtos liofilizados pode chegar a um ano em temperatura ambiente (ORDÓÑEZ, 2005).

Apesar disso, a liofilização tem aplicação limitada na indústria alimentar. Isso se deve ao elevado custo do equipamento e de operação. O frio para o congelamento do produto e a condensação do vapor d'água, junto com a manutenção do vácuo, representam gastos consideráveis. Além disso, a operação é bastante lenta. Esse custo elevado só pode ser aceito em matérias-primas que possuam alto valor comercial ou sejam muito sensíveis ao calor, sendo especialmente adequado para alguns alimentos particulados. Entre os produtos que são conservados por liofilização destacam-se: café solúvel, mariscos, carne, peixe, ervas aromáticas, algumas frutas e hortaliças (morangos, framboesas, etc.) e certos cogumelos. Também são processadas dessa forma dietas ou rações completas, nas quais se podem incluir pratos pré-cozidos para uso militar, expedições e viagens espaciais (ORDÓÑEZ, 2005).

O processo de liofilização pode ser dividido nas seguintes etapas:

a) Congelamento

Com o objetivo de produzir uma estrutura fina e porosa na liofilização, muitos cristais de gelo pequenos devem ser formados antes da secagem. Normalmente um congelamento rápido é aplicado para alimentos sólidos, como a imersão em nitrogênio líquido ou exposição a CO₂. Placas de refrigeração podem ser utilizadas para alimentos sólidos uniformes e um *drum freezer* pode ser utilizado para o congelamento de líquidos (HELDMAN; HARTEL, 1998).

O ideal seria que o produto fosse congelado na condição na qual seja formada a máxima quantidade de gelo possível e a quantidade de água líquida contida no produto seja a menor possível. Assim a maior parte da água pode ser removida por sublimação. O tamanho da rede de cristais formada durante o congelamento é importante tanto na primeira quanto na segunda etapa da secagem. O tamanho dos cristais está relacionado à tecnologia empregada no congelamento. O congelamento lento resulta em cristais grandes que entram em contato uns com os outros em vários pontos. Após a sublimação são formados canais porosos através dos quais a água pode se difundir facilmente. Em alimentos sólidos e produtos como gel, os cristais são separados uns dos outros e os canais porosos não se formam. Neste caso, o vapor d'água precisa se difundir através da estrutura sólida do alimento e a secagem fica significativamente mais longa. Entretanto, se o congelamento é rápido, rachaduras podem ser formadas. Isto pode facilitar a difusão da água, mas pode também afetar a qualidade do produto final.

De acordo com Saravacos (1967), um congelamento lento leva a produtos com uma estrutura altamente porosa, que proporciona uma alta capacidade de sorção, enquanto um congelamento rápido produz cristais pequenos, o que resulta em uma menor porosidade e conseqüentemente uma baixa capacidade de sorção.

b) Secagem primária

Após a formação dos cristais, a rápida sublimação do gelo é realizada através do controle do nível do vácuo e da cuidadosa adição de calor. Um alto vácuo é desejado na liofilização para aumentar a taxa de sublimação. A pressão de vapor do gelo diminui com a diminuição da temperatura; assim baixas pressões são requeridas para que se consiga sublimar moléculas de água do gelo (HELDMAN; HARTEL, 1998).

Para que a sublimação ocorra, calor deve ser adicionado para suprir o calor latente de sublimação. Este calor precisa ser adicionado cuidadosamente para não eleve a temperatura do gelo, provocando sua fusão. Os métodos comuns para se adicionar calor ao produto são a utilização de placas de aquecimento, nas quais o produto está acondicionado e ainda utilização de radiação sobre o produto. Em alguns casos usam-se também microondas, que aquecem o produto de maneira uniforme (HELDMAN; HARTEL, 1998).

Como nem toda a água presente nos alimentos pode ser congelada, a primeira etapa da secagem somente diminui a umidade do produto para certo valor, o qual depende da composição do produto. Geralmente a quantidade de água em produtos liofilizados pode ser

reduzida somente a 15 ou 20% na secagem primária. O restante da água continua líquida e precisa ser removida na secagem secundária.

c) Secagem secundária

Quando todo o gelo foi sublimado, a secagem secundária se inicia. O calor é continuamente adicionado, mas a uma pequena taxa, já que a perda de umidade ocorre apenas pela difusão das moléculas de água para fora do produto. O controle cuidadoso da taxa de calor adicionado é um ponto de controle de modo que a temperatura do produto não aumente ao ponto que este se torne instável. Novamente o calor é normalmente introduzido no alimento por placas através da condução e através da radiação. Enquanto a superfície do produto entra no segundo estágio da secagem, o centro ainda permanece na sublimação do gelo. Este efeito depende da geometria do produto e das taxas de transferência de calor e massa durante o processo (HELDMAN; HARTEL, 1998).

Diversas modificações podem ocorrer no produto durante a segunda etapa da secagem. A rápida adição de calor pode elevar a temperatura até a temperatura de colapso. Durante o colapso os locais onde o gelo sublimou são preenchidos com alimento, isto aumenta a densidade do produto final e diminui a sua habilidade de reidratação.

O final do processo não é sempre óbvio. Normalmente o conteúdo de umidade na liofilização é reduzido para cerca de 2%, mas é difícil se quantificar esta umidade durante o processo. Além disso, há um gradiente de umidade no produto durante o processo, possuindo áreas superficiais com umidade menor que as internas. O final do processo pode ser indicado através da temperatura ou ainda do peso. A medida da temperatura em um ponto específico do produto permite estimar o conteúdo de umidade neste ponto (HELDMAN; HARTEL, 1998).

2.2.2 Isotermas de sorção de alimentos em pó

As isotermas de sorção são importantes para o projeto de secadores, para determinar o ponto final da secagem, para avaliar as características de reidratação e a higroscopicidade das amostras em pó, auxiliando na avaliação da qualidade dos produtos desidratados e na seleção de embalagens e condições de armazenamento dos produtos. Além disso, são ferramentas

termodinâmicas úteis para analisar e prever as interações entre os componentes do alimento e a água.

Isotermas de sorção são curvas que relacionam a umidade de equilíbrio em função da atividade de água. Elas podem ser de adsorção ou dessorção. A isoterma de adsorção é obtida colocando-se o material desidratado em contato com várias umidades relativas e medindo-se o ganho de massa até entrar em equilíbrio.

As isotermas de adsorção são úteis principalmente para caracterizar as propriedades higroscópicas do alimento desidratado, em função da composição e da estrutura do produto, depois de desidratado.

O formato das isotermas está relacionado com os principais componentes dos alimentos, além, da natureza, cristalina ou amorfa de um alimento (Figura 1).

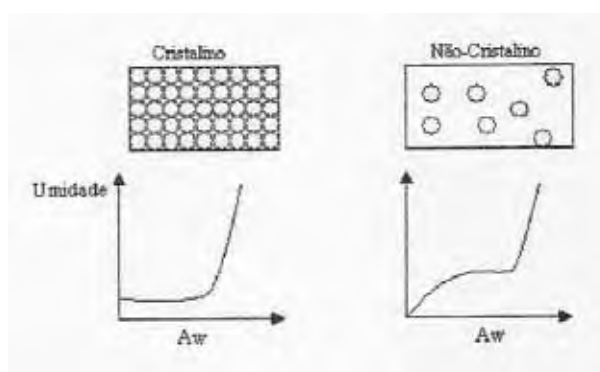


Figura 2.1.: Isotermas de adsorção de água de um alimento no estado cristalino e amorfo (KALLUF, 2006).

A maioria dos constituintes dos alimentos pode existir, no estado líquido, cristalino ou amorfo. Muitos desses componentes nas suas formas puras cristalizam abaixo da temperatura de *melting*. Entretanto, a maioria desses compostos como constituintes dos alimentos, não permitem a formação desse estado de equilíbrio.

Segundo Bhandari, Datta e Howes (1997), nas condições em que ocorre a processo de desidratação, uma quantidade significativa de material permanece no estado amorfo, provocado pela rápida remoção de água e um tempo insuficiente para a cristalização. Dependendo da taxa de secagem, o produto desidratado pode ser constituído de algum material cristalino.

A capacidade de adsorção de água de alimentos em pó que contêm açúcares está intimamente ligada ao estado destes compostos. Sólidos amorfos absorvem mais água que sólidos cristalinos a baixas atividades de água e somente em altas atividades de água é que

ambos absorvem quantidades similares de água (SLOAN; LABUZA, 1975). Estas diferenças devem-se essencialmente à área superficial interna do sólido disponível para o contato com as moléculas de água que é maior em sólidos amorfos. Também há de se considerar a habilidade da água em romper a rígida estrutura ligada por pontes de hidrogênio nos cristais de açúcares, as quais são menos regulares em sólidos amorfos, conferindo-lhes, pois, uma maior interação com a água absorvida (KAREL, 1975).

Com relação à composição química de frutas desidratadas foram verificados, que os açúcares são os principais responsáveis pela alta higroscopicidade dos mesmos, devido à capacidade dos grupos hidroxílicos interagirem com as moléculas de água, principalmente por meio da formação de pontes de hidrogênio. Outros tipos de forças intermoleculares estão envolvidas, como as forças de Van der Waals e as interações dipolo-dipolo. De acordo com Audu, Loncin e Weisser (1978), os açúcares redutores, principalmente a frutose, são mais higroscópios que a sacarose.

Fatores como a porosidade do material também estão relacionados com as diferenças de capacidade de adsorção de água de alimentos desidratados (SARAVACOS, 1967). Uma maior porosidade favorece uma maior difusividade do vapor de água no material. A absorção de água nesses poros se deve à ação de forças ativas de superfície presentes na parede do poro e sua velocidade é dependente do tamanho do poro, da temperatura e da pressão ambiental.

Embora vários autores reportem que produtos liofilizados apresentam maior capacidade de sorção que os pós obtidos por métodos tradicionais, de acordo com Desobry, Netto e Labuza (1997), a capacidade de sorção de β -caroteno encapsulado com maltodextrina produzido através do processo de liofilização foi menor que a capacidade de sorção do mesmo produto obtido por *spray drying*, em razão do processo de moagem que o produto sofre depois de desidratado para a obtenção do pó. Hubinger et al. (1992) relataram que a capacidade de sorção de fatias de abacaxi a 25 °C produzidas através do processo de liofilização foi maior em relação à capacidade de fatias de abacaxi obtidas em estufa à vácuo. A mesma influência do tipo de secadores na capacidade de sorção de produtos desidratados foi encontrada por Mazza (1982).

Debnath, Hemavathy, Bhatet (2002) obtiveram as isotermas de adsorção para a cebola desidratada por liofilização, a vácuo e através da secagem em leito fixo e verificaram que, embora o produto fosse obtido por diferentes métodos de secagem, para a mesma atividade de água as umidades de equilíbrio das três amostras foram as mesmas.

Tsami, Krokida e Drouzas (1999) compararam géis de pectina e açúcar desidratados por diferentes métodos. Os autores mencionaram que o produto obtido por liofilização

apresentou uma maior capacidade de sorção em relação ao produto obtido a vácuo, pois as partículas produzidas pelo primeiro método de secagem possuíam uma estrutura com muitos poros de pequeno tamanho, enquanto o produto obtido a vácuo apresentou uma quantidade reduzida de poros de tamanhos maiores.

2.2.3 Calor isostérico de sorção

O conhecimento do calor isotérico de sorção é de grande importância para vários processos de alimentos, tais como secagem, estocagem e armazenamento. Ele dá informação a respeito dos mecanismos de sorção e a interação entre os componentes e a água presente nos alimentos. Permite ainda estabelecer o ponto final de secagem e permite estimar a energia requerida para o processo. Segundo Wang e Brennan (1991), o calor isostérico de sorção é um indicador das forças atrativas intermoleculares entre os sítios de sorção e o vapor de água. O calor isostérico de sorção corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo alimento durante o processo de sorção à pressão constante

O calor isostérico de sorção de produtos alimentícios vem sendo estudado por vários autores (TSAMI, 1991; GOULA et al., 2008; KAYMAKERTIN; GEDIK, 2004; PEREZ-ALONSO et al., 2006; MCMINN; MCKEE; MAGEE, 2007; KIRANOUDIS et al., 1993; TOLABA; SUAREZ; VIOLLAZ, 1997; AVIARA; AJIBOBA (2002); AL-MUHTASEB; MCMINN E MAGEE, 2004; TELIS et al., 2000, GABAS et al., 2007; MARTINELLI; GABAS; TELIS-ROMERO, 2007) para avaliar, principalmente, a energia de ligação entre os componentes dos alimentos e a água presente nos mesmos.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Matérias-primas e preparo das amostras

A polpa foi extraída do maracujá azedo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). O maracujá foi caracterizado pelo seu conteúdo de sólidos solúveis, na faixa de 11 a 14 °Brix, e teor de umidade médio de 88%. As frutas foram adquiridas no mercado local de São José do Rio Preto e foram conservadas em uma câmara de resfriamento a 5°C antes de seu processamento.

A polpa do maracujá em estágio de maturação completa foi extraída através de um liquidificador com um filtro interno para a separação das sementes trituradas. A polpa filtrada foi peneirada através de uma peneira de plástico de 1.4 mm.

A adição de maltodextrina 10 DE (Corn Products Brasil) à polpa foi feita de forma indireta, isto é, foram preparadas soluções desse aditivo com teor de 50% de sólidos, dissolvendo-se os sólidos em água destilada a 40 °C. Essa solução foi então adicionada à polpa, em proporção tal que resultou em amostras com 55% (PMD55) de maltodextrina, em base seca, isto é, g aditivo/g sólidos solúveis. As soluções foram adicionadas à polpa de maracujá sob agitação.

2.3.2 Modelagem matemática

O modelo de GAB vem sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento de sorção dos alimentos, principalmente para frutas (MAROULIS; TSAMI; MARINOSKOURIS, 1988; IGLESIAS; CHIRIFE, 1995; LOMAURO; BASKI; LABUZA, 1985; GABAS; MENEGALLI; TELIS-ROMERO et al., 2000; TELIS et al., 2000).

O modelo de GAB é um modelo relativamente simples e possui três parâmetros físicos responsáveis por ajustar o modelo aos dados experimentais de sorção, numa faixa de atividade de água de 0,1 a 0,9. Em adição ao valor de R^2 (coeficiente de determinação), o critério também utilizado para avaliar o ajuste do modelo foi o valor de P (módulo do desvio relativo médio), definido como:

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \quad (2.1)$$

onde m_i é o valor experimental, m_{pi} é o valor predito, e N o número de experimentos.

Valores de P menores que 10% indicam um bom ajuste do modelo aos dados experimentais (LOMAURO; BASKI; LABUZA, 1985).

O modelo é dado pela Equação a seguir:

$$X = \frac{(C-1)K.a_w.X_m}{1+(C-1)K.a_w} + \frac{K.a_w.X_m}{1-K.a_w} \quad (2.2)$$

onde a_w é a atividade de água, X_m é o teor de umidade da monocamada e C e K são constantes do modelo relativas à temperatura.

O calor isostérico de sorção (q_{st}) é definido como a diferença entre o calor total de sorção (Q_{st}) e o calor de vaporização da água. Pode ser determinado a partir da seguinte equação, que é derivada da equação de Clausius-Clapeyron (RIZVI, 1995):

$$\frac{d \ln(a_w)}{d(1/T)} \Big|_x = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (2.3)$$

onde q_{st} é calor isostérico de sorção (kJ/mol), Q_{st} é o calor total de sorção (kJ/mol), λ é o calor latente de vaporização da água pura (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

Tsami et al. (1990) utilizaram uma relação exponencial empírica entre o calor isostérico de sorção e a umidade para algumas frutas secas, dada a seguir:

$$q_{st} = q_0 \exp(-X_{eq}/X_0) \quad (2.4)$$

onde q_0 é o calor isostérico de sorção da monocamada de água, X_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio e X_0 é o teor de umidade da monocamada do material alimentício.

2.3.3 Métodos de secagem

2.3.3.1 *Spray Dryer*

A secagem da polpa de maracujá por *spray drying* foi realizada no Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, Campus de Pirassununga (FZEA/USP). O equipamento utilizado foi um *spray dryer* modelo SD 5.0 (marca Labmaq do Brasil Ltda. Ribeirão Preto, Brasil) (Figura 2.2). O *spray dryer* opera com escoamento concorrente e possui um bico atomizador com um orifício de 2 mm de diâmetro. A temperatura do ar de entrada foi fixada em 140 °C para todas as amostras analisadas. A taxa de alimentação da polpa foi 1 L/h. A vazão do ar de secagem foi de 12 m³/h. Os ensaios foram conduzidos em condições operacionais constantes. As partículas em pó produzidas eram separadas da corrente gasosa por um ciclone instalado na saída do secador, sendo coletadas em um recipiente de vidro.

O material produzido foi embalado em sacos plásticos impermeáveis e guardado em dessecador com sílica gel para não absorver umidade do ar ambiente.



Figura 2.2: Spray dryer utilizado para secagem da polpa de maracujá.

2.3.3.2 Liofilização

Amostras de 100g de polpa de maracujá com os aditivos foram colocadas em bandejas redondas de aço inox para congelar durante 24 horas em um freezer (modelo FV500, marca LIOTOP, São Carlos) a $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em seguida foram conduzidas para o liofilizador (modelo L101, marca Liobras, São Carlos, Brasil) (Figura 2.3). A liofilização foi conduzida com pressão de vácuo a baixo de $500\text{ }\mu\text{Hg}$ e temperatura de $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas. Ao final da secagem os produtos foram moídos em um moinho de facas (Marconi, modelo MA-340), embalados em plásticos impermeáveis e rapidamente armazenados em recipientes de vidro hermeticamente fechados para uso subsequente.

O liofilizador é constituído de uma câmara cilíndrica de acrílico de 35 cm com tampa superior de aço inox, com 8 torneiras com adaptador de silicone para o encaixe dos frascos de vidro. No interior da câmara de secagem existe uma prateleira que serve como suporte para quatro bandejas de aço inox. As amostras podem ser colocadas nas bandejas ou nos frascos de vidro acoplados às torneiras da tampa. O vácuo é produzido por uma bomba conectada à lateral do liofilizador por uma mangueira. Na parte frontal do equipamento existe um painel digital que indica a temperatura e a pressão de trabalho.



Figura 2.3: Liofilizador utilizado na secagem de polpa de maracujá.

2.3.3.3 Secagem a vácuo

A secagem a vácuo foi conduzida em uma estufa a vácuo (modelo MA 030, marca Marconi, Piracicaba, Brasil) (Figura 2.4). Três amostras de 100g de polpa de maracujá foram colocadas em pequenas bandejas de forma a assegurar uma fina camada de polpa. A temperatura utilizada foi 60 °C e o tempo de secagem foi de 48 horas sob vácuo de 600 mmHg. Ao final da secagem os produtos foram moídos em um moinho de facas (Marconi, modelo MA-340), embalados em plásticos impermeáveis e rapidamente armazenados em recipientes de vidro hermeticamente fechados para uso subsequente.



Figura 2.4: Estufa a vácuo utilizada na secagem de polpa de maracujá.

2.3.4 Isotermas

A polpa de maracujá em pó com maltodextrina DE 10 foi obtida através dos três métodos de secagem descritos acima. Foram utilizadas amostras em triplicata de 1 g da polpa maracujá em pó.

O teor de umidade de equilíbrio das amostras foi determinado nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C pelo método estático gravimétrico (JOWITT et al., 1983). Dez soluções saturadas (NaOH, LiCl, $KC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_2$, NaCl, KCl, $BaCl_2$) foram usadas para obter diferentes umidades relativa de 5,9 a 90,7 %.

Cada solução foi transferida para um pote hermético de 200 ml, que possui no seu interior um tripé, o qual serviu como suporte para os recipientes de plásticos com as amostras. Antes do uso dos potes e suportes, os mesmos foram desinfetados com água sanitária

comercial. As amostras de massa inicial conhecida, cerca de 1 g de pó, foram colocadas em recipientes de plástico suportados pelos tripés. Em seguida os potes foram fechados e armazenados em estufa com temperatura controlada. Foram realizadas quantificações semanais da massa em balança analítica, até que as amostras atingissem massa constante. Após o equilíbrio foram realizadas as medidas de umidade das mesmas. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 4 a 5 semanas. Este tempo foi baseado na variação de peso das amostras, adotando-se como limite aceitável uma variação máxima de 0,1% entre pesagens subsequentes.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Isotermas

Os dados experimentais das isotermas correspondentes às amostras obtidas por diferentes métodos de secagem são apresentados na Tabela 2.1. O teor de umidade correspondente a cada valor de atividade de água representa a média de três amostras.

Os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 2.2. Eles indicaram que o modelo de GAB se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais.

O valor do teor de umidade da monocamada (X_m) é muito importante para produtos desidratados, pois indica a quantidade de água que está fortemente ligada em sítios ativos da superfície do material e esse valor é considerado um parâmetro que assegura a estabilidade do alimento. Abaixo deste valor, com exceção da reação de oxidação lipídica, as reações de deterioração são mínimas (GOULA et al., 2008). Os resultados dos ajustes do modelo de GAB aos dados experimentais da polpa de maracujá em pó obtida por liofilização e em estufa a vácuo apresentaram valores de teor de umidade da monocamada menores que os resultados da polpa obtida por *spray drying*. Os valores de X_m , para todas as amostras estudadas, não foram influenciados pela temperatura.

Os valores estimados de X_m para a polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina DE 10 estão de acordo com os valores encontrados por Silva, Sobral e Kieckbusch (2006) que observaram que a adição de 30% de maltodextrina DE 20 em polpa de camu-camu reduziu o valor de X_m de 15,8 para 6,5% (base seca). Righetto e Netto (2005) também encontraram valores de X_m na faixa de 4,52 e 5,43% (base seca) para suco de acerola imatura com 20% de maltodextrina DE 25 desidratado em spray dryer.

De acordo com Telis et al. (2000) a faixa encontrada de X_m para a polpa de caqui sem aditivos foi de 10 a 11% (base seca). Kiranoudis et al. (1993) citaram os valores de X_m , de algumas frutas que variaram entre 10 e 15%. No capítulo 1 deste trabalho observou-se que a polpa de maracujá sem aditivos apresentou uma faixa de X_m maior que para a polpa de maracujá com maltodextrina, por volta de 14-18% em base seca. Portanto, os valores de X_m para a polpa sem aditivos são maiores que para a polpa com aditivos.

Tabela 2.1: Dados experimentais de umidade de equilíbrio versus atividade de água de polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina 10 DE produzida através de três métodos de secagem.

| Temperatura (°C) | Vácuo | | <i>Spray dryer</i> | | Liofilizador | |
|------------------|-------|----------|--------------------|----------|--------------|----------|
| | a_w | X_{eq} | a_w | X_{eq} | a_w | X_{eq} |
| 20 °C | 0,070 | 0,045 | 0,070 | 0,071 | 0,070 | 0,046 |
| | 0,113 | 0,052 | 0,113 | 0,088 | 0,113 | 0,051 |
| | 0,246 | 0,076 | 0,246 | 0,116 | 0,246 | 0,075 |
| | 0,331 | 0,085 | 0,331 | 0,131 | 0,331 | 0,083 |
| | 0,446 | 0,103 | 0,446 | 0,159 | 0,446 | 0,103 |
| | 0,547 | 0,119 | 0,547 | 0,192 | 0,547 | 0,119 |
| | 0,655 | 0,160 | 0,655 | 0,240 | 0,655 | 0,161 |
| | 0,754 | 0,207 | 0,754 | 0,327 | 0,754 | 0,206 |
| | 0,853 | 0,287 | 0,853 | 0,483 | 0,853 | 0,286 |
| | 0,907 | 0,381 | 0,907 | 0,545 | 0,907 | 0,380 |
| 30 °C | 0,069 | 0,039 | 0,069 | 0,063 | 0,069 | 0,038 |
| | 0,112 | 0,047 | 0,112 | 0,076 | 0,112 | 0,046 |
| | 0,223 | 0,076 | 0,223 | 0,123 | 0,223 | 0,078 |
| | 0,324 | 0,079 | 0,324 | 0,129 | 0,324 | 0,078 |
| | 0,439 | 0,097 | 0,439 | 0,158 | 0,439 | 0,096 |
| | 0,526 | 0,108 | 0,526 | 0,176 | 0,526 | 0,105 |
| | 0,635 | 0,168 | 0,635 | 0,272 | 0,635 | 0,172 |
| | 0,756 | 0,203 | 0,756 | 0,328 | 0,756 | 0,200 |
| | 0,835 | 0,258 | 0,835 | 0,418 | 0,835 | 0,252 |
| | 0,900 | 0,370 | 0,900 | 0,668 | 0,900 | 0,375 |
| 40 °C | 0,066 | 0,034 | 0,066 | 0,055 | 0,066 | 0,035 |
| | 0,111 | 0,044 | 0,111 | 0,071 | 0,111 | 0,043 |
| | 0,206 | 0,063 | 0,206 | 0,103 | 0,206 | 0,062 |
| | 0,319 | 0,077 | 0,319 | 0,125 | 0,319 | 0,074 |
| | 0,432 | 0,095 | 0,432 | 0,154 | 0,432 | 0,095 |
| | 0,506 | 0,105 | 0,506 | 0,169 | 0,506 | 0,105 |
| | 0,615 | 0,14 | 0,615 | 0,228 | 0,615 | 0,141 |
| | 0,753 | 0,202 | 0,753 | 0,328 | 0,753 | 0,201 |
| | 0,82 | 0,248 | 0,820 | 0,401 | 0,82 | 0,247 |
| | 0,893 | 0,354 | 0,893 | 0,573 | 0,893 | 0,352 |

| | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,059 | 0,032 | 0,059 | 0,051 | 0,059 | 0,033 |
| | 0,110 | 0,040 | 0,110 | 0,065 | 0,110 | 0,039 |
| | 0,189 | 0,053 | 0,189 | 0,087 | 0,189 | 0,052 |
| | 0,314 | 0,067 | 0,314 | 0,109 | 0,314 | 0,064 |
| 50 °C | 0,432 | 0,097 | 0,432 | 0,156 | 0,432 | 0,098 |
| | 0,489 | 0,105 | 0,489 | 0,170 | 0,489 | 0,104 |
| | 0,599 | 0,137 | 0,599 | 0,222 | 0,599 | 0,138 |
| | 0,746 | 0,198 | 0,746 | 0,321 | 0,746 | 0,197 |
| | 0,809 | 0,248 | 0,809 | 0,402 | 0,809 | 0,247 |
| | 0,884 | 0,349 | 0,884 | 0,566 | 0,884 | 0,347 |

Tabela 2.2: Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais da PM55 obtida por diferentes métodos de secagem. Isotermas determinadas a diferentes temperaturas.

| Parâmetros | Temperatura | | | |
|-----------------------|-------------|--------|--------|--------|
| | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
| <i>Estufa a vácuo</i> | | | | |
| C | 27,193 | 21,024 | 16,663 | 11,969 |
| K | 0,918 | 0,919 | 0,926 | 0,930 |
| X _m | 0,063 | 0,063 | 0,061 | 0,063 |
| R ² | 0,999 | 0,992 | 0,999 | 0,998 |
| P | 1,962 | 5,305 | 1,701 | 3,647 |
| <i>Spray dryer</i> | | | | |
| C | 20,472 | 30,774 | 16,606 | 16,904 |
| K | 0,894 | 0,951 | 0,925 | 0,925 |
| X _m | 0,107 | 0,094 | 0,100 | 0,087 |
| R ² | 0,991 | 0,988 | 0,999 | 0,999 |
| P | 4,391 | 6,577 | 1,979 | 10,329 |
| <i>Liofilizador</i> | | | | |
| C | 26,937 | 22,582 | 16,103 | 11,456 |
| K | 0,918 | 0,925 | 0,925 | 0,929 |
| X _m | 0,063 | 0,062 | 0,061 | 0,063 |
| R ² | 0,999 | 0,987 | 0,999 | 0,998 |
| P | 2,475 | 1,793 | 5,530 | 34,068 |

De maneira geral os valores obtidos do parâmetro C diminuíram à medida que, aumentou a temperatura para todas as amostras estudadas. Os valores de K foram menores que 1 e estão de acordo com os valores encontrados para polpa de tomate em pó (GOULA et al., 2008). A temperatura não teve um efeito significativo sobre o parâmetro K.

A influência dos tipos de secadores sobre as isotermas está apresentada na Figura 2.5 a 20 °C. Para as demais temperaturas estudadas as Figuras estão mostradas no anexo A (Figuras A.1, A.2 e A.3).

Embora a secagem a vácuo e secagem por liofilização apresentem condições operacionais muito diferentes, os produtos obtidos por estes métodos apresentaram a mesma capacidade de sorção da água, ou seja, o mesmo valor de umidade de equilíbrio, em toda a faixa de atividade de água estudada. Já as amostras obtidas por *spray drying* exibiram uma maior capacidade de sorção em relação às amostras obtidas em estufa a vácuo e por liofilização.

Provavelmente as partículas obtidas neste estudo através da estufa a vácuo e por liofilização apresentam uma menor área de superfície em relação às partículas obtidas por *spray drying*.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com Desobry, Netto e Labuza (1997), que verificaram que a capacidade de sorção de β -caroteno encapsulado com maltodextrina produzido através do processo de liofilização é menor que a capacidade de sorção do mesmo produto obtido por *spray drying* devido ao processo de moagem que o produto sofre depois de desidratado para a obtenção do pó.

Hubinger et al. (1992) avaliaram a capacidade de sorção de fatias de abacaxi desidratadas a vácuo e por liofilização. Os autores comentaram que, as fatias de abacaxi liofilizadas absorveram mais água que as fatias obtidas a vácuo, pois possuem uma estrutura mais porosa. Este resultado não está de acordo com os dados da polpa de maracujá em pó obtida pelos mesmos métodos, pois a fatia de abacaxi não passou pelo processo de moagem.

Debnath, Hemavathy, Bhatet (2002) obtiveram as isotermas de adsorção para a cebola desidratada por liofilização, a vácuo e através da secagem em leito fixo e verificaram que, embora o produto foi obtido por diferentes métodos de secagem, para a mesma atividade de água as umidades de equilíbrio das três amostras foram as mesmas.

Tsami, Krokida e Drouzas (1999) compararam géis de pectina e açúcar desidratados por diferentes métodos. Os autores mencionaram que o produto obtido por liofilização

apresentou uma maior capacidade de sorção em relação ao produto obtido a vácuo, em função da quantidade e tamanho de poros presentes nas estruturas.

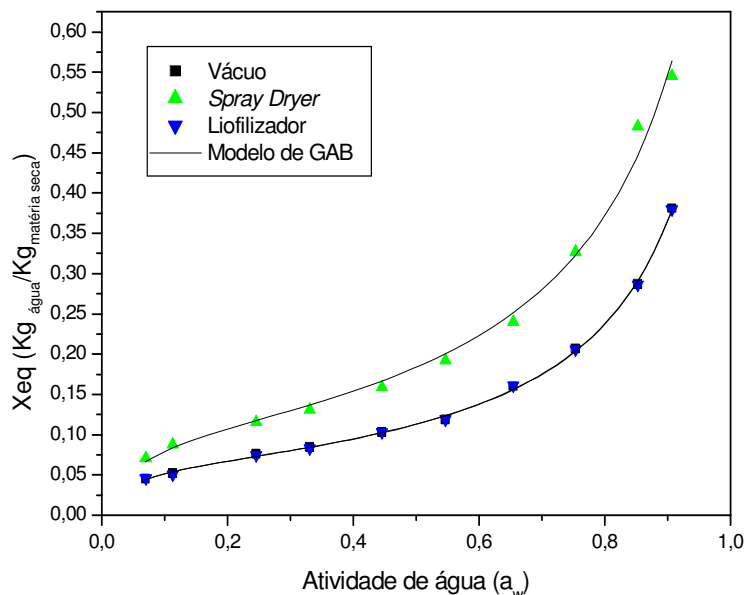


Figure 2.5: Isothermas de sorção de PM55 obtida por diferentes métodos de secagem. Isothermas determinadas a 20 °C.

De acordo com as Figuras 2.5 e 2.6, as isothermas apresentaram comportamento sigmoidal. Segundo Kalluf (2006), estas isothermas são características de materiais amorfos. À medida que aumentou a atividade de água aumentou o teor de umidade, a uma dada temperatura.

A influência da temperatura nas isothermas de sorção é de grande importância para alimentos que, durante seu processamento e ao longo do armazenamento, sofrem variações de temperaturas, desde que essas variações modifiquem a atividade de água do produto quando exposto a uma dada umidade. A umidade de equilíbrio tende a decrescer com um aumento da temperatura a uma determinada atividade de água. A extensão desse decréscimo está relacionada com a natureza e a composição do alimento (RIZVI, 1995).

A influência da temperatura nas isothermas do pó obtido por *spray dryer* está apresentada na Figura 2.6.

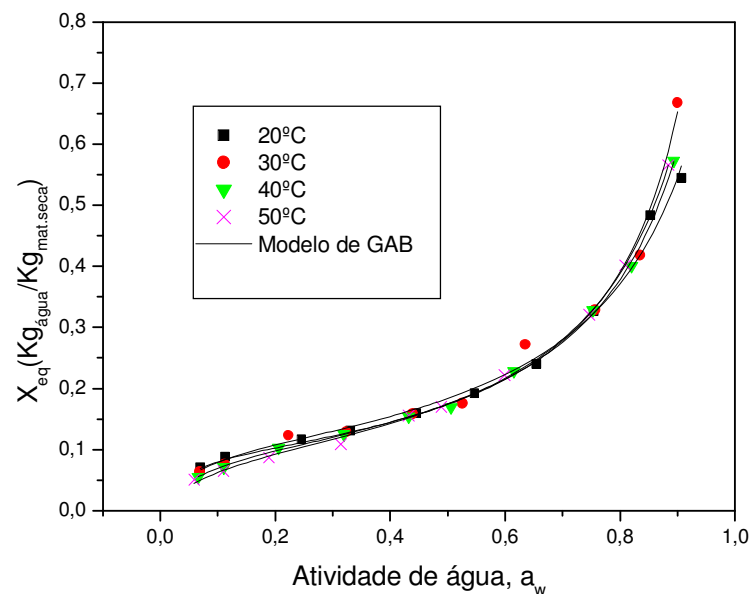


Figura 2.6: Influência da temperatura nas isotermas de sorção de PMD55 obtida por *spray dryer*.

A temperatura não teve um efeito considerável nos valores de umidade de equilíbrio para todas as amostras analisadas. Goula et al. (2008) relataram que para a polpa de tomate em pó obtida por *spray dryer*, o efeito da temperatura não foi significativo e que provavelmente isto pode ter ocorrido devido à grande quantidade de proteína e sólidos insolúveis. Gabas et al. (2007) e Martinelli, Gabas; Telis-Romero (2007) construíram as isotermas de sorção de abacaxi e limão em pó obtidos a vácuo, respectivamente, na faixa de temperatura de 20 a 50 °C, e também não verificaram a influência da temperatura. Embora, as polpas das frutas em pó apresentem mais açúcar que a polpa de tomate em pó, o efeito da temperatura foi o mesmo. Hubinger et al. (1992) verificaram que, nas temperaturas de 25 e 50 °C, as isotermas de adsorção de fatias de goiaba, manga e abacaxi desidratadas em estufa a vácuo, também não foram influenciadas pela variação da temperatura.

2.4.2 Calor isostérico de sorção

A dependência do calor isostérico de sorção em função da umidade da polpa de maracujá com 55% de maltodextrina 10 DE está apresentada na Figura 2.7.

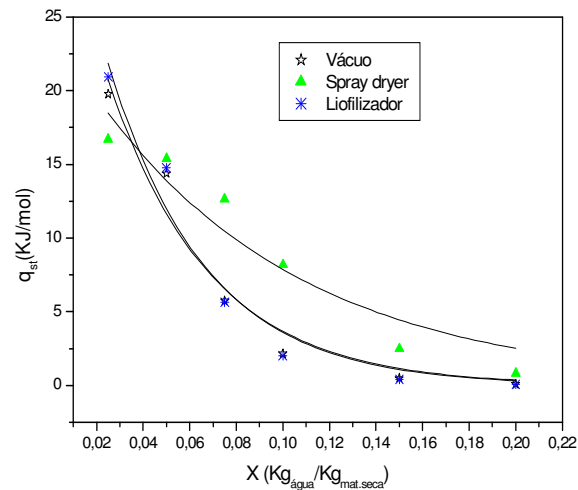


Figura 2.7: Curva do calor isostérico de sorção em função da umidade (base seca) para a polpa de maracujá com 55% de maltodextrina 10 DE em pó produzida por diferentes métodos.

O resultado ilustra um progressivo aumento do calor isostérico de sorção com o decréscimo do teor de umidade. Segundo Al-Muhtaseb, McMinn, e Magee (2004), este comportamento deve-se ao fato que, inicialmente, a sorção ocorre nos sítios mais ativos (maior energia de ligação) disponíveis no produto, e conforme estes sítios ficam ocupados, a sorção começa a ocorrer nos sítios menos ativos (menor energia de ligação). Os maiores valores do calor isostérico de sorção indicam uma maior energia de ligação para remover a água devido à maior afinidade entre as moléculas de água e o alimento. Goula et al. (2008) relataram que os principais componentes responsáveis pela interação água-sólido no alimento são vários polímeros (proteína, amidos celulose, etc.) e o açúcar. Os diferentes grupos polares proporcionam diferentes tipos de sítios ativos para sorção. Assim que a umidade aumenta, os sítios menos ativos são cobertos e a formação das multicamadas é manifestada pelo decréscimo do calor isostérico de sorção (PÉREZ-ALONSO et al, 2006).

Para toda a faixa de umidade estudada, o maior valor do calor isotérico de sorção, foi para o pó obtido com *spray dryer*. Provavelmente, por apresentar uma maior área de superfície apresenta mais sítios polares ativos em relação aos produtos obtidos a vácuo e por liofilização. Quanto maior o calor isostérico de sorção maior é a interação entre a água e os sólidos da polpa de maracujá em pó.

A relação entre a umidade e o calor isostérico de sorção foi ajustada através da Equação 2.5 (TSAMI et al., 1990). Os parâmetros obtidos, q_0 e X_0 , assim como o valor de R^2 , estão mostrados na Tabela 3. 1. O ajuste foi satisfatório.

$$q_{st} = q_o * \exp\left(\frac{X}{X_o}\right) \quad (2.5)$$

onde q_0 é o calor isostérico de sorção da monocamada e X_0 é o teor de umidade característico da monocamada .

Tabela 2.3: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de calor isostérico de sorção em função da umidade.

| Método de secagem | q_0 (kJ/mol) | X_0 (base seca) | R^2 |
|--------------------|----------------|-------------------|--------|
| Estufa a Vácuo | 36,9857 | 0,0432 | 0,9640 |
| <i>Spray dryer</i> | 24,5913 | 0,0877 | 0,9238 |
| Liofilizador | 39,9473 | 0,0415 | 0,9663 |

2.5 CONCLUSÕES

As isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó com 55% de maltodextrina obtida por diferentes métodos de secagem apresentaram o mesmo comportamento sigmoidal, entretanto a capacidade de sorção para o pó obtido pelo *spray dryer* foi maior em relação à liofilização e à secagem a vácuo.

Os pós obtidos por liofilização e a vácuo apresentaram a mesma capacidade de sorção em razão do efeito causado pelo processo de moagem em que as amostras são submetidas após a secagem, antes de submetê-las ao condicionamento para a construção das isotermas.

O calor isostérico de sorção aumentou com o decréscimo do teor de umidade.

O pó produzido através do *spray dryer* apresentou o maior valor do calor isostérico de sorção, enquanto os pós obtidos através da estufa a vácuo e do processo de liofilização apresentaram os menores valores de calor isostérico de sorção.

CAPÍTULO 3: Atributos de qualidade de polpa de maracujá em pó obtida por *spray drying*

RESUMO

Foi analisada a influência da quantidade e do grau de equivalente em dextrose (DE) de maltodextrinas usadas como adjuvantes da secagem sobre os atributos de qualidade de polpa de maracujá em pó obtida por desidratação em *spray dryer*. As condições operacionais do secador foram: temperatura do ar de secagem de 140°C, vazão do ar de secagem de 12 m³/min, vazão de ar comprimido de 55 L/min e vazão de alimentação da polpa de maracujá de 1,27 L/min. A maltodextrina foi adicionada à polpa nas seguintes formulações: 60% (g aditivo/g sólidos solúveis) de maltodextrina 10 DE e 65% de maltodextrina 10 DE e 20 DE. As propriedades físico-químicas avaliadas foram: umidade, cor, higroscopicidade, dispersibilidade, grau de aglomeração, molhabilidade, atividade de água (a_w) e temperatura de transição vítrea (T_g) do pó final. Os resultados, apesar da pequena variação na quantidade de aditivo usado, indicaram que quanto maior a proporção de maltodextrina menor a umidade do produto final. Os resultados mostraram que um aumento no DE da maltodextrina diminuiu a umidade das amostras de maracujá em pó. Os valores de atividade de água não foram praticamente influenciados pelo aumento na concentração de maltodextrina e no valor de DE. Além disso, quanto maior a concentração de maltodextrina e menor o seu grau DE, menor o grau de aglomeração da polpa em pó. Verificou-se um pequeno decréscimo do valor da higroscopicidade com um aumento na quantidade de maltodextrina. A dispersibilidade e molhabilidade não apresentaram variação, enquanto a T_g do produto final foi afetada pelas diferentes formulações, sendo maior à medida que aumentou a proporção de maltodextrina e menor com a redução de DE. A cor foi influenciada pelo aumento da concentração do aditivo utilizado. À medida que aumentou a quantidade de maltodextrina aumentaram os valores de L^* da polpa de maracujá em pó. Os valores de a^* e b^* também aumentaram com o aumento da concentração de maltodextrina. Os valores encontrados para os atributos de qualidade da polpa de maracujá em pó estão de acordo com os valores da literatura e são um importante instrumento de otimização da qualidade para a comercialização dos alimentos em pó.

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos em pó vem crescendo nos últimos anos devido às vantagens inerentes ao produto: facilidade de conservação a um longo prazo; baixo custo de transporte e armazenamento; versatilidade quanto ao uso (bebidas em pó instantâneas, alimentos infantis, pré-misturas, sopas) e quanto à forma de produção (pós moídos, atomizados, secos em tambor, aglomerados, liofilizados ou simplesmente misturados).

A secagem é um método bastante usado na produção em grande escala de alimentos em pó, como, por exemplo: cereais e extratos de plantas, lácteos em geral, cafés, leveduras, hidrolisados de proteínas, derivados marinhos, subprodutos de frigoríficos, ovos, sopas em pó, frutas e polpas de frutas, entre outros. Outros métodos de secagem, incluindo a utilização de fornos, liofilizadores ou evaporadores rotativos, produzem uma massa de material que precisa de processamento posterior, portanto, produzem partículas de tamanhos e formatos irregulares. A secagem por atomização, por outro lado, oferece um controle muito flexível sobre as propriedades da partícula de pó.

Os sucos de frutas em pó apresentam vários problemas devido à presença de açúcares e ácidos de que possuem baixas responsáveis pelos fenômenos. (BHANDARI et al., 1993). Aditivos, tais como a maltodextrina, vêm sendo utilizados por vários autores para reduzir a pegajosidade dos pós, inibir o grau de aglomeração e garantir o armazenamento seguro dos alimentos, além de facilitar o processo de secagem em spray dryer de alimentos ricos em açúcares, tais como suco de laranja (GUPTA, 1975), polpa concentrada de tamarindo (TRUONG, 1994), sucos de damasco, framboesa e groselha preta (BHANDARI; DATTA; HOWES, 1997), polpa de manga (JAYA; DAS, 2004), suco de uva (PAPADAKIS; GARDELI; TZIA, 2006), suco de limão (MARTINELLI, 2008; ROUSTAPOUR; HOSSEINALIPOUR; GHOBADIAN, 2006), polpa de melancia (QUEK; CHOK; SWEDLUND, 2007), polpa de açaí (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008), além de polpa de tomate (GOULA; ADAMOPOULUS, 2008). A ação da maltodextrina em estabilizar as propriedades funcionais dos pós pode ser atribuída a diferentes mecanismos, incluindo o efeito sobre o processo de sorção de água e a temperatura de transição vítrea.

As propriedades dos alimentos em pó devem ser monitoradas para garantir a qualidade do produto, mantendo principalmente as qualidades nutricionais originais da matéria-prima e as propriedades funcionais do produto, como solubilidade e higroscopicidade, além da cor, como atributo sensorial de aceitação pelo consumidor.

A maioria dos autores estuda a influência das condições do processo e das características de alimentação nas propriedades físico-químicas dos alimentos em pó. Entretanto, também é de fundamental importância o estudo da influência da concentração dos aditivos utilizados no processo de secagem porque este é um importante fator que afeta a qualidade do produto final, durante sua produção e seu armazenamento.

Alguns autores como, Jaya e Das (2004), Goula e Adamopoulos (2008) e Tonon, Brabet e Hubinger (2008), estudaram a influência da concentração de maltodextrina nas propriedades físico-químicas das polpas de frutas, como polpa de tomate, polpa de açaí e polpa de manga secas em *spray drying*. Os resultados encontrados foram positivos, em relação à redução da higroscopicidade dos pós, que além de manter a qualidade, facilita o manuseio do pó produzido.

Slabin, Shrestha e Bhandari (2008) avaliaram diferentes quantidades de maltodextrina DE 6 na qualidade de tâmaras em pó. A pasta de tâmara seca com 1.0 kg de maltodextrina/1 kg pasta (base seca) produziu pó sem comportamento pegajoso e com boa fluidez.

Algumas das propriedades físico-químicas estudadas foram: umidade, atividade de água, temperatura de transição vítrea, densidade bulk, higroscopicidade, aglomeração, solubilidade e as propriedades de instantaneização dos alimentos em pó, tais como: dispersibilidade e imersibilidade, propriedades reológicas e cor.

O objetivo deste capítulo é estudar a influência da concentração de maltodextrina nas propriedades físico-químicas da polpa de maracujá desidratada produzida por *spray drying*.

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1 Secagem em *Spray Dryer*

A secagem por aspersão, mais conhecida por *spray drying*, teve seus primeiros passos na metade do século 18, quando foi patenteada a primeira operação de secagem de ovos (1865). Demorou quase cinquenta anos para que o primeiro projeto comercialmente bem sucedido de *spray dryer* fosse desenvolvido para produtos sensíveis ao calor. Passaram-se mais trinta anos e uma guerra mundial para que fosse estabelecida a secagem por aspersão ou atomização como um processo industrial apropriado para a obtenção de alimento pastoso ou líquido na forma de pó.

O desenvolvimento dos últimos 50 anos proporcionou avanços, tais como um melhor controle da estrutura da partícula durante a secagem, de forma a obter formas específicas de aglomerados, possibilidade de secagem de alimentos com alto teor de gordura e açúcar, desenvolvimento de secadores com alta capacidade de produção e manutenção das especificações de qualidade ao longo do processo. Alimentos infantis, café, ovo, leite, soro de leite, sucos e polpas de frutas, chá, pasta de tomate, extratos e produtos oriundos de plantas, corantes, microorganismos, produtos com leveduras, enzimas e proteínas são alguns exemplos de alimentos em pó produzidos por *spray dryer*.

A secagem em *spray dryer* envolve a atomização de um líquido que contém sólidos em solução, suspensão ou emulsão. O líquido ou pasta são atomizados usando-se um sistema centrífugo ou de alta pressão, onde as gotículas atomizadas imediatamente entram em contato com um fluxo de ar quente. A rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas, de maneira que a alta temperatura do ar de secagem não afete demasiadamente o produto. A transferência de calor e de massa é realizada pelo contato direto entre o gás quente e as gotículas dispersas.

A fase de atomização cria uma grande área de superfície molhada na forma de milhões de pequenas gotas expostas ao ar quente, o que resulta em altas taxas de transferência de calor e massa. Os tempos de secagem tornam-se menores, evitando a degradação térmica do produto. A fase de atomização não só garante a secagem do produto, mas também a formação da partícula com estrutura específica, de acordo com o tipo de atomização, as condições de secagem e o layout da câmara de secagem e do secador. Isto é importante para a secagem de

alimentos, já que existem especificações para o produto final obtido. Alguns produtos são requeridos na forma de pó fino que consiste de partículas individuais, algumas partículas soltas, porosas ou aglomerados compactos, e outras com estruturas mais sólidas, como um grânulo. Através da seleção do secador e do modo de operação, várias formas de pó podem ser obtidas (MASTERS, 1997).

Independentemente da aplicação, a primeira fase envolve o bombeamento do líquido ou pasta para o atomizador. Há dois tipos principais de atomizadores: o primeiro é baseado no uso da força centrífuga (disco rotativo) no qual o líquido é bombeado para um disco giratório, onde é acelerado pela força centrífuga e expelido pelos orifícios do atomizador - o tamanho das gotículas resulta de uma complexa relação entre a rotação do disco, a vazão do líquido e o diâmetro dos furos do atomizador -; o segundo tipo de atomizador é o de alta pressão (bico de pressão), no qual o líquido alimentício é bombeado a alta pressão (700 a 1000 kPa) através de um pequeno orifício no interior da câmara de secagem. As gotas produzidas têm seu tamanho variando entre 100 e 300 μm , o qual é controlado através da pressão do fluido contra o bocal. Para uma alimentação com alta viscosidade, uma terceira alternativa é o bico pneumático ou de duplo fluido. Cada um dos tipos de atomizadores encontra aplicações de acordo com a especificidade do material processado, sendo diferenciados por faixas de tamanhos de gotículas geradas, uniformidade, gasto energético e capacidade de produção (HELDMAN; HARTEL, 1998).

A segunda etapa do processo envolve a dispersão das gotículas no ar para criar a melhor condição de contato entre o produto atomizado e o ar quente que entra na câmara de secagem. O sentido de movimentação dos materiais no interior da câmara de secagem pode ocorrer de três modos distintos; concorrente, contracorrente e misto. Para alimentos, o ar de secagem é geralmente injetado no mesmo sentido do produto (concorrente), de modo que o ar e o produto entrem no topo da câmara e escoem em direção ao fundo, onde ambos são separados e o produto é removido do secador. Nesta operação, o produto com alta umidade inicial entra em contato com o ar na temperatura mais alta, de tal forma que, enquanto a água é removida do produto, este permanece na sua temperatura de bulbo úmido, a qual geralmente não ultrapassa 50 °C. Quando o produto chega ao seu estado seco, o ar já se resfriou, o que diminui o risco de degradação pela temperatura. Para esta modalidade os perfis de temperatura do ar estão ilustrados na Figura 3.1 (MASTERS, 1997; HELDMAN; HARTEL, 1998).

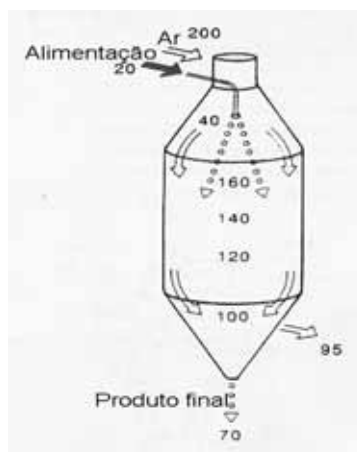


Figura 3.1: Perfil de temperatura (°C) para *spray dryer* com operação concorrente (MASTERS, 1997).

A combinação dos primeiros dois estágios cria as condições necessárias para a secagem da gota e a formação da partícula. A passagem de cada gota formada no atomizador através da câmara de secagem, se sob condições de fluxo concorrente ou de mistura, dependerá do perfil de fluxo de ar. Estes perfis são muito complexos e cada gota está sujeita a diferentes condições de temperatura e de umidade durante a secagem. Isto, somado ao fato de que a névoa formada contém gotas de diferentes tamanhos, proporciona diferentes taxas de remoção de umidade das gotas com a possibilidade de formação de diferentes estruturas. As gotas sujeitas às temperaturas mais altas podem ter seu tamanho reduzido (encolhimento), ao passo que aquelas sujeitas às temperaturas mais baixas mantêm mais o tamanho original da gota. Há sempre a possibilidade de partículas com diferentes teores de umidade colidirem e formarem aglomerados.

As propriedades físicas relacionadas com a qualidade dos produtos obtidos são influenciadas pelas condições operacionais do secador e características da suspensão de alimentação (MASTERS, 1997). A Figura 3.2 mostra de forma resumida os fatores que afetam a secagem em *spray*, alterando assim a eficiência do processo e a qualidade do pó obtido.

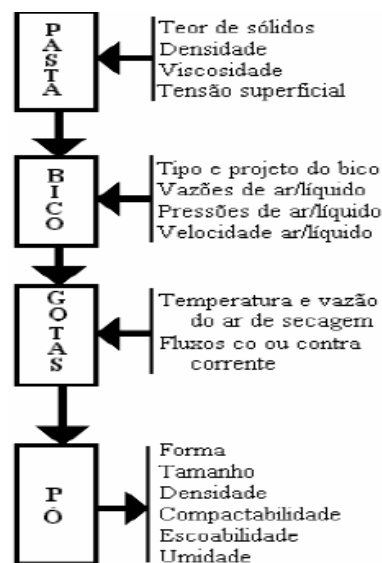


Figura 3.2: Fatores que afetam a secagem em *spray* (LABMAQ, 2003).

Uma das mais importantes razões pela qual a secagem por atomização tem sido adotada para produzir produtos alimentícios em pó é a habilidade desta tecnologia de agregar valor aos alimentos que são sensíveis ao calor e produzir um produto final de forma contínua e com uma precisa especificação de qualidade. As especificações mais comuns envolvem a estrutura, o tamanho, o teor de umidade, a densidade e a higroscopicidade da partícula.

3.2.2 Atributos de qualidade de produtos alimentícios em pó

Os alimentos em pó apresentam diferentes propriedades, tais como, tamanho e distribuições de partículas, densidade aparente de partículas, porosidade, solubilidade, molhabilidade, dispersibilidade, sendo que a medida e a caracterização destas propriedades ajudam a definir o produto, os parâmetros do processo de produção e os fenômenos que influenciam no seu comportamento (VISSOTO et al., 2006).

Muitos atributos de qualidade estão relacionados ao estado físico dos ingredientes no produto desidratado. Qualquer mudança no estado físico do produto tem a possibilidade de afetar as características físico-químicas dos produtos. Dois fatores que causam a mudança na estrutura são o armazenamento em altas umidades e a temperatura do produto.

O processo de simples mistura dos componentes do alimento, que normalmente é empregado pelas indústrias processadoras de pós, não é garantia de que o produto apresentará

uma qualidade final desejável. É importante que sejam empregados aditivos que aperfeiçoem a capacidade de reconstituição dos pós em meio líquido.

Quando um pó é pulverizado sobre a superfície de um líquido, quatro das propriedades envolvidas são: molhabilidade, que consiste na penetração do líquido para o interior da estrutura do pó devido à capilaridade; imersibilidade, que é a capacidade de imersão das partículas ou de porções de pó no líquido; dispersibilidade, ou seja, a dispersão do pó no líquido e a solubilidade, que é a dissolução das partículas pelo líquido, desde que estas sejam solúveis (PENA, 2003). Schubert (1993) afirma que as propriedades associadas a essas quatro etapas se combinam para definir a “instantaneidade” do produto. Elas controlam os fenômenos relacionados com a reconstituição do pó, daí a importância dessas propriedades para comercialização de alimentos em pó.

A molhabilidade também conhecida como umectabilidade, pode ser caracterizada pela susceptibilidade das partículas em serem penetradas pela água, estando relacionada principalmente ao conteúdo e características da gordura presente no alimento, bem como a fatores físicos, especialmente tamanho e forma das partículas e temperatura da água de reconstituição. Produtos em pó que apresentam baixa molhabilidade tendem a formar grumos durante a adição e mistura com a água (VISSOTO et al., 2006). De acordo com Maia e Golgher (1983), existe uma correlação inversa entre a molhabilidade e o conteúdo de gordura livre. Estudos apontaram que durante a estocagem, a gordura livre permeia a partícula e uma parte atinge a superfície, tornando-a repelente à água. O espaço intersticial apresentado por partículas grandes e de forma irregular favorece a molhabilidade. Ao contrário, partículas pequenas e simétricas acarretam redução dos interstícios, prejudicando a penetração de água.

Imersibilidade descreve a habilidade das partículas se dispersarem rapidamente na água, isto é, sua tendência à imersão, logo após a absorção da água. Ela depende principalmente do tamanho e densidade da partícula. Então, partículas maiores e mais densas se dispersam mais rapidamente que partículas pequenas e mais leves. A presença de ar nos poros pode reduzir este atributo, pois o ar incorporado na partícula restringe a penetração do solvente.

A solubilidade é um dos parâmetros utilizados para verificar a capacidade do pó para manter-se em mistura homogênea com a água (VISSOTO et al., 2006). É função principalmente da composição do alimento e da temperatura (BAKER, 1997).

Dispersibilidade é um termo usado para descrever a facilidade com que as partículas são distribuídas sobre a superfície e através do líquido. A dispersibilidade aumenta com o aumento da imersibilidade e é reduzida pela formação de aglomerados.

Jaya e Das (2004) relataram em seu trabalho a importância de outras propriedades de alimentos em pó, principalmente durante o processo de secagem. Essas propriedades estão relacionadas com as mudanças estruturais que ocorrem com os alimentos quando submetidos a altas temperaturas e à redução de umidade.

Higroscopicidade é a habilidade do pó em absorver umidade do ambiente com alta umidade relativa. No caso de suco de frutas em pó, a glicose e a frutose são responsáveis por interações fortes com a molécula de água devido a seus grupos polares (JAYA; DAS, 2004).

A higroscopicidade em alimentos desidratados é uma das propriedades mais importantes, tanto do ponto de vista industrial quanto comercial, pois além de estar associada à estabilidade química, física e microbiológica, também influencia consideravelmente o setor de embalagens, através da auto-aglomeração dos pós e a perda de fluidez durante o armazenamento dos produtos finais.

O grau de aglomeração é expresso em termos da porcentagem de pó retido em peneiras com tamanhos de aberturas diferentes, depois da reidratação e do peneiramento do aglomerado formado no teste de higroscopicidade (PISECKY, 1985).

Durante o armazenamento os alimentos são expostos a condições de temperatura e umidade relativa variadas. Nessas condições, eles perdem ou ganham água para ajustar sua umidade ao equilíbrio com o ambiente. Quando a umidade dos alimentos em pó varia, algumas alterações físicas tais como a aglomeração ou o endurecimento, podem ocorrer (SCHALLER-POVOLNY; SMITH; LABUZA, 2000).

Jaya e Das (2004) determinaram parâmetros de qualidade para a polpa de manga em pó. Esses parâmetros foram obtidos a partir de uma média dos valores encontrados para a sopa de tomate em pó e café instantâneo em pó, os quais estão disponíveis comercialmente. A faixa de valores dos parâmetros de qualidade encontrada está apresentada na Tabela 3.1. Esses dados servem de comparação para futuros trabalhos já que tais dados são escassos na literatura.

Segundo Abadio et al. (2004), as propriedades de sucos em pó estão relacionadas com a facilidade de reconstituição, incluindo umidade, densidade da partícula e porosidade, com as propriedades de instantaneização (molhabilidade, dispersibilidade e solubilidade), com o tamanho e a distribuição das partículas. Essas propriedades são influenciadas pelo teor de sólidos, viscosidade e temperatura da alimentação, pelo tipo de *spray dryer*, e pelas condições operacionais de secagem. Borges et al. (2002) secaram suco de abacaxi e maracujá em um mini spray e concluíram que o aumento na concentração de maltodextrina aumentou a

densidade aparente da partícula e estas variáveis não tiveram nenhum efeito nas propriedades de reconstituição do pó.

Tabela 3.1: Valores das propriedades responsáveis pela qualidade da polpa de manga em pó obtidas por Jaya e Das (2004).

| Propriedades | Faixas de valores (b.s.) |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Umidade | 4,19 - 4,62 % |
| Higroscopicidade | 4,20 - 6,64 % |
| Grau de aglomeração | 8,96 - 33,97 % |
| Dispersibilidade | 67,05 - 99,98 % |
| Escoabilidade | 5,53 - 35,27 % |
| Temperatura de pegajosidade | 45 - 78 °C |
| Diferença de cor (ΔE_c) | 4,95 - 5,08 |

Conforme relatado por Maia e Golgher (1983), o aumento na velocidade de atomização reduz o tamanho da partícula e incorpora ar na alimentação, resultando num produto poroso de baixa densidade e pobre reconstituição.

A cor é um dos mais importantes atributos de qualidade para a aceitação do produto. A adição de maltodextrina tem um efeito negativo na polpa de maracujá em pó em relação à cor da polpa *in natura*, embora Telis e Martins-Navarrete (2009) tenham relatado que a adição de maltodextrina melhora a estabilidade da cor durante o armazenamento da mesma.

Segundo Oliveira et al. (2007), o aumento da concentração de maltodextrina favorece menor retenção de cor e maior acidez em sucos desidratados de abacaxi e maracujá, além de reduzir a doçura para o suco de abacaxi e aumentar para o suco de maracujá desidratados e reconstituído.

Jaya e Das (2004) reportaram a influência da quantidade de maltodextrina nas propriedades relacionadas com a qualidade de polpa de manga em pó. Segundo os autores, a higroscopicidade aumentou com o decréscimo da quantidade de maltodextrina adicionada. Ao mesmo tempo, o decréscimo na quantidade de maltodextrina aumentou a solubilidade e diminuiu a diferença de cor (ΔE_c) entre a polpa de manga em pó produzida e a polpa em pó reconstituída.

Goula e Adamopoulos (2008) também investigaram o efeito da adição de maltodextrina nas propriedades de polpa de tomate em pó durante a secagem em *spray dryer*.

Esses autores analisaram as propriedades reológicas, teor de umidade, densidade bulk, solubilidade, higroscopicidade e o grau de aglomeração e constataram que o aumento na proporção de maltodextrina, a uma determinada temperatura, aumenta a solubilidade e diminui a higroscopicidade, o grau de aglomeração, a densidade e a umidade do pó.

Moreira et al. (2005) reportaram os dados das propriedades da polpa de acerola em pó em função das condições operacionais de secagem por *spray drying* e da quantidade dos aditivos utilizados. Altas temperaturas favoreceram as propriedades, diminuindo a umidade e a higroscopicidade e aumentando o escoamento. A adição dos aditivos, maltodextrina e goma do cajueiro, diminuiu a higroscopicidade e aumentou o escoamento do pó produzido.

A padronização desses atributos, para uma melhor comercialização de alimentos na forma de pó, pode ser realizada pelo estudo das melhores condições de secagem e da otimização da quantidade de aditivos acrescentados na alimentação antes da secagem.

3.2.3 Produção de polpas e sucos de frutas em pó por *spray dryer*

Embora alimentos na forma de pó proporcionem produtos mais estáveis, fáceis de manipular e representam um interessante mercado, eles apresentam alta higroscopicidade e uma natureza termoplástica, que dificulta o processo de secagem.

Na secagem de sucos de frutas em secadores por aspersão, as características do pó produzido dependem principalmente das variáveis operacionais do secador (temperaturas de entrada e saída do ar do secador), da composição do suco de frutas, da concentração de sólidos no suco e também do tipo de aditivo utilizado na formulação. O uso de aditivos promotores de secagem é um procedimento indispensável na secagem por aspersão da maioria das polpas e sucos de frutas, visto que esses materiais caracterizados pelo alto teor de açúcares sofrem alterações estruturais que tornam o produto pegajoso e aderente às paredes do secador, inviabilizando o processo. A maltodextrina é um dos aditivos mais utilizados porque, além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evita a aglomeração das partículas, possui efeito antioxidante e retém os voláteis na faixa de 65 a 80% (SHAHIDI; HAN, 1993).

Segundo Roos e Karel (1991b), devido à rápida evaporação de água das partículas na secagem por *spray drying* são produzidas partículas no estado amorfo. O alto teor de açúcares (glicose, sacarose e frutose) e ácidos orgânicos (ácido cítrico, principalmente) de baixo peso molecular presentes nas polpas de frutas diminui a temperatura transição vítrea abaixo da

temperatura do produto na saída do secador. Isto permite a formação de pontes líquidas entre as partículas, que são responsáveis pela coesão de partículas e adesão das mesmas na câmara de secagem. Quanto maior a diferença de temperatura, maior será o grau de pegajosidade do material. A adição de aditivos com alta temperatura de transição vítrea, como, a maltodextrina, aumenta a T_g da alimentação reduzindo a diferença de temperatura e tornando menor o fenômeno de pegajosidade do material (ROOS; KAREL, 1991b).

Whithe e Cakebread (1966) relataram que à medida que aumenta a umidade e a temperatura, o alimento passa do estado vítreo, caracterizado por uma viscosidade na ordem de 10^{12} Pa.s., para o estado gomoso ou borrachoso, que apresenta uma menor viscosidade provocando o fenômeno da pegajosidade. Segundo Roos e Karel (1991b), a temperatura na qual ocorre este fenômeno é governada pela temperatura de transição vítrea (T_g). A viscosidade crítica para este fenômeno ocorrer é em torno de 10^7 Pa.s, que corresponde à viscosidade do ponto final da temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea não é um ponto nitidamente localizado, mas define o centro de uma região em torno de 20°C ou superior, na qual a transformação ocorre (WHITE; CAKEBREAD, 1966).

A transição vítrea controla o estado físico e muitas características físicas de sistemas alimentícios e, devido ao aumento de mobilidade molecular que ocorre acima da T_g , esta temperatura é dada como um parâmetro importante para a estabilidade e qualidade no armazenamento de alimentos desidratados e congelados (SOBRAL et al., 2001).

Em alimentos, a mudança de fase mais importante, que é característica de materiais amorfos, é a transição vítrea, que consiste em uma transição de fase de segunda ordem de um estado sólido-vítrea para um estado gomoso (semi-líquido).

A teoria da transição vítrea da ciência dos polímeros pode ajudar na compreensão das propriedades texturais de alimentos e explicar as alterações que ocorrem durante o processamento e a armazenagem, tais como a pegajosidade, o empelotamento, o amolecimento e o endurecimento (LABUZA et al., 2004; ROOS; KAREL, 1991a, 1991b, 1991c, 1991d).

Segundo Slade e Levine (1991), uma vez que a maior parte dos polímeros é termoplástica e está sujeita a plastificação pela água, suas propriedades físicas são governadas pela temperatura e pela quantidade de água (SLADE; LEVINE, 1991).

A transição do estado vítreo para o gomoso pode ocorrer tanto pelo aumento da temperatura, como pelo aumento na concentração do plasticizante, no caso, a concentração de água (umidade). Quando um alimento é submetido a um ambiente de elevada umidade relativa e temperatura constante, ele absorve água, havendo um aumento na concentração

desse plasticizante. Com isso, ocorre uma redução na sua viscosidade e um consequente aumento na mobilidade molecular, dentre outras modificações.

Dentre as transformações observadas, aquelas que mais afetam o comportamento dos alimentos estão relacionadas ao aumento exponencial da mobilidade molecular e ao decréscimo de viscosidade (ROSS; KAREL, 1991; SLADE; LEVINE, 1991). Esses fatores governam uma série de transformações estruturais dependentes do tempo e, muitas vezes, relacionadas à viscosidade, tais como: pegajosidade, colapso (perda de estrutura, escoamento sob a força da gravidade) e cristalização durante o processamento e a armazenagem.

A água é um material plastificante que, quando incorporado, aumenta a mobilidade molecular, devido à sua baixa massa molar, causando um aumento no volume livre e diminuição da viscosidade local (SLADE et al., 1993). A água devido à sua baixa massa molar exerce um efeito plasticizante sobre a matriz polimérica, isto é, quanto maior é a fração de água presente no sistema, menor será sua T_g . Esse comportamento pode ser observado em um diagrama de estado.

Os parâmetros moleculares que influenciam no valor de T_g são a massa molar, a inflexibilidade da cadeia e as forças intermoleculares. Um aumento em cada um destes parâmetros diminui a mobilidade molecular, que, por consequência, resulta num aumento no valor de T_g . Biopolímeros com maiores massas molares têm, em geral, estrutura mais enovelada, cadeias moleculares mais inflexíveis, que são inerentemente menos móveis, e forças intermoleculares que tendem a ligar estas cadeias. Todas estas características reduzem a mobilidade do polímero. Destes parâmetros moleculares, o mais importante é a massa molar (STRAHM, 1998). Maltodextrinas com maiores valores de DE, ou seja, baixas massas molares médias apresentam menores valores de T_g a diferentes atividades de água (COLLARES, 2001).

Os valores de T_g de compostos amorfos e materiais alimentícios, como por exemplo, abacaxi (TELIS; SOBRAL, 2001) e caqui liofilizados (SOBRAL et al., 2001), são geralmente determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O DSC utiliza um pequeno calorímetro dinâmico que é usualmente processado com um programa de temperatura-tempo linear (COLLARES, 2001).

Para as indústrias alimentícias, particularmente aquelas que utilizam processos de conservação por desidratação (secagem e liofilização) ou por processos a baixas temperaturas (congelamento), o conhecimento da temperatura de transição vítrea e do mecanismo da

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A polpa utilizada nos experimentos foi extraída do maracujá azedo, também conhecido como maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). O maracujá foi caracterizado pelo conteúdo de sólido solúvel, na faixa de 11 a 14 °Brix, e teor de umidade médio de 88%. As frutas foram adquiridas no mercado local de São José do Rio Preto e foram conservadas em uma câmara de resfriamento a 5 °C antes de seu processamento.

A polpa do maracujá em estágio de maturação completa foi extraída através de um liquidificador com um filtro interno para a separação das sementes trituradas. A polpa filtrada foi peneirada através de uma peneira de plástico de 1,4 mm.

A mistura do aditivo à polpa foi feita de forma indireta, isto é, foram preparadas soluções de maltodextrina DE 10 (Corn Products Brasil) e DE 20 (Cragill) com teor de 50% de sólidos, dissolvendo-se os sólidos em água destilada a 40 °C. Essas soluções foram então adicionadas à polpa, em proporções tais que resultaram em amostras com 60 e 65% de maltodextrina, em base seca, isto é, g aditivo/g sólidos solúveis. As soluções foram adicionadas à polpa de maracujá sob agitação.

3.3.1 Secagem por spray dryer

Neste trabalho foi utilizado o *spray dryer* LM DS 5.0 (Labmac do Brasil) pertencente ao Departamento de Engenharia de Alimentos da FZEA/USP, campus de Pirassununga (Figura 3.3), O secador pesa 320 Kg e tem uma altura de 2,45m.

O conjunto que compõe um equipamento do tipo “*spray dryer*” padrão é constituído de: 1) sistema de atomização do material; 2) sistema de aquecimento e controle de temperatura do ar de secagem; 3) sistema de bombeamento e controle de vazão da alimentação de material a ser seco; 4) sistema da alimentação de ar para secagem; 5) câmara de secagem e 6) sistema de separação ar - pó seco.

O ar soprado pelo ventilador (potência de 4 CV) passa pelas resistências elétricas, que somam uma potência total de 10.500 W, no qual é aquecido. A temperatura máxima de operação do equipamento é de 250 °C, a qual pode ser monitorada através de dois termopares que estão localizados antes da entrada do ar na câmara de secagem e após sua saída do

ciclone. Após o aquecimento, o ar é conduzido até a parte superior do secador, onde é inserido na câmara de secagem de maneira co-corrente ao produto que se deseja secar. A polpa é transportada pela bomba peristáltica, que possui vazão máxima de 5 L/h, através de mangueira de silicone de diâmetro interno de 5 mm e diâmetro externo de 10 mm que a conduzem até a parte superior do secador, onde esta se junta ao ar de atomização proveniente de um compressor. Este ar tem a função de aumentar a pressão de injeção da polpa, para que esta seja aspergida pelo bico atomizador pneumático de 2 mm de diâmetro. Ao entrar em contato com o ar de secagem, a água das partículas evapora e é incorporada ao ar. As partículas secas e o ar resultante são conduzidos até um ciclone, onde é realizada a separação do ar e do pó, sendo este último conduzido até o frasco coletor. O ar sai pela parte superior do ciclone, sendo em seguida descartado para o ambiente.

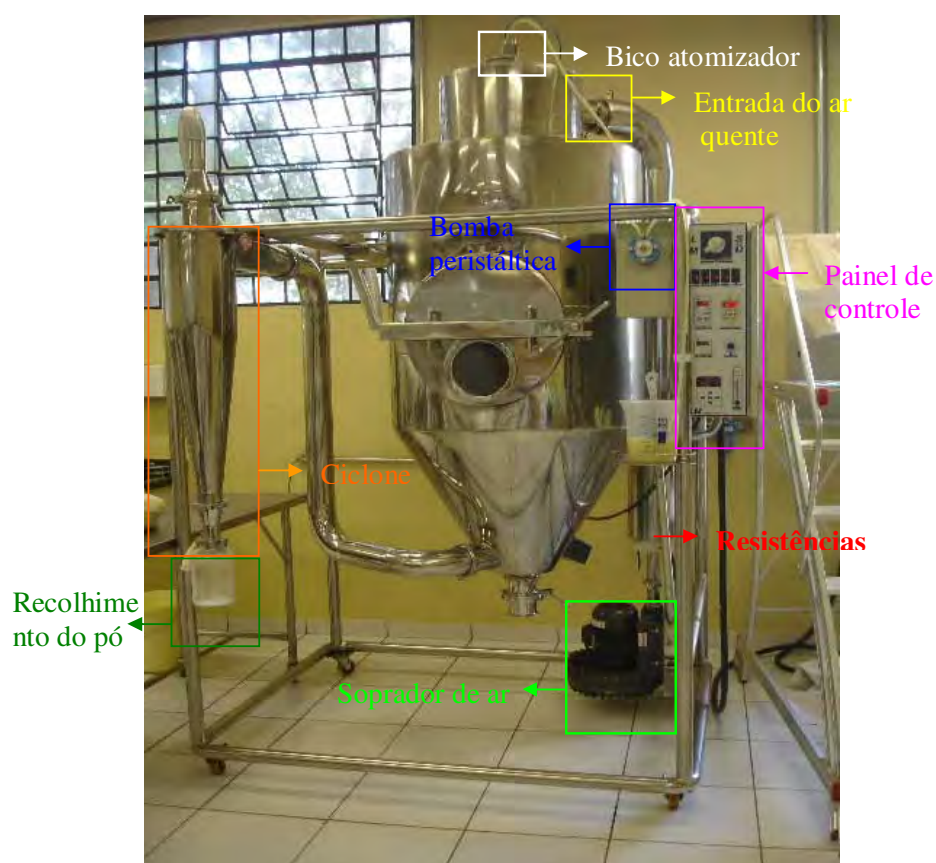


Figura 3.3: *Spray dryer* utilizado nos ensaios de atomização da polpa de maracujá.

As variáveis de processo de secagem foram ajustadas no painel de controle (Figura 3.4) do *spray dryer*. A vazão do ar foi programada em 12 m³/min, o ar comprimido em 55 L/min e a temperatura do ar de secagem em 140°C. Após atingir a temperatura ajustada, a

bomba peristáltica, que controla a vazão da polpa (1,27 L/h), foi ligada. Terminada a secagem o aquecedor era desligado e se esperava alguns minutos para que a temperatura atingisse 60 °C, quando então o soprador podia ser desligado.

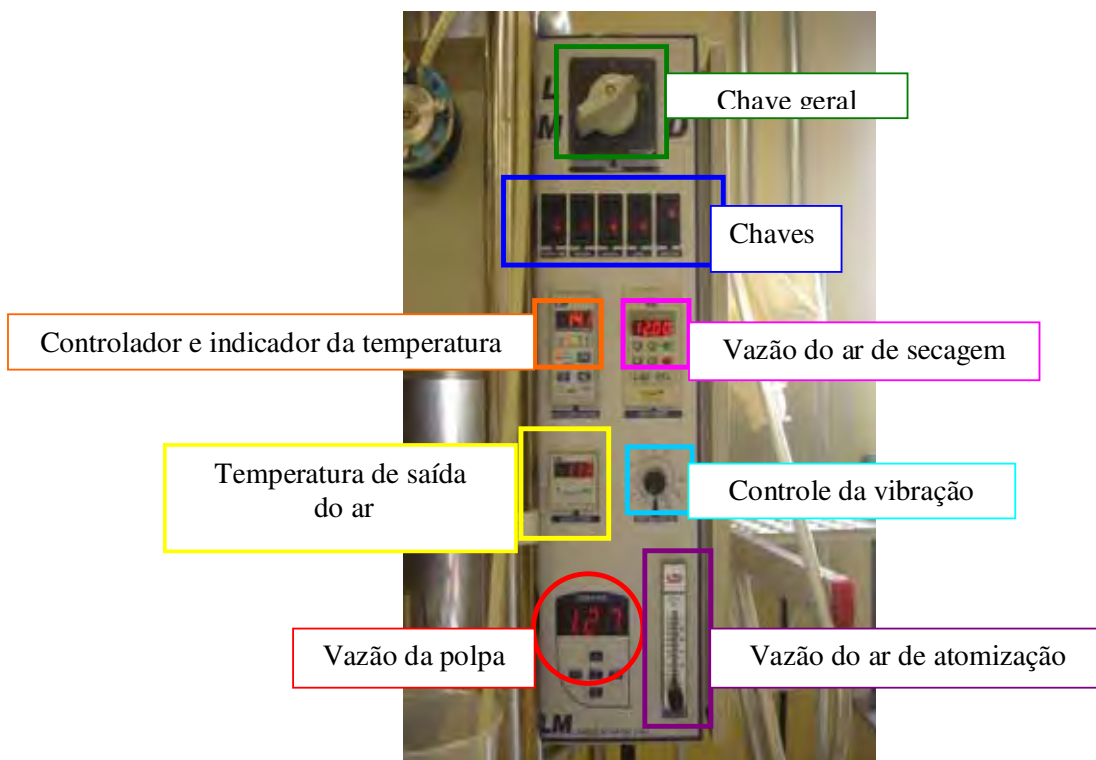


Figura 3.4: Painel de controle do *spray dryer*.

3.3.2 Análises físico-químicas da polpa de maracujá em pó

Foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas do pó de maracujá obtido pela secagem em *spray dryer*: higroscopicidade, grau de aglomeração, solubilidade dispersibilidade, molhabilidade, cor, atividade de água e temperatura de transição vítrea. Todas as medidas dessas propriedades foram feitas em triplicata.

3.3.2.1 Higroscopicidade

O experimento foi realizado baseando-se no método descrito por Jaya e Das (2004). Cerca de 1 g de amostra em triplicata, foram acondicionados em um dessecador com umidade relativa em torno de 80,63%. Para a obtenção desta umidade relativa utilizou-se uma solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (umidade relativa de equilíbrio = 80,63% a 30 °C). As amostras foram pesadas a cada 15 minutos até que a diferença entre duas pesagens sucessivas não fosse superior a 0,5%.

A higroscopicidade dos pós, Hg (%), foi então calculada utilizando-se a Equação (3.1):

$$Hg = \frac{b/a + W_i}{1 + b/a} \quad (3.1)$$

onde b é o aumento de massa dos pós (g); a é a quantidade de amostra total utilizada no experimento (g); W_i é a umidade da amostra em pó antes da realização do experimento (% bu).

3.3.2.2 Aglomeração

O grau de aglomeração foi avaliado baseando-se no método utilizado por Nijdam e Langrish (2006). A amostra, acondicionada de acordo com a metodologia do teste de higroscopicidade, foi levada à estufa a uma temperatura de 102 °C por um período de 1 h. Após resfriar em dessecador, uma porção de aproximadamente 1,5 g de amostra foi pesada e rapidamente transferida para peneira de aço inoxidável (peneira Tyler número 32) de 500 μm de 20,5 cm de diâmetro, a qual foi submetida à vibração. O equipamento utilizado foi um Produtest que trabalhou sobre grau de agitação no nível 5 por 5 minutos. O pó que atravessou a peneira foi pesado e o índice de aglomeração determinado pela Equação 3.2:

$$Ag = \frac{M_T - M_F}{M_T} * 100 \quad (3.2)$$

onde M_T é a massa total de amostra; M_F é a massa de finos que atravessam a peneira.

3.3.2.3 Dispersibilidade

Seguindo a metodologia proposta por Jaya e Das (2004), 13 g da amostra foram agitados manualmente com o auxílio de um bastão em 100 g de água destilada a 50 °C, em béquer, por aproximadamente 15 s. A solução foi filtrada com papel filtro Qualy (JProlab) de 15 cm de diâmetro, sendo que a matéria seca foi estimada determinando-se a umidade do filtrado em estufa a 105 °C por 24h, em duplicata.

A dispersibilidade foi calculada através da Equação 3.3:

$$DS(\%) = \frac{(W + a)S_p}{a.S_j} \quad (3.3)$$

onde W é o peso da água utilizada no experimento (g); S_p é a porcentagem de sólidos totais presentes no pó; S_j é a porcentagem de matéria seca presente no suco reconstituído; a é o peso da amostra utilizada (g).

3.3.2.4 Molhabilidade

O teste de molhabilidade foi baseado na metodologia proposta por Vissotto et al. (2006). O método consiste na queda de 2,0 g de amostra sobre 400 mL de água destilada em temperatura ambiente. A água foi colocada em um béquer de 1000 mL de 12 cm de diâmetro e a amostra foi pulverizada de forma homogênea sobre a superfície do líquido. A contagem de tempo foi interrompida quando toda a amostra foi molhada. O tempo foi medido com o auxílio de um cronômetro digital. As medições foram realizadas em triplicata.

3.3.2.5 Determinação da cor

A coloração dos pós foi determinada através de um colorímetro Hunter Lab, com miniscan XE Plus, escala CIELAB (L^* , a^* , b^*), parâmetros D65/10° (tipo de iluminante – luz do dia/grau do observador – olho humano). Este equipamento foi utilizado no Laboratório de

Tecnologia de Alimentos da FZEA/USP, campus de Pirassununga. As análises foram feitas em duplicata.

A cor foi analisada para três diferentes parâmetros integralizados em um diagrama tridimensional que mostra a coloração do produto. L^* varia de 0 a 100, em que o valor 0 indica o preto e valor 100, o branco. A coordenada a^* varia do vermelho ($+a^*$), localizado a 0° ou 360° , ao verde ($-a^*$), que está a 180° (na ausência dos componentes amarelo ou azul). O valor b^* , na ausência dos componentes verdes ou vermelhos, varia do amarelo ($+b^*$) a azul ($-b^*$), que estão a 90° e 270° respectivamente (SHEWFELT et al., 1988).

A medição consta simplesmente de uma pré-calibração do equipamento com as cores preta e branca, seguida da exposição da amostra, ao visor do equipamento, o qual fornece instantaneamente os valores das coordenadas L^* , a^* e b^* .

3.3.2.6 Determinação da Atividade de Água

As análises de atividade de água foram realizadas utilizando-se o medidor de atividade de água CX-2, da Aqualab disponível no Laboratório de Tecnologia de Alimentos FZEA/USP, campus de Pirassununga.

O aparelho é constituído por uma câmara contendo um espelho de aço que é aquecido e resfriado constantemente. Dessa forma o orvalho é formado e evaporado. Uma ventoinha de ar contribui para o equilíbrio dentro da câmara. Conforme ocorre a formação do orvalho e evaporação, o equipamento faz a leitura da temperatura e o cálculo da atividade de água em período determinado de tempo. Quando a diferença da atividade de água entre duas medidas for menor que 0,001 o instrumento dispõe a leitura no visor e aciona um sinal de ponto final de análise (DECAGON, 2001).

As amostras, de aproximadamente 1 g, foram colocadas no fundo de um copinho plástico cortado. A seguir as amostras foram introduzidas no equipamento e a leitura era instantânea. As medidas foram realizadas em triplicatas.

3.3.2.7 Temperatura de transição vítrea

As análises de temperatura de transição vítrea (T_g) também foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos FZEA/USP, campus de Pirassununga.

A T_g foi obtida através de um calorímetro diferencial de varredura, DSC TA2010, controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments). A técnica de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) é uma ferramenta muito útil para a obtenção da T_g do material utilizado. Esta técnica consiste em medir a potência necessária para que a temperatura da cápsula, que contém a amostra, seja mantida na mesma temperatura de uma referência enquanto ambas são aquecidas ou resfriadas a uma taxa programada pré-estabelecida (KEER; REID, 1994). A referência é normalmente uma cápsula vazia.

As temperaturas, da amostra e da referência, são controladas independentemente utilizando-se termopares e aquecedores individuais e idênticos. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é compensada pela variação da potência requerida pelos dois aquecedores. Esta energia é uma medida da variação da entalpia ou capacidade calorífica da amostra (em relação à referência) (MA; HARWALKAR; MAURICE, 1990).

Os termogramas obtidos no DSC normalmente mostram o fluxo de energia em função da temperatura e os dados podem ser utilizados para calcular mudanças na entalpia e na capacidade calorífica da amostra.

Amostras de 10 mg foram pesadas em balança analítica (precisão $\pm 0,01$ mg). A seguir foram acondicionadas em cápsulas de alumínio TA, fechadas hermeticamente e aquecidas entre -120 e 120 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte (45 mL/min de N_2).

Foi determinada uma faixa de temperatura de transição vítrea e a partir dessa faixa foi obtida uma temperatura de transição vítrea média.

3.3.2.8 Teor de sólidos totais

O teor de sólidos foi determinado através do método gravimétrico em estufa a vácuo à temperatura de 60 °C até peso constante (RANGANA, 1977).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados no *spray dryer* tinham como objetivo selecionar a faixa de concentração de maltodextrina adequada para a produção de polpa de maracujá em pó. As condições de processo utilizadas foram fixadas e são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições operacionais da secagem no *spray dryer*.

| Maltodextrina (%) | DE | Temperatura (°C) | Vazão de alimentação da polpa (L/h) | Vazão de atomização do ar (L/min) |
|-------------------|----|------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 60 | 10 | 140 | 1,27 | 55 |
| 65 | 10 | 140 | 1,27 | 55 |
| 65 | 20 | 140 | 1,27 | 55 |

De acordo com os resultados obtidos, a melhor relação entre maltodextrina /sólidos solúveis da polpa foi 65% de maltodextrina (g aditivo/g sólidos solúveis) DE 10 (Figura 3.5). Quanto maior a concentração de maltodextrina e menor o grau de dextrose equivalente (DE), maior a quantidade de pó produzida para uma mesma quantidade de polpa alimentada. Verificou-se uma grande quantidade de pó aderido nas paredes da câmara de secagem e na tubulação do *spray dryer*.

Embora a melhor relação tenha sido 65%, a alimentação da polpa com 60% de maltodextrina produziu pó, ainda que em menor quantidade. Martinelli (2008) relatou que a quantidade mínima de maltodextrina adicionada ao suco de limão para que se conseguisse produzir suco de limão em pó foi de 65%, tanto com DE 10 como com DE 20. O autor realizou os experimentos com as mesmas condições operacionais para a secagem de polpa de maracujá neste estudo. A polpa de maracujá apresenta um maior teor de sólidos solúveis, o que provavelmente foi responsável pela produção de pó com uma menor quantidade de maltodextrina.

As amostras obtidas nas secagens da polpa de maracujá com maltodextrina no *spray dryer* foram submetidas às análises físico-químicas. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4.



Figura 3.5: Polpa de maracujá com 65% de maltodextrina 10 DE obtida no spray dryer.

Tabela 3.3: Valores de umidade final (X), atividade de água (a_w), higroscopicidade (Hg), grau de aglomeração (Ag), dispersibilidade (Ds), molhabilidade (Mo) e temperatura de transição vítrea (T_g) do pó de maracujá obtido no spray dryer com diferentes formulações.

| | X (bu%) | a_w | Hg (%) | Ag (%) | Ds (%) | Mo (s) | T_g (°C) |
|--------------|---------|-------|--------|--------|--------|--------|------------|
| 65% MD DE 10 | 6,46 | 0,20 | 6,43 | 49,73 | 70,96 | 6,46 | 59,93 |
| 65% MD DE 20 | 5,91 | 0,19 | 5,90 | 81,87 | 69,26 | 5,91 | 46,55 |
| 60% MD DE 10 | 6,79 | 0,18 | 6,76 | 78,29 | 69,69 | 6,79 | 49,70 |

Tabela 3.4: Resultados da colorimetria em polpa de maracujá em pó obtida no *spray dryer*.

| Parâmetro de cor | 65% MD DE 10 | 65% MD DE 20 | 60% MD DE 10 |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| L* | 89,10 | 88,89 | 87,21 |
| a* | 4,12 | 1,75 | 2,05 |
| b* | 29,55 | 25,29 | 26,76 |

Os valores de umidade das amostras de polpa de maracujá foram superiores ao encontrados por Jaya e Das (2004) para a polpa de manga, que encontraram uma faixa em torno de 4,19-4,62 (% bs). Os valores encontrados estão próximos ao valor indicado para a comercialização de pós de frutas, em torno de 5%.

Existe uma tendência de que, com o aumento da concentração de maltodextrina ocorra um decréscimo no teor de umidade do produto final. Este resultado está de acordo com os dados experimentais obtidos por Quek, Chok e Swedlund (2007) para melancia em pó. De acordo com esses autores, a adição de maltodextrina aumenta o teor de sólidos e reduz a quantidade de água para evaporação. Entretanto, Goula e Adamopoulos (2008) observaram um aumento na umidade de amostras com o aumento na concentração de maltodextrina de polpa de tomate em pó obtidas a 140 °C por *spray drying* e, atribuíram este comportamento à

dificuldade das moléculas de água difundirem através das moléculas de maltodextrinas. Adhikari et al. (2004) estudaram o efeito da adição de maltodextrina sobre a cinética de secagem de alimentos ricos em açúcares durante a secagem convectiva e concluíram que a adição de maltodextrina diminui a taxa de secagem, de modo similar ao comportamento observado por Goula e Adamopoulos (2008).

Os resultados mostraram que um aumento no DE da maltodextrina diminuiu a umidade das amostras de maracujá em pó. Este comportamento foi contrário ao encontrado por Goula e Adamopoulos (2008) que observaram que um aumento no DE da maltodextrina utilizada aumentou a umidade das amostras. Os autores concluíram que quanto menor o DE da maltodextrina maior é a temperatura de transição vítrea e mais viscosa se torna a mistura. Conseqüentemente, menor é a taxa de evaporação. Esse resultado pode ter sido obtido em função da pequena variação do DE analisado.

Os valores de atividade de água praticamente não foram influenciados pelo aumento na concentração e no DE das maltodextrinas. Conforme mostram as isotermas de sorção da polpa de maracujá em pó obtidas a vácuo com 0, 18 e 55% de maltodextrina apresentadas no capítulo 1, para uma mesma umidade de equilíbrio, os valores de atividade de água não diferem muito. Porém, esses valores tendem a diminuir com o aumento da concentração de maltodextrina. Shrestha et al. (2007) mencionaram que não há uma tendência de variação da atividade de água com a variação da formulação desse tipo de produtos.

Os valores obtidos para a higroscopicidade da polpa de maracujá em pó apresentaram-se próximos aos encontrados por Jaya e Das (2004), que obtiveram valores entre 5,13 e 9,38% para manga em pó e aos valores encontrados por Martinelli (2008) para o suco de limão (5,34 – 7,68%). Verificou-se um pequeno decréscimo no valor da higroscopicidade com um aumento na quantidade de maltodextrina. Jaya e Das (2004) mencionaram que a higroscopicidade da polpa de manga em pó aumentou com o decréscimo da quantidade de maltodextrina. Goula e Adamopoulos (2008) observaram o mesmo comportamento para a polpa de tomate em pó.

O efeito da adição de maltodextrina na higroscopicidade também foi observado para outras frutas, tais como, figo da Índia (RODRIGUES-HERNANDEZ et al., 2005), açai (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008), limão (MARTINELLI, 2008), melancia (QUEK; CHOK; SWEDLUND, 2007), entre outras.

Os resultados obtidos para o grau de aglomeração da polpa de maracujá em pó foram bem superiores aos encontrados por Jaya e Das (2004), que obtiveram valores entre 8,96 e 33,97% para a manga em pó. Entretanto, Martinelli (2008) encontrou uma faixa de valores

superior à encontrada neste estudo (74,51 – 77,04%). Goula e Adamopoulos (2008) encontraram para a polpa de tomate em pó valores próximos ao de Jaya e Das (2004). O grau de aglomeração da polpa de maracujá em pó variou com a concentração de maltodextrina e o valor de DE. Quanto maior a concentração de maltodextrina e menor o DE, menor o grau de aglomeração e mais fácil é o processo de secagem. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Jaya e Das (2004) e Goula e Adamopoulos (2008). Segundo Righetto e Netto (2005), a principal causa da aglomeração do pó é a indução da plasticização pela água presente na superfície do alimento em pó. A água adsorvida na superfície forma uma solução saturada e torna as partículas pegajosas e capazes de formarem pontes líquidas (DOWNTON et al., 1982).

Os valores de dispersibilidade encontrados neste estudo estão na faixa obtida por Jaya e Das (2004) e estão próximos dos valores obtidos por Martinelli (2008) para o suco de limão em pó. De acordo com Jaya e Das (2008), o decréscimo da quantidade de maltodextrina aumenta a dispersibilidade e, portanto, a adição de maltodextrina prejudica a reconstituição do suco de manga em pó.

A molhabilidade não foi influenciada pelo aumento da concentração e do grau de DE das maltodextrinas testadas.

Os valores de molhabilidade do pó de polpa de maracujá são menores em comparação àqueles encontrados por Jaya e Das (2004) (17,35 a 35,27 s) e àqueles encontrados para o suco de limão (123,67 a 130,33 s). Quando comparados com os resultados obtidos por Vissoto et al. (2006), a molhabilidade apresentou valores muito pequenos, já que os valores encontrados pelos autores para achocolatado em pó foram de até 480 s. Segundo Maia e Golgher (1983), produtos em pó que apresentam baixa molhabilidade tendem a formar grumos durante a adição e mistura com a água. Este resultado pode ser justificado pelo baixo teor de gordura da polpa de maracujá em pó em relação ao chocolate em pó. Portanto a polpa de maracujá em pó apresentou uma melhor característica de instantaneização que o achocolatado e o suco de limão desidratado. O processo de aglomeração controlado melhoraria a molhabilidade.

Os termogramas com a determinação dos valores de T_g estão apresentados no anexo B (Figuras B.1, B.2 e B.3). A influência da quantidade e do DE das maltodextrinas pode ser mais bem analisada através da Tabela 3.3. Os resultados mostraram que um aumento na quantidade de maltodextrina e um decréscimo no seu DE aumenta o valor da T_g do pó produzido. Telis e Martinez-Navarrete (2009) observaram um aumento na T_g do suco de toranja em pó com a adição de maltodextrina DE 6 em relação ao suco em pó sem

maltodextrina. Shrestha et al. (2007) observaram o mesmo comportamento para suco de laranja seca por *spray drying* e ressaltaram que o aumento da T_g com o aumento da quantidade de maltodextrina não é linear. Roos e Karel (1991d) estudaram o efeito da adição de maltodextrinas com diferentes valores de dextrose equivalente (DE) na T_g da sacarose. Observaram que a T_g da mistura aumentou proporcionalmente à fração mássica de maltodextrina e proporcionalmente à massa molar do aditivo, ou seja, com a diminuição de DE. Os açúcares e ácidos presentes nas polpas de frutas são compostos com baixo peso molecular e, portanto apresentam baixa temperatura de transição vítrea (sacarose: 62 °C; frutose: -5 °C; glicose: 32 °C). Quanto maior o DE da maltodextrina, menor é seu peso molecular e menor a temperatura de transição vítrea. A maltodextrina de DE 20 (141 °C) apresenta uma menor T_g em relação a maltodextrina 10 DE. Portanto a temperatura de transição vítrea da polpa de maracujá em pó com maltodextrina 20 DE foi menor que a de 10 DE (BHANDARI; DATTA; HOWES, 1997).

Os resultados para a medida da cor estão apresentados na Tabela 3.4. A medida de L^* indica a luminosidade, a medida de a^* indica a intensidade da cor vermelha e a medida de b^* indica a intensidade da cor amarela. A cor é um importante atributo de qualidade para os consumidores. Portanto é um importante item de comparação com as amostras *in natura*. À medida que aumentou a quantidade de maltodextrina aumentaram os valores de L^* da polpa de maracujá em pó. Os valores obtidos foram próximos de 90. De acordo com a escala, quanto mais próximo de 100 o valor de L^* , mais a amostra se aproxima da cor branca. Segundo Telis e Martinez-Navarrete (2009), a adição de aditivos, causa um aumento no valor do parâmetro L^* do pó quando comparado com a fruta seca sem aditivos. Este efeito foi atribuído à dissolução dos pigmentos presentes nos sucos pela adição dos aditivos, que são pós mais claros. Os valores de a^* e b^* aumentaram com o aumento da concentração e do DE da maltodextrina. Cunha, De La Cruz e Menegalli (2008) verificaram um decréscimo na cor da polpa de manga sem aditivos após o processo de secagem em leito de jorro. Para polpa de manga *in natura* os valores de a^* , b^* e L^* foram respectivamente, 7,53, 33,16 e 50,05, depois de processada esses valores caíram para, 0,45 - 2,31 8,60 - 20,30 e 38,46 - 49,14. Os valores de L^* encontrados por esses autores foram menores em relação aos valores obtidos neste estudo, pois eles não adicionaram a maltodextrina. Os resultados de L^* encontrados por Abadio et al. (2004) para a polpa de abacaxi com maltodextrina seca em *spray dryer* são próximos de 100 e estão de acordo com os resultados da polpa de maracujá em pó.

3.5 CONCLUSÕES

A secagem da polpa de maracujá azedo no *spray dryer* foi realizada a temperatura de 140 °C e a vazão de alimentação da polpa foi de 1,27 L/h. Quanto maior a concentração de maltodextrina, maior foi a quantidade de pó produzido. A concentração mínima testada na secagem foi de 60% (base seca).

Quanto maior a concentração e menor o DE da maltodextrina utilizada maior foi o rendimento da produção de pó no sacador *spray dryer* sob as condições testadas.

A polpa de maracujá em pó com maltodextrina apresentou boas propriedades de reconstituição do pó.

O aumento da concentração da maltodextrina e a redução de seu DE proporcionou uma melhora na higroscopicidade, grau de aglomeração, temperatura de transição vítrea e umidade.

Os atributos relacionados com a reconstituição da polpa em pó não sofreram modificações consideráveis. Com o aumento na concentração da maltodextrina os valores de L^* se aproximaram de 100. Os valores de a^* e b^* aumentaram com o aumento da concentração e do DE da maltodextrina

CAPÍTULO 4: Secagem de polpa de maracujá em pó em leito fluidizado

RESUMO

Neste capítulo é apresentado um estudo da secagem de polpa de maracujá em secador fluidizado e pulso-fluidizado com recheio de partículas inertes de teflon construído no Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP. Em estudos preliminares foi analisado o secador fluidizado sem placa de distribuição de ar. A temperatura do ar de secagem variou de 65 a 80 °C. A concentração de maltodextrina DE 10 variou de 50 a 70%. A velocidade do ar foi definida em 7 m/s, com a vazão da polpa variando na faixa de 3,3 mL/min a 5,8 mL/min. Verificou-se que, à medida que aumentou a concentração de maltodextrina adicionada à polpa e a temperatura, aumentou a produção de pó, embora devido a limitações do equipamento, a quantidade de pó produzido tenha sido pequena. Quanto maior a vazão da polpa, maior foi a dificuldade encontrada na secagem do material devido à ocorrência de colapso no leito fluidizado. Para a avaliação do desempenho do secador foram realizadas medidas de hold-up do material nas partículas inertes de teflon e no leito ao longo do tempo e foram tomadas as medidas de tempo de defluidização do leito. Com o intuito de facilitar a secagem pulso-fluidizada e aumentar a quantidade de pó produzida foram testados, além da maltodextrina e goma arábica numa faixa de 50 a 70% (g sólidos/g sólidos solúveis), celulose microcristalina e fosfato tricálcico nas concentrações de 10 e 5% (g sólidos/g sólidos solúveis), respectivamente. Esses aditivos foram adicionados com maltodextrina e goma arábica, nas concentrações de 50 e 55% (g sólidos/g sólidos solúveis). Outro aditivo testado foi o amido de milho com e sem maltodextrina DE 10, nas proporções de 50 e 70% de amido de milho, 70% de maltodextrina, 70% de goma arábica, 50% de maltodextrina e 20% e 50% de amido de milho, em secador pulso-fluidizado com velocidade de ar de 7,5 m/s, nas temperaturas de 70 e 80 °C com vazão de alimentação de 2,5 mL/min. Todos os aditivos testados, bem como suas misturas, com exceção da goma arábica e maltodextrina DE 10, não facilitaram nem favoreceram o aumento da quantidade de pó produzido. Nos testes de avaliação da concentração de aditivos (50-70%), temperatura de secagem (50 A 70 °C) e tipo de secador (fluidizado ou pulso fluidizado) na secagem da polpa de maracujá, com velocidade do ar de 7,5 m/s, verificou-se que, quanto maior a vazão de polpa, maior o teor de sólidos e maior a quantidade de polpa aderida às esferas. O hold-up das esferas aumentou ao longo do tempo. A influência da temperatura no hold-up ao longo do tempo não foi significativa, embora tenha se notado uma tendência de diminuição do hold-up com o aumento da temperatura. Os maiores valores de hold-up foram encontrados para o secador pulso-

fluidizado quando se usou a maltodextrina DE 10. O tempo de colapso do leito observado para a polpa de maracujá com aditivos (15 minutos) foi inferior ao tempo de colapso para a polpa sem aditivos. Apesar do tempo menor de secagem, o aumento na concentração de maltodextrina 10 DE e goma arábica favoreceu uma maior produção pó. Foi realizado um planejamento experimental para avaliar os efeitos da vazão de alimentação da polpa (30 a 37,5 mL/min), da concentração de maltodextrina (50 a 80%), e da temperatura de secagem (50 a 80 °C) sobre o rendimento do secador pulso-fluidizado. A velocidade do ar foi 7,5 m/s. Através da análise de variância constatou-se que a influência da vazão da polpa, para a faixa estudada, não foi significativa para o rendimento da polpa de maracujá em pó. À medida que aumentou a temperatura de secagem e a concentração de maltodextrina 10 DE, aumentou o rendimento do processo de secagem da polpa de maracujá.

4.1 INTRODUÇÃO

Secadores de leito fluidizado e de jorro estão entre os sistemas mais utilizados para a secagem de sólidos, suspensões, polpas e pastas, principalmente devido às vantagens de altas taxas de transferência de calor e de massa entre os sólidos e o ar, resultando em baixos tempos de secagem (CABRAL et al., 2007).

A técnica de secagem de pastas e suspensões em leito de jorro vem sendo utilizada na secagem de diversos tipos de materiais, tais como sangue animal (PHAM, 1983), leveduras e polpa de frutas (ALSINA et al., 1996; MEDEIROS, 2001).

A secagem de pastas normalmente compreende três etapas. Primeiro o material é depositado na forma de uma camada fina sobre a superfície sólida de um material inerte, em seguida promove-se à redução de umidade e, finalmente, remove-se mecanicamente a película seca aderida ao sólido. No caso de pastas alimentícias, tais como extratos vegetais, purê de batata, polpa de tomate, polpa de umbu, polpa de urucum, levedura, melão de cana-de-açúcar e amido, os sistemas de secagem mais investigados são o secador vibro-rotacional e leito vibro-fluidizado com partículas inertes, leito de jorro e leito de jorro com turbilhonamento com partículas inertes, secador rotatório de contato direto de particulados, leito fluidizado ativo, *spray dryer* e secador rotatório com recheio de inertes (FREIRE, 1992).

A secagem em leito fluidizado é amplamente utilizada para alimentos, pois oferece a vantagem de alto grau de mistura que pode resultar em menores tempos de secagem (TARUNA; JINDAL, 2002).

A operação dos secadores fluidizados e leitos de jorro com partículas inertes é limitada devido à alta velocidade de gás necessária para fluidizar ou jorrar as partículas inertes, relativamente grandes e pesadas (PAN et al., 2001), o que resulta em altos consumos de energia e utilização de ventiladores de alta pressão.

Martinez, Brennam e Nirajam (1995) apresentaram uma discussão detalhada sobre o comportamento do leito de jorro na secagem de produtos vegetais, relacionando os problemas de aderência das partículas e interrupção do jorro com as características aderentes de sucos de frutas e vegetais, provocadas pelos elevados conteúdos de açúcar.

Lima (1992) estudou a secagem da polpa de umbu em leito de jorro, encontrando resultados bastante satisfatórios. Os estudos foram ampliados para a secagem em leito de jorro de polpa de cajá, manga, pinha, cajá-manga, serigüela e acerola (RAMOS; LIMA; MARIA, 1997; LIMA et al., 2000).

Além da composição do material, outros fatores, como características da superfície e propriedades das partículas inertes (massa específica, esfericidade, ângulo de repouso) também interferem diretamente na remoção da película e, conseqüentemente, na acumulação de material no leito (MEDEIROS et al., 2001).

Embora amplamente utilizados na indústria, leitos fluidizados possuem aplicações limitadas devido às propriedades das partículas inertes, altura mínima que proporcione fluidização uniforme, ocorrência de fluidização agregativa, dentre outras (RIBEIRO, 2005). Segundo Kudra (2002), estas limitações podem ser minimizadas e até mesmo eliminadas quando utilizado um leito pulso-fluidizado, devido ao fluxo periódico do gás no leito fluidizado que este equipamento proporciona.

Os leitos pulso-fluidizados têm sido destacados por suas vantagens, dentre as quais: melhor qualidade de fluidização, efeito de contato entre o sólido e o gás, melhoria na transferência de calor, possibilidade do processamento de partículas dispersas (LI et al., 2004), economia de até 50 % de energia (KUDRA; MUJUMDAR, 1995; JESOWSKA, 1993), mistura intensa de materiais com alto teor de umidade (GAWRZYNSKI et al., 1996).

Na pulso-fluidização ocorre a variação periódica da vazão de gás, alternando fases nas quais o fluxo é mantido constante num determinado nível (fase ativa), e outras, onde o fluxo de gás é fechado (fase inativa).

Cabral et al. (2007) e Telis-Romero et al. (2007) secaram polpa de goiaba e graviola, respectivamente, em secador vibro-fluidizado utilizando como inertes partículas esféricas de vidro e cilíndricas de teflon. São encontrados poucos trabalhos sobre a secagem pulso-fluidizada e os equipamentos industriais são poucos e por isso deve-se considerar que as vantagens desta técnica em relação à convencional devem ainda ser bastante estudadas e difundidas (NITZ, 2006).

Os objetivos deste capítulo são produzir polpa de maracujá em pó no secador fluidizado e avaliar a influência das condições operacionais sobre a secagem de polpa de maracujá em um secador fluidizado.

4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.2.1 Secador do tipo Leito Fluidizado

Há vários tipos de secadores destinados à secagem de alimentos. A escolha do secador é baseada em muitos fatores, incluindo as características do alimento a ser desidratado (líquido, sólido, particulado, etc.), facilidade de processamento, volume processado e forma do produto final, qualidade e custo final do produto. A secagem por *spray dryer* é a mais tradicional na obtenção de produtos em pó. A secagem por liofilização, embora produza alimentos com alta qualidade, tem um custo alto e é utilizada para produtos com alto valor agregado. Outros métodos de secagem existentes para a produção de pó, porém com menos tradição são a secagem por leito de jorro e por leito fluidizado, as quais apresentam baixo custo de investimento e de produção. Estudos com estes secadores vêm sendo realizados devido à possibilidade de redução de custos.

A fluidização tem sido muito usada na tecnologia de secagem, e não apenas para materiais granulares, mas também para pastas, suspensões, soluções e materiais fundidos. Como resultado, muitos processos em batelada têm sido substituídos por processos contínuos, que são mais rápidos e econômicos, tais como: leitos de jorro, leitos vibro e pulso fluidizados e sistemas combinados. Os fenômenos normalmente associados à fluidização são a transferência de calor, massa e quantidade de momento. Devido à rápida e vigorosa mistura do leito, as trocas de calor e massa entre o fluido e o sólido ocorrem facilmente, significando altos coeficientes de transferência.

A fluidização é uma operação unitária que envolve a interação entre um sólido e um fluido. Este fenômeno pode ser observado quando um leito de sólidos é submetido à passagem vertical e ascendente de um fluido distribuído uniformemente por uma placa perfurada que sustenta o leito. Assim que se inicia a fluidização, a força de arraste entre as partículas e o fluido equivale ao peso das partículas, a queda de pressão no leito torna-se aproximadamente constante e o movimento do sólido dentro do leito é similar ao de um fluido. Durante o processo de fluidização pode-se observar diferentes regimes, os quais dependem de fatores como o estado físico do fluido, características do sólido, densidade do fluido e da partícula, distribuição granulométrica do sólido e velocidade do fluido (RIBEIRO, 2005).

O monitoramento dos processos em leito fluidizado é de fundamental importância para se obter um produto final de boa qualidade e aceitação de mercado. Devido à necessidade em garantir uma fluidização de melhor qualidade, algumas modificações são aplicadas aos leitos fluidizados convencionais, tais como: vibração mecânica, pulsos de gás, rotação, inserção de um tubo interno, etc..

Modificações impostas aos leitos fluidizados convencionais permitiram o desenvolvimento de novas técnicas, como o leito vibro-fluidizado e o leito pulso-fluidizado. O uso da vibração em aplicações de engenharia é um tema de amplo interesse no comportamento dinâmico de materiais granulares em processos de aglomeração de partículas, carga e descarga em silos, classificação com peneiras vibratórias, filtração, granulação, transporte em dutos, extração, adsorção e revestimento e, sobretudo na secagem, onde se concentra o maior número de aplicações na engenharia química (FINZER; KIECKBUSCH, 1992).

A secagem vibro-fluidizada é utilizada para materiais termolábeis, que requerem tempos de residência curtos, altas taxas de secagem e baixas temperaturas de secagem, tais como materiais granulares, pastas e pós, materiais farmacêuticos, biológicos e alimentícios (BORDE et al., 1996).

O leito pulso-fluidizado é uma modificação do leito fluidizado convencional (LFC) e possui como princípio de funcionamento a interrupção periódica do fluxo de gás, sendo o distribuidor de gás parte integrante do leito (BLACHA-JURKIEWICZ et al., 1987; GAWRZYNSKI; GLASER; ZGORZALEWICZ, 1989; KUDRA; MUJUMDAR, 1995). O conceito original de pulsação do gás de fluidização envolve uma variação periódica do fluxo entre uma fase ativa, em que a vazão é mantida constante a certo nível, e uma fase inativa, em que a vazão de gás é cessada.

Na literatura, existem vários modos de se realizar a pulso-fluidização, entre eles a regulação do fluxo de gás através de uma válvula solenóide (JIN; NIE; LIU, 2001), ou projetando distribuidores específicos de gás (KÖKSAL; VURAL, 1998). Outra maneira de se obter a fluidização é a distribuição seqüencial da corrente gasosa. Nesta técnica, o fluxo gasoso é periodicamente redirecionado para diferentes seções do leito (NITZ, 2006). No leito fluidizado pulsado rotativo, o distribuidor de ar multi-orifícios é dividido em duas partes: o prato perfurado que suporta as partículas do leito fixo e distribui o gás uniformemente e o disco rotativo que, periodicamente, distribui o gás em toda a área da seção do prato perfurado (AMBROSIO-UGRI; TARANTO, 2004).

Wang e Rhodes (2005a e 2005b) utilizaram a secagem pulso-fluidizada como técnica para evitar o colapso de leitos fluidizados, e a conclusão foi de que a oscilação da velocidade

superficial do gás ajuda a evitar o colapso de leitos de partículas que têm a tendência de se aglomerar.

Ambrosio-Ugri e Taranto (2007) estudaram a secagem de ácido 2-hidróxidobenzóico em secador pulso-fluidizado rotativo e concluíram que pode ser realizada a secagem de materiais particulados coesivos neste tipo de secador, tendo como resultado a distribuição uniforme do gás dentro do leito e uma secagem uniforme do sólido.

Gawrzynski e Glaser (1996) relataram algumas vantagens da técnica de secagem em leitos de fluidização pulsante em comparação aos de leito de fluidização contínua, entre elas pode-se relatar: perda de carga de 7 a 12% menor e melhor regime de fluidização, sem a ocorrência de canais preferenciais e com melhor grau de mistura, o que levou, segundo os autores, a uma redução do consumo de energia de até 50%.

No processo de fluidização, a atomização da suspensão sobre o leito reveste as partículas com uma fina camada do material. À medida que seca, a película torna-se frágil devido ao efeito das colisões entre as partículas no leito, sendo então fraturada e arrastada para fora pela corrente de ar. O pó é coletado por um ciclone.

Medeiros (2001) relatou que o processo cíclico de deposição, secagem e remoção da película procede continuamente, sempre que a temperatura do leito for mantida a um nível suficientemente alto, tal que a proporção de partículas molhadas permaneça pequena e os movimentos não sejam comprometidos pela aglomeração das partículas.

Segundo Seville et al. (2000), a adição de líquido a um leito fluidizado aumenta a coesividade das partículas para partículas de até 100 μm . Como consequência deste comportamento, em virtude do aumento de peso das partículas pode ocorrer o aumento da queda de pressão estabelecida no leito na mínima fluidização, aumentando assim a velocidade de mínima fluidização. Se a velocidade do ar não é aumentada de forma correspondente, o leito defluidiza ou entra em colapso (interrupção da fluidização).

Segundo Mc Laughlin e Rhodes (2001), o processo de defluidização pode ser descrito como uma degradação na qualidade de fluidização. De acordo com os autores, este fenômeno se manifesta das mais diferentes formas, incluindo a aglomeração ou fusão do material do leito, redução da formação de bolhas, aumento da quantidade de gás de fluidização requerida para o processo e, finalmente, a formação de canais preferenciais permanentes através do leito de partículas, reduzindo drasticamente a queda de pressão. Os autores afirmam ainda que a defluidização é geralmente atribuída a mudanças nas propriedades de superfície do material no interior do leito, resultando numa maior interação e adesão do leito de partículas através de pontes líquidas ou mecanismos de sinterização.

Pan et al. (2001) avaliaram a performance de um secador vibro-fluidizado com partículas inertes para secagem de alimentos líquidos. Os autores relataram a influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no hold-up do material estudado. À medida que aumentava a temperatura e a velocidade do ar, diminuía o hold-up, favorecendo o processo de secagem de leite de soja. Verificaram também que o hold-up é diferente para diferentes tipos de esferas utilizadas. O hold-up para as esferas de teflon foi menor que para as esferas de vidro.

Martinelli (2008) estudou a eficiência do secador pulso-fluidizado com pasta de gesso (20%). Os melhores rendimentos para a produção de gesso em pó foram obtidos com a abertura de válvula borboleta de 90° e a injeção de pastas de gesso na fase ativa (válvula totalmente aberta - 90° em relação ao eixo horizontal). Concluiu-se que a temperatura, a vazão de ar e a vazão de pasta influenciaram na cinética de secagem, sendo que a maior temperatura (70 °C) e a maior velocidade do ar (8 m/s) proporcionaram maior produção de pó e menor retenção de sólido aderido às partículas inertes do leito.

A taxa de secagem em leito fluidizado depende das variáveis da operação, que devem ser ajustadas às propriedades físicas do material a ser seco. O contato entre partículas inertes e o material pastoso pode ser melhorado para aumentar a eficiência de produção do pó. A temperatura da entrada de ar e a taxa de fluxo do ar de secagem são as variáveis que exercem a maior influência na taxa de secagem, porque controlam a taxa de transferência de calor e a circulação dos sólidos, respectivamente. A taxa de alimentação do material pastoso tem efeito na secagem porque define algumas das características do produto final, tais como o índice de umidade e a granulometria. A injeção da pasta pode ser contínua ou em batelada. Apesar de reduzir o tempo de secagem, a alimentação contínua de materiais ricos em açúcares não é geralmente possível devido à acumulação de material dentro do secador, tendo por resultado a instabilidade dinâmica do leito. Tal instabilidade é caracterizada por um aumento na altura da fonte, por uma diminuição na perda de carga e um aumento na velocidade mínima de fluidização (CUNHA; DE LA CRUZ; MENEGALLI, 2006).

4.2.2 Secagem de polpa de fruta

Segundo Brennan, Herrera e Jowitt (1971), a secagem é considerada como uma das mais difíceis entre todas as técnicas disponíveis a serem aplicadas a sucos de frutas. De acordo com Bhandari, Data e Howes (1997), essa dificuldade é devida ao comportamento pegajoso do açúcar e de materiais altamente ácidos, o qual é atribuído ao baixo peso

molecular da frutose, glicose, sacarose e ácidos orgânicos como ácido cítrico, málico e tartárico, que constituem mais de 90% dos sólidos nos sucos de fruta. Esses componentes presentes em sucos apresentam baixa temperatura de transição vítrea (sacarose: $T_g = 62$ °C, frutose: $T_g = -5$ °C e glicose: $T_g = 32$ °C). Os açúcares são altamente higroscópicos no seu estado amorfo e perdem a capacidade de escoar livremente em altos teores de umidade. Os açúcares afetam as propriedades físicas dos sucos de fruta em pó tornando-os mais pegajosos e propensos a formar aglomerados (BHANDARI; DATA; HOWES, 1997).

A influência do açúcar no sentido de promover a acumulação e instabilidade de leitos na secagem de pastas e suspensões é conhecida amplamente e discutida na literatura, conforme citam Martinez, Brennam e Nirajam (1995), entre outros. De acordo com Ramos, Lima e Maria (1997), polpas com elevados teores de açúcares, principalmente redutores, promovem a formação de películas fortemente aderidas à superfície das partículas, de modo que o atrito e o impacto entre as partículas não são suficientes para rompê-las à medida que a secagem prossegue. Devido ainda, à característica aderente dos açúcares, ocorre a formação de aglomerados de partículas, que comprometem a qualidade do leito, provocando problemas de instabilidade que muitas vezes culminam no colapso do mesmo. A instabilidade se dá principalmente no momento da alimentação, quando sob o efeito da temperatura, as partículas molhadas com a polpa apresentam maior tendência a se aglomerar. Justifica-se assim o efeito positivo do açúcar na retenção dos sólidos (MEDEIROS, 2001).

Lima et al. (2000) correlacionaram a composição de uma série de frutas tropicais com a eficiência de produção do pó, cujos resultados mostraram que havia influências isoladas dos teores de gordura, fibras e açúcares redutores. Observaram, ainda, o efeito combinado desses constituintes no desempenho da secagem em leito de jorro.

Segundo Truong, Bhandari e Howes (2005), o baixo peso molecular dos açúcares e ácidos encontrados no alimento, reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) do material abaixo da temperatura do produto (T_p) na saída do secador. Isto leva o material amorfo a um estado borrachoso, que é responsável pela coesão entre as partículas e a adesão das mesmas à parede do secador. Quanto maior a diferença $T_p - T_g$, maior é o grau de pegajosidade. O uso de aditivos que possuem alta temperatura de transição vítrea (T_g da maltodextrina DE 10 = 160 °C e T_g da maltodextrina DE 25 = 135 °C) aumenta a T_g da suspensão alimentada no secador, reduz a diferença $T_p - T_g$ e reduz a ocorrência de pegajosidade. Desde que a T_g das partículas é função do teor de umidade, o desempenho do secador é um fator que contribui para o comportamento pegajoso do material (LEVINE; SLADE, 1988).

Maltodextrinas são os suportes usuais para a secagem de sucos de laranja, limão, pêssigo e damasco para evitar o fenômeno da pegajosidade. Outros componentes como proteínas de soja, pectinas e hemicelulose podem atuar como elementos estruturais nos sucos em pó, como lembrado por Bhandari et al. (1993). A goma arábica é um agente de encapsulação útil para preservar aromas em produtos em pó (BRENNAN; HERRERA; JOWITT, 1971; BHANDARI et al., 1992) e pode ser usada na desidratação de sucos de frutas como suporte na retenção de aromas.

Bhandari et al. (1993) estudaram a secagem de sucos de fruta (groselha preta, damasco e framboesa) em *spray dryer*, com o objetivo de otimizar as condições de secagem com o uso de maltodextrina. Os autores variaram algumas condições de operação da seguinte maneira: diminuíram as temperaturas de entrada e saída do ar para evitar a adesão; aumentaram a diferença entre as temperaturas de entrada e saída do ar para aumentar a capacidade do secador; aumentaram a matéria seca na alimentação para melhorar o rendimento, usando vários tipos de maltodextrinas (6, 9 e 12 DE). A maltodextrina de menor DE proporcionou o menor grau de higroscopicidade do pó produzido. Os resultados mostraram que, quanto maior a relação entre maltodextrina e suco na alimentação do secador, mais fácil se tornava o processo de secagem. A relação máxima entre maltodextrina e suco foi diferente para os três tipos de sucos: 65:35 para o suco groselha preta, 60:40 para o suco de damasco e 55:45 para o suco de framboesa. Este fato se deve à diferença existente na composição das frutas em relação aos tipos de açúcares e à quantidade de ácidos presentes.

Jaya e Das (2004) estudaram a secagem de polpa de manga com três tipos de aditivos em *spray dryer*. A maltodextrina foi usada para eliminar a aglomeração do suco em pó, além de torná-lo menos higroscópico, o monoestearato de glicerol foi usado como estabilizador de espuma e o fosfato tricálcico como agente antiaglomerante. A quantidade de aditivos foi otimizada e o resultado encontrado foi o seguinte: 0,429 a 0,55 kg de maltodextrina, 0,015 a 0,016 kg de monoestearato de glicerol e 0,015 a 0,016 kg de fosfato tricálcico por kg sólidos de fruta.

De acordo com Cano-Chauca et al. (2005), a possibilidade de alcançar uma estrutura altamente organizada do material durante a secagem em *spray dryer* pode reduzir o seu comportamento pegajoso, considerando que o açúcar cristalino tem menor potencial de sorção de água. Muitos autores publicaram trabalhos de indução da cristalização do açúcar e a maioria deles utilizou solventes orgânicos para tal fim. Cano-Chauca et al. (2005) conduziram a cristalização do açúcar com a adição de celulose cristalina nas concentrações de 3, 6 e 9% nas soluções de 12% de maltodextrina, 12% de goma arábica e 12% de amido, adicionadas ao

suco de manga. Os resultados mostraram que, quanto maior a concentração de celulose utilizada, menor o valor da pegajosidade (stickiness) encontrado para as três soluções estudadas. Entretanto, a adição de celulose diminuiu a solubilidade da polpa de manga em pó. Vários autores vêm estudando a secagem de polpa de frutas em leito de jorro. Medeiros (2001) estudou a influência da composição química dos materiais no processo de secagem de polpas de frutas. Foi observado que a alimentação da polpa interferiu nas propriedades fluidodinâmicas do leito, principalmente na queda de pressão e altura do leito. Os açúcares redutores prejudicaram o desempenho do leito de jorro, tanto em relação aos parâmetros fluidodinâmicos como em relação à produção de pó. Promoveram a formação de aglomerados de partículas que prejudicaram a dinâmica do leito, aumentaram a retenção de sólidos e comprometeram a estabilidade, chegando a inviabilizar o processo. A gordura, o amido e a pectina promovem condições mais favoráveis ao processamento de polpas de frutas no leito de jorro, pois melhoram o desempenho fluidodinâmico, diminuem a retenção de sólidos no leito, oferecem condições de estabilidade e aumentam a produção de pó. Entretanto, aumenta a retenção do material nas paredes do secador. Portanto o autor concluiu que é possível melhorar o desempenho da secagem de polpas de frutas no leito de jorro através do ajuste das condições que favorecem o processo.

Verificou-se também que a eficiência da secagem pode ser melhorada com a otimização das condições operacionais, inclusive em relação à escolha do material inerte, visto que o inerte exerce influência tanto nos parâmetros fluidodinâmicos como na eficiência de produção de pó.

Segundo Mujumdar (1982), o acúmulo de material dentro do leito depende de vários fatores: vazão de suspensão e de ar, propriedades do material, localização e características da alimentação, etc. De acordo com Barrete e Fane (1990), o acúmulo dentro do leito aumenta com o aumento da vazão da suspensão e diminui com o aumento da vazão do ar, enquanto a taxa de acúmulo diminui com o aumento da temperatura de secagem.

Martinez, Brennam e Nirajam (1995) relacionaram os problemas de aderência das partículas e interrupção de jorro com as características pegajosas dos sucos de frutas e vegetais. Os autores relataram que o efeito pegajoso acontece quando as partículas secas absorvem umidade na superfície, formando pontes líquidas suficientemente fortes para resistir à deformação mecânica. Durante a secagem pode ocorrer que uma nova camada de líquido seja depositada sobre a anterior, antes desta ser liberada, conseqüentemente a umidade aumenta e a película torna-se pegajosa.

Com o objetivo de estudar a secagem de polpas de frutas, buscando um método eficiente a um custo inferior, Martinelli (2008) construiu um secador pulso-fluidizado em escala de laboratório. O autor utilizou pasta de gesso para avaliação da produção de pó e do hold-up das esferas nas diferentes condições de operação. Também estudou a secagem de suco de limão na concentração de 20 °Brix, suco de limão com 65% de maltodextrina DE 10 e uma solução de maltodextrina DE 10 na concentração de 20 °Brix, além de extrato de tomate na concentração de 20 °Brix. Os resultados revelaram problemas de pegajosidade dos produtos e, no caso do suco de limão, aglomeração das partículas e colapso do leito. O autor estudou a influência da concentração da maltodextrina e da temperatura no tempo de colapso e no hold-up das esferas. Os experimentos mostraram que na secagem de suco de limão com maltodextrina o colapso do leito também ocorre, entretanto em tempos ligeiramente maiores, provavelmente devido à menor quantidade de sólidos presentes no suco puro. Verificou-se que tanto a temperatura do ar de secagem quanto a concentração de maltodextrina adicionada ao suco não influenciaram o tempo de colapso do leito.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Matérias-primas e preparação das amostras

A polpa utilizada nos experimentos foi extraída do maracujá azedo, também conhecido como maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). O maracujá foi caracterizado pelo seu conteúdo de sólidos solúveis, na faixa de 8,7 a 14 °Brix, e teor de umidade médio de 88%. As frutas foram adquiridas no mercado local de São José do Rio Preto e foram conservadas em uma câmara de resfriamento a 5 °C antes de seu processamento.

A polpa do maracujá em estado de maturação completa foi extraída através de um liquidificador com um filtro interno para a separação das sementes trituradas. A polpa filtrada foi peneirada através de uma peneira de plástico de 1,4 mm.

A mistura dos aditivos à polpa foi feita de forma indireta, isto é, foram preparadas soluções de maltodextrina DE 10 (Corn Products Brasil), de goma arábica (Synth, Brazil), celulose microcristalina (Synth, Brasil), fosfato tricálcico (Vetec, Brasil), amido de milho (Maizena), todos com teor de 50% de sólidos, dissolvendo-se os sólidos em água destilada a 40 °C. Essas soluções foram então adicionadas à polpa, em proporções tais que resultaram em amostras com as proporções definidas. As soluções foram adicionadas à polpa de maracujá sob agitação.

Também foi testado mesocarpo de maracujá azedo. Este foi removido da fruta, a seguir foi lavado e triturado em liquidificador.

4.3.2 Secador Pulso-fluidizado

O secador fluidizado está apresentado na Figura 4.1. Foi construído no Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista.

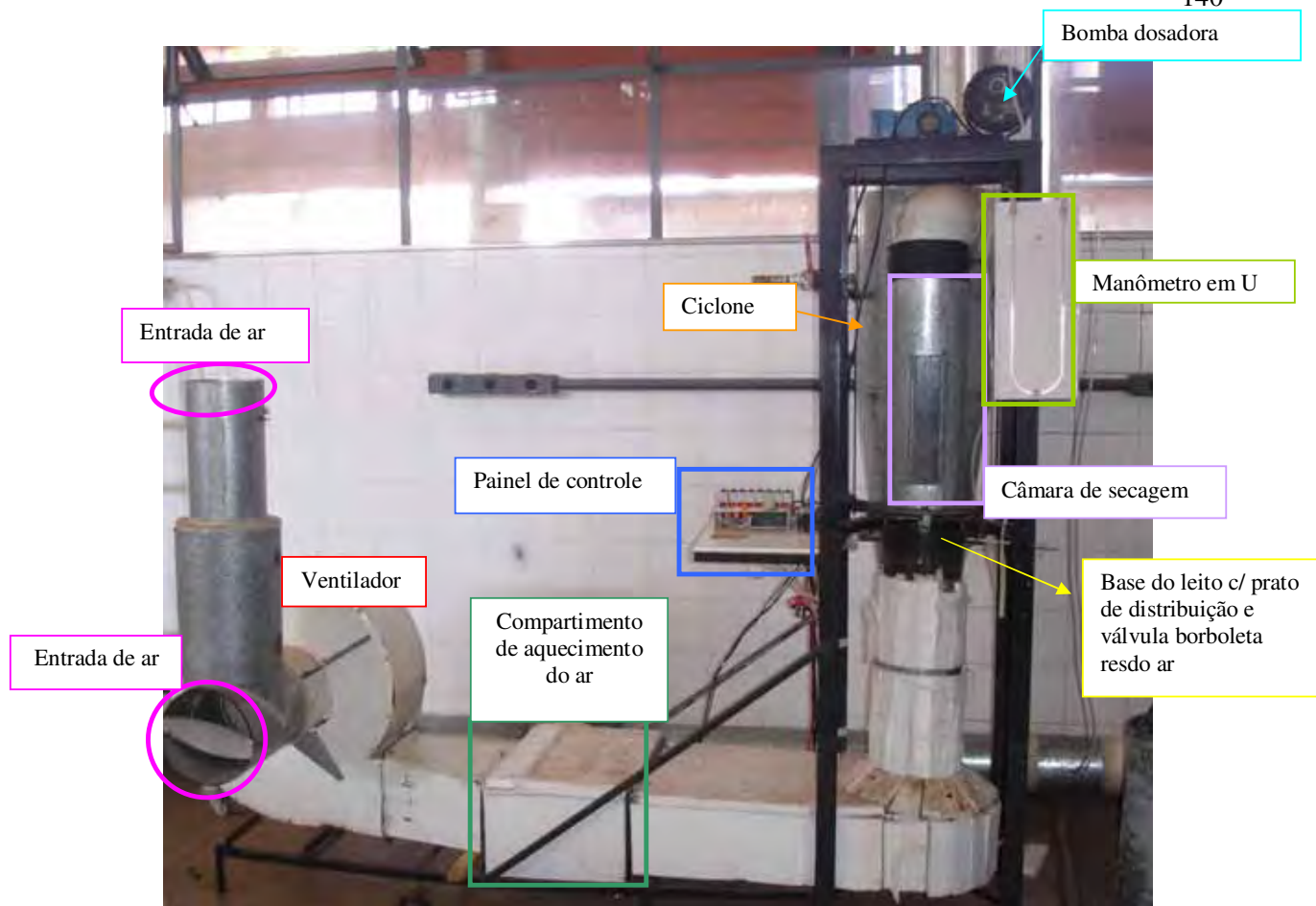


Figura 4.1: Secador fluidizado

Um dos componentes do secador é o ventilador centrífugo radial com rotação de 1750 rpm. A vazão de ar é controlada por duas válvulas borboletas. O ventilador fornece o ar que é direcionado para o compartimento de aquecimento, onde estão localizadas 8 resistências elétricas de 1200 W de potência cada e uma resistência de 1000W de potência.

O painel de controle (Figura 4.2) possui oito disjuntores que acionam as resistências elétricas de 1200 W, um potenciômetro que regula a corrente que passa pela resistência com potência de 1000 W para o ajuste fino da temperatura, uma chave trifásica destinada ao acionamento do motor elétrico do ventilador centrífugo e um relé de tempo que controla a abertura da válvula solenóide responsável pela pulsação do ar.

O ar, já aquecido, é distribuído através da placa distribuidora de ar na câmara de secagem e passa através do leito de partículas inertes promovendo a fluidização. Nos primeiros testes preliminares, a fluidização ocorreu sem a placa distribuidora. Entretanto, ficou evidente a necessidade do uso da placa, pois o ar era distribuído de maneira heterogênea no leito de inertes e a fluidização não ocorria em regime padrão. A câmara de secagem possui formato

cilíndrico e foi construída em aço galvanizado, com diâmetro de 150 mm e altura de 450 mm, com janela de vidro acoplada que permite a visualização do leito. Na base do leito foi instalada uma tela de inox e uma a placa perfurada de nylon (Figura 4.5) responsável pela homogeneização do fluxo de ar.

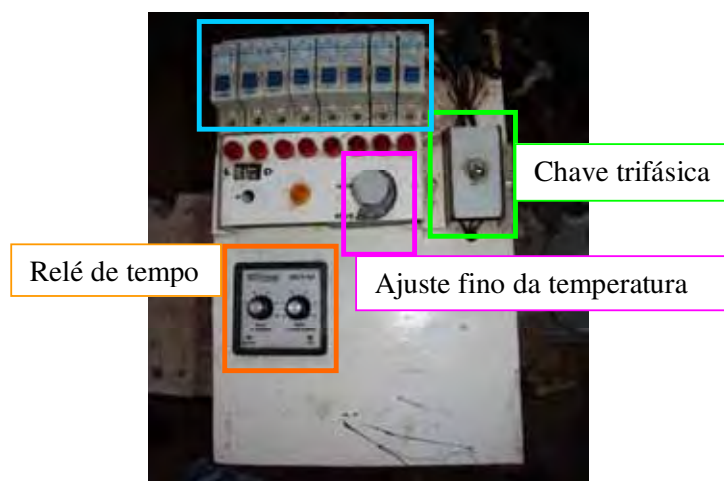


Figura 4.2: Painel de controle

Depois de estabilizado o leito, iniciava-se a secagem através da injeção da polpa. A polpa era transportada do recipiente de armazenamento por mangueiras plásticas até uma bomba dosadora, do tipo diafragma marca Injetronic modelo V – 1.5/4, e então direcionada ao tubo injetor na base do leito (Figura 4.3). Outro modo de injeção da polpa foi determinado com um furo na câmara de secagem feito 7 cm acima da base do leito para a injeção com seringa (Figura 4.4).

O sistema de pulsação foi instalado abaixo da placa distribuidora de ar e é composto por uma válvula do tipo borboleta, movimentada por uma válvula solenóide da marca Soletec, da série E, modelo 075, com 30 mm de curso. A válvula borboleta realiza um movimento giratório máximo de 90°. Quando a solenóide é acionada, a válvula borboleta gira, de modo que sua posição varia 90° em relação ao fluxo de ar.

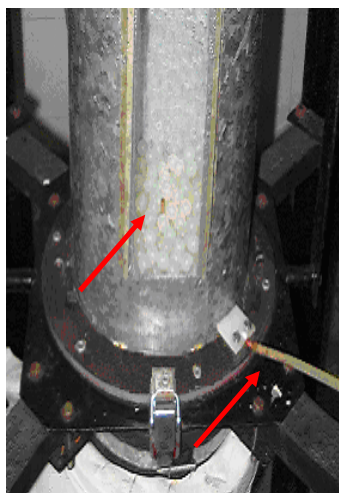


Figura 4.3: Vista frontal da câmara de secagem com tubo injetor da alimentação.



Figura 4.4: Vista lateral da câmara de secagem com orifício de injeção de alimentação.

Para o controle dos tempos de abertura da válvula borboleta (0-fechada e 90°-aberta) (Figura 4.6) foi instalado no painel de controle um relé de tempo, da Marca Seltron, modelo RDT-M, permitindo a regulação dos intervalos de pulsação de ar no leito. Através de duas escalas, encontradas no relê, podiam ser programados os intervalos de pulsação de ar, de modo que eram determinados os tempos que o ar passava livremente pela tubulação (fase ativa) e os intervalos de tempo que sua passagem era bloqueada (fase inativa).

O pó produzido durante o processo de fluidização era separado do ar de secagem através de um ciclone. O ciclone foi construído de aço galvanizado com diâmetro interno de 300 mm e altura de 400 mm na parte cilíndrica. A parte cônica do ciclone possui diâmetro superior com a mesma medida da parte cilíndrica e diâmetro inferior igual a 110 mm, sendo sua altura de 750 mm (Figura 4.7). O pó, já separado do ar, era recolhido em um compartimento de acrílico localizado abaixo do ciclone e o ar era enviado para o ambiente.

As partículas inertes utilizadas na secagem foram esferas de teflon. As esferas têm diâmetro de 10 mm, apresentando uniformidade de tamanho. As esferas de teflon possuem densidade igual a 2,2 g/mL, condutividade térmica de 0,0002 W/mm °C e dilatação linear igual a $100 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.



Figura 4.5: Placa perfurada de nylon.



Figura 4.6: Válvula borboleta aberta (90°) responsável pelo sistema de pulsação.

A operação de secagem foi iniciada pelo ajuste da temperatura através dos disjuntores e do potenciômetro e da velocidade do ar através da válvula tipo borboleta. O secador era ligado 30 min antes do início da alimentação do material a ser desidratado, para estabilizar as condições operacionais. As temperaturas do ar de secagem eram medidas na base do leito de inertes e na saída do ciclone através de termopares conectados a um indicador de temperatura digital. A velocidade foi medida na saída do ciclone através de um anemômetro de ventoinha (Air Flow LCA 6000).

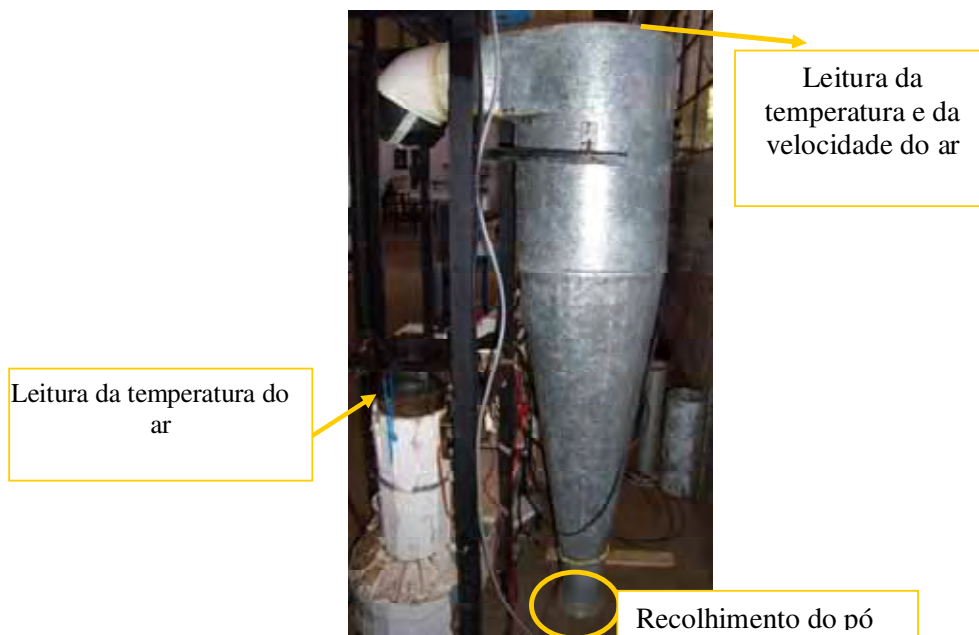


Figura 4.7: Foto lateral do ciclone

4.3.3 Testes preliminares

Foram realizados três testes preliminares para testar o secador fluidizado sem placa distribuidora de ar apresentados na Tabela 4.1. A vazão de ar utilizada foi de 7 m/s (MARTINELLI, 2008).

A alimentação da polpa foi feita através da bomba dosadora. Foram avaliadas duas vazões de polpas, 3,3 mL/min (ajustada na escala 1 da bomba) e 5,8 mL/min (ajustada na escala 3 da bomba que correspondia a vazão máxima na qual a fluidização se mantia durante alguns minutos).

A concentração de maltodextrina DE 10 também sofreu variação. No terceiro experimento foi adicionado à mistura o mesocarpo triturado do maracujá com o objetivo de aumentar os sólidos totais da polpa. As condições operacionais estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições dos testes preliminares.

| Experimento | Temperatura (°C) | Aditivos (g aditivos/ g sólidos solúveis) | Vazão da polpa (mL/min) | Umidade (% b.u.) | ° Brix |
|-------------|------------------|---|-------------------------|------------------|--------|
| 1 | 80 | 50% maltodextrina | 3,3 | 87,50 | 12,3 |
| 2 | 70 | 70% maltodextrina | 5,8 | 87,33 | 11,7 |
| 3 | 65 | 50% maltodextrina+ 50% do mesocarpo | 5,8 | 97,32 | 8,7 |

4.3.4 Avaliação do hold-up

A avaliação do hold-up durante a secagem sob diferentes condições foi feita de duas maneiras. Uma delas foi através da pesagem das esferas e do leito no início e no fim da secagem. A outra maneira foi pesando as esferas no início e o leito no decorrer do processo de secagem estabelecido em 30 min. Pesou-se de cinco em cinco minutos as partículas inertes, a câmara de secagem e o pó produzido.

Os cálculos dos valores do hold-up foram realizados de acordo com Pan et al. (2001) através da Eq. 4.1.

$$\varphi = \frac{m_m}{m_p} * 100 \quad (4.1)$$

onde φ é o hold up, m_m é a massa de material úmido retido sobre a esfera e m_p é a massa das partículas inertes.

4.3.4.1 Influência de aditivos no hold-up das esferas e do leito no fim do processo de secagem pulso-fluidizada e no tempo de defluidização do leito.

Nos experimentos realizados foi utilizada a placa de distribuição do ar para estabilizar o regime de fluidização e o sistema de pulsação com o intuito de facilitar a secagem, aumentando os choques entre as partículas inertes de teflon para uma maior liberação de pó. A temperatura e velocidade de ar de secagem foram 65 °C e 7,5 m/s, respectivamente. O tempo de secagem não foi definido, mas foi estabelecido que o fim da secagem corresponderia ao momento em que o leito entrasse em colapso.

A polpa foi alimentada através da bomba dosadora. A vazão de alimentação da polpa foi 2,5 mL/min. Esta vazão foi definida em testes preliminares e indicaram que este valor de vazão não causava o colapso do leito durante os primeiros quinze minutos de secagem nas mesmas condições operacionais.

Os aditivos utilizados na secagem e suas concentrações (g aditivo/g sólidos solúveis) estão apresentados no planejamento experimental 1 (Tabela 4.2).

A influência dos aditivos foi avaliada através da determinação do hold-up no final da secagem e do tempo de defluidização do leito.

Tabela 4.2: Planejamento experimental 1.

| Experimentos | Soluções |
|--------------|--|
| 1 | Polpa de maracujá sem aditivos |
| 2 | Polpa de maracujá + 50% maltodextrina |
| 3 | Polpa de maracujá + 60% maltodextrina |
| 4 | Polpa de maracujá + 65% maltodextrina |
| 5 | Polpa de maracujá + 70% maltodextrina |
| 6 | Polpa de maracujá + 60% Goma arábica |
| 7 | Polpa de maracujá + 5% maltodextrina+ 10% celulose |
| 8 | Polpa de maracujá + 50% goma arábica + 10% celulose |
| 9 | Polpa de maracujá + 55% maltodextrina+ 5% Fosfato tricálcico |
| 10 | Polpa de maracujá + 55% goma arábica + 5% Fosfato tricálcico |
| 11 | Solução de 20% maltodextrina |

4.3.4.2 Influência de amido de milho (AM) e sua mistura com a maltodextrina (MD) e goma arábica (GA) no hold-up ao longo do tempo de secagem e na produção de pó.

Foi analisada a influência de amido de milho e suas misturas com maltodextrina DE 10 e com goma arábica no hold-up das esferas. A polpa foi alimentada com uma seringa. A vazão foi estipulada em 2,5 mL/min, a temperatura em 65 °C e a vazão do ar em 7,5 m/s. As proporções de aditivos utilizados estão mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Experimentos com adição de amido de milho, goma arábica e maltodextrina DE 10 à polpa de maracujá.

| Experimento | Soluções |
|-------------|--|
| 1 | Polpa de maracujá + 70% de amido de milho |
| 2 | Polpa de maracujá + 70% de maltodextrina |
| 3 | Polpa de maracujá + 70% de goma arábica |
| 4 | Polpa de maracujá + 50% de maltodextrina + 20% de amido de milho |
| 5 | Polpa de maracujá + 50% de goma arábica + 20% de amido de milho |

Nestes experimentos, durante os primeiros 30 minutos, a injeção da polpa foi interrompida e o pó produzido foi pesado. O experimento continuou por mais 30 minutos sem a injeção da polpa e foram feitas as pesagens do pó produzido de 10 em 10 minutos.

4.3.4.3 Influência das condições operacionais (temperatura de secagem e tipo de secador) e da concentração e tipos de aditivos no hold-up ao longo do tempo de secagem.

Foi realizado um planejamento experimental para avaliar as condições operacionais, bem como a adição dos agentes usados em processos de encapsulação (maltodextrina DE 10 e goma arábica), já que os aditivos testados até então não favoreceram a secagem da polpa de maracujá no secador pulso-fluidizado. Nestes experimentos também foi utilizada a placa de distribuição do ar. A velocidade do ar foi 7,5 m/s. A polpa foi injetada com seringa. A vazão de alimentação da polpa foi 2,5 mL/min. A vazão não pode ser variada, pois esta era a máxima vazão permitida para que o leito não entrasse em colapso antes dos 30 min de secagem. O planejamento experimental 2 está apresentado na Tabela 4.4. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

Tabela 4.4: Planejamento experimental 2: os experimentos de número ímpar correspondem ao secador fluidizado, enquanto os experimentos de número par correspondem ao secador pulso-fluidizado.

| Experimentos | Tipo de aditivo | % de aditivo (g aditivo/g sólidos solúveis) | Temperatura de Secagem (°C) |
|--------------|---------------------|---|--------------------------------|
| 1 e 2 | Sem aditivo | | 50 |
| 3 e 4 | | | 60 |
| 5 e 6 | | - | 70 |
| 7 e 8 | Maltodextrina DE 10 | | 50 |
| 9 e 10 | | 50 | 60 |
| 11 e 12 | | | 70 |
| 13 e 14 | | | 50 |
| 15 e 16 | | 60 | 60 |
| 17 e 18 | | | 70 |
| 19 e 20 | | | 50 |
| 21 e 22 | | 70 | 60 |
| 23 e 24 | | | 70 |
| 25 e 26 | Goma Arábica | | 50 |
| 27 e 28 | | 50 | 60 |
| 29 e 30 | | | 70 |
| 31 e 32 | | | 50 |
| 33 e 34 | | 60 | 60 |
| 35 e 36 | | | 70 |
| 37 e 38 | | | 50 |
| 39 e 40 | | 70 | 60 |
| 41 e 42 | | | 70 |

4.3.5 Avaliação do rendimento do processo de secagem pulso-fluidizada

4.3.5.1 Avaliação do modo de injeção da polpa sobre a quantidade de pó produzida

Antes de analisar o rendimento foram feitos alguns experimentos preliminares a fim de estudar a influência do modo de injeção da polpa (uso da bomba dosadora e do uso da seringa) e do período de injeção da polpa com maltodextrina sobre a quantidade de pó produzido no fim da secagem. A concentração escolhida de maltodextrina DE 10 foi 70% (g aditivo/ g sólidos solúveis). Os experimentos foram realizados a 70 e 80 °C, com uma vazão de ar de 7,5 m/s. As vazões de polpa foram: 2,5; 20; 30; 40; 37,5; 50 mL/min e 75 mL/30min. O período de secagem foi 30 minutos.

4.3.5.2 Avaliação da influência das condições operacionais e da concentração de maltodextrina DE 10 no rendimento do processo.

O rendimento da secagem da polpa de maracujá no secador pulso-fluidizado foi calculado para vários ensaios com diferentes concentrações de maltodextrina DE 10, vazões de alimentação da polpa e temperaturas. O tempo de secagem estabelecido foi de 30 min. Acima desse período o leito entrava em colapso. A velocidade do foi 7,5 m/s.

O planejamento experimental foi feito no programa “Statistica 5.0” (Statsoft Inc., 1995), do tipo central composto tendo como porção fatorial o planejamento fatorial completo do tipo 2^3 (8 ensaios) com duas repetições no ponto central (2 ensaios) e 6 ensaios axiais. Os fatores escolhidos foram: temperatura de secagem (60, 70 e 80 °C), concentração de maltodextrina DE 10 (50, 60 e 70% b.s.) e vazão de alimentação da polpa (30 mL/15 min e 37,5 mL/15 min).

Os valores do rendimento do processo de produção de pó foram determinados através da equação (2).

$$R e n d i m e n t o = \frac{m_p}{m_{st}} * 100 \quad (4.2)$$

onde m_p (g) é a massa do pó produzido e m_{st} é a quantidade de matéria seca da alimentação.

Tabela 4.5: Rendimento do pó produzido em função da concentração de maltodextrina adicionada, da temperatura de secagem e da vazão da polpa.

| Experimento | Maltodextrina (%) | Vazão da polpa (mL/ 15 min) | Temperatura (°C) |
|-------------|-------------------|-----------------------------|------------------|
| 1 | 50 | 30 | 50 |
| 2 | 50 | 30 | 80 |
| 3 | 50 | 37,5 | 50 |
| 4 | 50 | 37,5 | 80 |
| 5 | 80 | 30 | 50 |
| 6 | 80 | 30 | 80 |
| 7 | 80 | 37,5 | 50 |
| 8 | 80 | 37,5 | 80 |
| 9 | 39,77 | 33,75 | 65 |
| 10 | 90,23 | 33,75 | 65 |
| 11 | 65 | 27,44 | 65 |
| 12 | 65 | 40,06 | 65 |
| 13 | 65 | 33,75 | 39,77 |
| 14 | 65 | 33,75 | 90,23 |
| 15 (C) | 65 | 33,75 | 65 |
| 16 (C) | 65 | 33,75 | 65 |

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Ensaios preliminares de secagem em leito fluidizado

A velocidade de 7,0 m/s foi escolhida para promover a fluidização das partículas sem o arraste das mesmas, ao passo que a vazão de 3,3 mL/min (ajustada na escala 1 da bomba) e a vazão de 5,8 mL/min que correspondia à vazão máxima na qual a fluidização se mantia durante alguns minutos.

Os ensaios realizados estão apresentados na Tabela 4.1. No primeiro ensaio realizado as esferas apresentaram pequena aderência entre si e à câmara de secagem, porém não ocorreu a interrupção da fluidização. O tempo do experimento foi de 1 hora e 30 minutos, mas a produção de pó durante este experimento foi bastante baixa.

O segundo ensaio foi realizado em um tempo menor, pois aos 36 minutos ocorreu o colapso do leito, isto é, as esferas se aglomeraram e formaram um só bloco. Foram formados canais preferenciais para o ar e assim o processo de fluidização das esferas foi interrompido. A secagem continuou e, após 5 minutos, a injeção da polpa foi reiniciada e o leito voltou a jorrar por mais 10 minutos. A produção de pó durante este experimento foi maior em relação ao primeiro teste, porém a massa de pó obtida no recipiente foi de apenas 0,7 g.

No terceiro ensaio, adicionou-se o mesocarpo (parte branca) do maracujá, rico em pectina, à polpa com 50% de maltodextrina, a fim de aumentar o aproveitamento da fruta e aumentar o teor de sólidos da polpa, buscando facilitar a secagem.

Após 30 minutos de secagem, a injeção da polpa foi interrompida por 5 minutos, mantendo a vazão do ar e o aquecimento para evitar a aderência entre as esferas. Este procedimento foi repetido a cada 15 minutos. Uma hora após o início da injeção da polpa a secagem foi interrompida. Verificou-se que havia muita polpa aderida à câmara de secagem. Apesar de um aumento no teor de sólidos totais, a adição do mesocarpo não facilitou a secagem.

Verificou-se, com estes ensaios, que ocorria uma grande perda de polpa aderida às esferas e à câmara de secagem, o pó produzido era arrastado pelo ar, além de aderir ao recipiente de armazenamento. Notou-se que o tempo de residência da polpa em contato com o ar quente não era suficiente para que a água fosse evaporada totalmente e as esferas sofriam maior aderência.

4.4.2 Influência de aditivos no hold-up das esferas e do leito no fim do processo de secagem pulso-fluidizada e no tempo de defluidização do leito.

Os experimentos estão apresentados na Tabela 4.2. Estes experimentos foram realizados com intuito de analisar a influência de outros tipos de aditivos utilizados na secagem de polpas de frutas para tentar facilitar mais a secagem e aumentar a quantidade de pó produzida. O efeito desses aditivos foi observado em função do hold-up correspondente ao tempo em que a fluidização era interrompida espontaneamente (tempo de defluidização) (PAN et al, 2001). Os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

A secagem foi conduzida com velocidade do ar de 7,5 m/s a 65 °C. A velocidade do ar de secagem aumentou em relação à velocidade dos experimentos preliminares em razão da adição de placa distribuidora de ar, a qual causava um aumento na perda de carga dentro da câmara, diminuindo a fluidização das partículas inertes. A vazão da polpa foi de 2,5 mL/min.

Os resultados acima mostram que quanto maior o tempo necessário para o leito entrar em colapso, maior o hold-up tanto para as esferas quanto para o leito, pois maior era a quantidade de polpa em contato com os mesmos. O hold-up de maior significância é o das esferas. Já o hold-up do leito é insignificante, pois o peso inicial do leito é muito maior em relação ao aumento de peso observado devido à adesão da polpa. Os valores dos hold-up para as amostras sem aditivos foram maiores que para as amostras com os aditivos.

Apesar dos aditivos serem utilizados para facilitar a secagem, o leito entrou em colapso mais rapidamente. Não houve diferenças apreciáveis no tempo de defluidização entre as amostras com os aditivos. Na secagem da polpa sem aditivos (12 min) e da solução de maltodextrina pura (25 min) o leito demorou mais para entrar em colapso.

Tabela 4.6: Hold-up da polpa de maracujá com diferentes aditivos no processo de secagem por fluidização.

| Experimento | Tempo de defluidização (min) | Hold-up esferas (%) | Hold-up leito (%) |
|-------------|------------------------------|---------------------|-------------------|
| 1 | 12 | 1,92 | 0,19 |
| 2 | 6 | 1,30 | 0,04 |
| 3 | 5 | 1,28 | 0,05 |
| 4 | 4 | 1,30 | 0,09 |
| 5 | 4 | 1,11 | 0,03 |
| 6 | 5 | 1,28 | 0,05 |
| 7 | 7,5 | 1,62 | 0,04 |
| 8 | 8 | 1,84 | 0,10 |
| 9 | 5 | 1,32 | 0,01 |
| 10 | 5 | 1,36 | 0,08 |
| 11 | 25 | 3,70 | 0,21 |

Observou-se uma maior produção de pó para as amostras da solução de 20% de maltodextrina, polpa com maltodextrina e polpa com goma arábica. Não foi produzido pó quando se utilizou a polpa de maracujá sem aditivos. A adição de CMC e fosfato tricálcico nas amostras da polpa com maltodextrina e goma arábica não favoreceu melhores resultados da secagem.

A celulose microcristalina já foi utilizada como aditivo para induzir a cristalização dos açúcares presentes e garantir uma redução nos comportamento pegajoso da polpa reduzindo a perda de material devido à adesão na câmara do secador e nas esferas (CANO-CHAUCA et al., 2005). Entretanto, em nosso trabalho, esse comportamento não foi observado.

O fosfato tricálcico também foi adicionado para tentar facilitar a secagem e diminuir a aglomeração do pó durante seu armazenamento. Porém, sua adição não favoreceu a produção de pó, de modo que também não foi possível observar seu efeito durante o armazenamento. A avaliação do hold-up deixou claro o problema de perda de polpa devido à adesão, principalmente, nas esferas inertes.

4.4.3 Influência de amido de milho e a sua mistura com a maltodextrina e goma arábica no hold-up ao longo do tempo de secagem e na produção de pó.

Os experimentos estão apresentados na Tabela 4.3. Na tentativa de melhorar e estabilizar a secagem pulso-fluidizada foi utilizado outro aditivo, o amido de milho, adicionado na polpa com maltodextrina 10 DE e goma arábica, no hold-up das esferas. O efeito destes aditivos sobre o hold-up foi avaliado durante o tempo de secagem, conforme pode ser visto na Figura 4.8.

A adição do amido como suporte praticamente não influenciou o hold-up das esferas. Após 30 minutos foi interrompida a injeção da polpa e verificou-se que o hold-up ainda continuou alto, embora com uma tendência de decréscimo durante mais trinta minutos para as amostras com 70% de amido de milho, 50% de maltodextrina + 20% de amido de milho e 50% de goma arábica + 20 % de amido de milho.

Nestes experimentos, durante os primeiros 30 minutos, a injeção da polpa foi interrompida, mas o experimento só foi finalizado 30 minutos após, sendo que foram feitas as pesagens do pó produzido de 10 em 10 minutos. Na Tabela 4.7 estão os dados de produção de pó.

Embora o uso do amido de milho não tenha contribuído para a redução do hold-up das esferas e para a produção de pó, seu uso ajudou a aumentar a estabilidade do leite, evitando que este entrasse em colapso.

A soma da quantidade de pó nos trinta minutos finais sem injeção da polpa é superior à quantidade de pó produzida nos primeiros trinta minutos com injeção, exceto para as amostras com goma arábica. Este fato pode ser explicado devido à alta proporção de partículas molhadas em relação à de partículas secas existentes no leite durante a injeção da polpa, resultando em uma maior coesividade e menor liberação de pó.

Observou-se que a produção total de pó foi maior com a adição de goma arábica à polpa. Considerando que o secador não é automatizado pode ter ocorrido uma variação das condições operacionais que favorecem a maior produção com o uso da goma arábica.

Até os primeiros 20 minutos sem injeção ocorreu um aumento na produção de pó, enquanto que nos 10 minutos finais sem injeção a produção de pó começou a diminuir, o que pode ser explicado pelo fato de que nos 10 minutos finais a quantidade de matéria aderida às esferas já era menor.

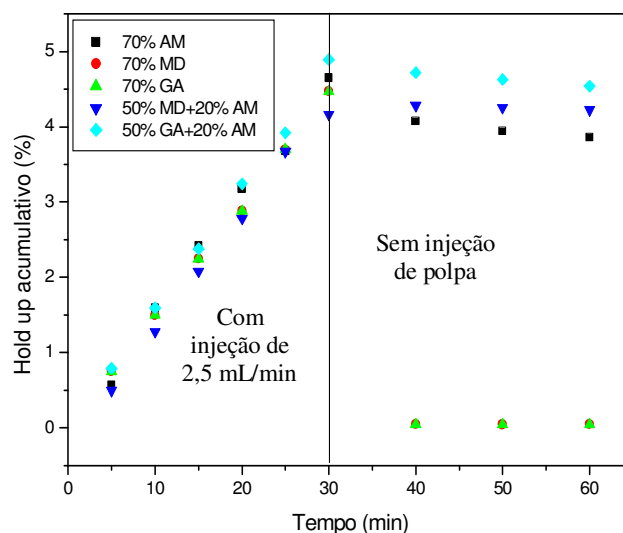


Figura 4.8: Influência da adição de aditivos e secagem com e sem a injeção da polpa na temperatura de 65 °C, vazão do ar de 7,5 m/s e secagem fluidizada, no hold-up das esferas.

Tabela 4.7: Dados de produção não acumulativa de pó durante 60 minutos de secagem de polpa de maracujá a temperatura 65 °C no secador pulso-fluidizado.

| Massa de pó (g) | 70 % amido de milho | 70% maltodextrina DE 10 | 70% goma arábica | 50% maltodextrina+ 20% amido de milho | 50% goma arábica + 20% amido de milho |
|--|---------------------|-------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Pó produzido em 30 min com injeção | 0,15 | 0,31 | 1,15 | 0,06 | 0,36 |
| Pó produzido no tempo de secagem de 40 min sem injeção | 0,04 | 0,42 | 0,84 | 0,12 | 0,10 |
| Pó produzido no tempo de secagem de 50 min sem injeção | 0,06 | 0,22 | 0,32 | 0,04 | 0,08 |
| Pó produzido no tempo de secagem de 60 min sem injeção | 0,03 | 0,11 | 0,23 | 0,06 | 0,08 |
| Total | 0,28 | 1,06 | 2,54 | 0,28 | 0,62 |

4.4.4 Influência das condições operacionais (temperatura de secagem, vazão da polpa e tipo de secador) e da concentração e tipos de aditivos no hold-up ao longo do tempo de secagem e na produção de pó.

Foram realizados alguns ensaios experimentais para testar a vazão da polpa (2,5 mL/min e 5 mL/min). Os resultados mostraram que, para a polpa de maracujá com aditivos, com a maior vazão utilizada (5 mL/min), o leito logo entrava em colapso e mesmo com a interrupção da injeção de polpa e continuidade de alimentação do ar quente, o leito não retornava à condição de fluidização. Portanto, não foi estudada a influência da vazão de polpa sobre a secagem da polpa de maracujá com aditivos, pois o estudo sugerido só seria possível com a vazão de polpa de 2,5 mL/min.

A influência da vazão de alimentação foi estudada apenas na secagem de polpa de fruta sem aditivos. A vazão testada foi 2.5 mL/min e 5 mL/min. Os resultados são mostrados na Figura 4.9.

Notou-se um aumento do hold-up com o aumento da vazão da polpa. Quanto maior a vazão, maior o teor de sólidos e, portanto maior a quantidade de polpa aderida às esferas. De acordo com Martinelli (2008) este comportamento está associado com a espessura do filme aderido às esferas. Quanto menor a vazão, mais fino é o filme de material aderido e mais suscetível à quebra devido aos choques entre as partículas inertes ele será. Pan et al. (2001) também observou o aumento do hold-up do material sobre as esferas com o aumento da taxa de alimentação do produto.

Quanto ao efeito da temperatura, este foi mais evidente para as maiores vazões de polpa, com menores valores de hold-up sendo observados em maiores temperaturas de secagem.

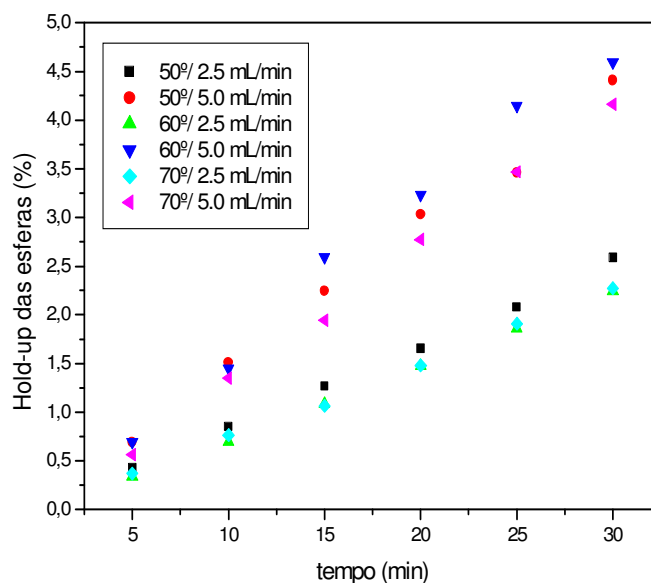


Figura 4.9: Influência da vazão de polpa de maracujá sem aditivos no hold-up das esferas no secador fluidizado a diferentes temperaturas.

Depois de definida a vazão de alimentação da polpa em 2,5 mL/min seguiram-se os experimentos de otimização do processo. Foram analisadas as seguintes variáveis: concentrações de maltodextrina DE 10 e de goma arábica, temperatura de secagem, e a aplicação de pulsos no fluxo do ar de secagem como complemento à fluidização. Na Tabela 4,8 estão apresentados os valores da produção do pó em cada condição analisada.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 observa-se a influência da temperatura no hold-up da polpa de maracujá sem aditivos avaliado no secador operando na condição de fluidização e pulso-fluidização, respectivamente. Verificou-se que o hold-up não foi muito influenciado pela temperatura, embora se tenha notado uma tendência de diminuição do hold-up com o aumento da temperatura. Esse resultado está de acordo com os resultados encontrados por Martinelli (2008) para a secagem de pasta de gesso. O aumento da temperatura aumenta a taxa de secagem e assim há um maior desprendimento do material da superfície das partículas inertes. Entretanto, na secagem pulso-fluidizada, observou que o hold-up foi menor para a temperatura de 50 °C.

Em todas as variáveis testadas os valores de hold-up das esferas aumentaram ao longo do tempo devido ao acúmulo de material. Este efeito não foi verificado para o hold-up no leito, o que pode ser observado na Figuras 4.10 e 4.11. A quantidade de material aderida ao

leito foi menor em relação à quantidade aderida nas esferas. Além disso, a determinação do hold-up no leito não foi muito precisa, pois o aumento de peso do leito foi muito pequeno em relação a seu peso inicial, o que provocou erros na pesagem do mesmo. Sendo assim, essa variável deixou de ser considerada na discussão dos resultados.

O leito não entrou em colapso na secagem da polpa de maracujá sem aditivos, entretanto não houve produção de pó. De acordo com a Tabela 4.6 e com o observado nestes ensaios, na secagem de polpa sem aditivos o leito demorou mais para entrar em colapso. Esse tempo não pode ser tomado como um parâmetro positivo na secagem, pois, apesar do aumento do tempo de defluidização, não houve produção de pó.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 se apresenta a influência da temperatura no hold-up da polpa de maracujá com aditivos, maltodextrina e goma arábica, nas concentrações de 50 e 60% (g aditivos/g sólidos solúveis), respectivamente, para o secador fluidizado.

A temperatura não apresentou um efeito muito claro sobre o hold-up da polpa de maracujá, tanto com maltodextrina como para goma arábica. Na concentração de 50% de maltodextrina, na temperatura de 70 °C, o valor do hold-up foi maior em relação o hold-up das outras condições testadas.

Observou-se que, na concentração de 60% de aditivos, a influência da temperatura foi ainda menor.

Os dados do hold-up da polpa de maracujá em pó com aditivos nas concentrações de 50, 60 e 70% para o secador pulso-fluidizado estão apresentados no anexo C, Tabelas C.1, C.2 e C.3. Neste caso, a temperatura também apresentou pouca influência no hold-up, considerando o efeito das concentrações dos aditivos

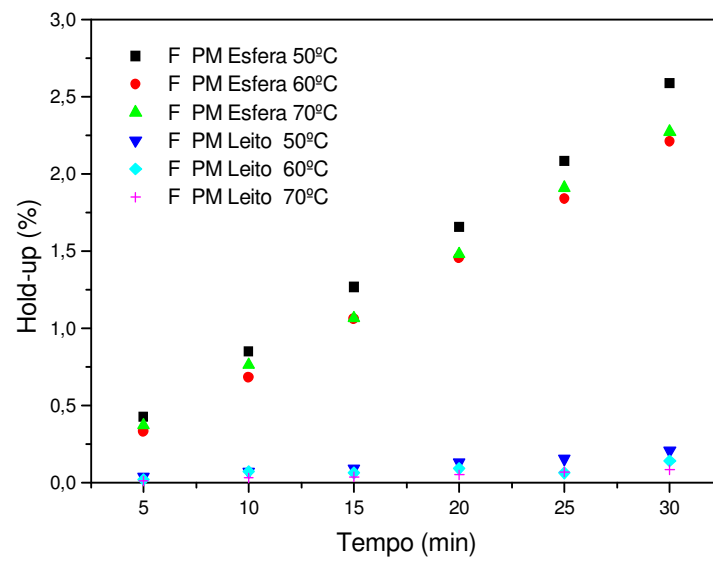


Figura 4.10: Influência da temperatura no hold-up para a polpa de maracujá sem aditivos em pó produzida no secador fluidizado.

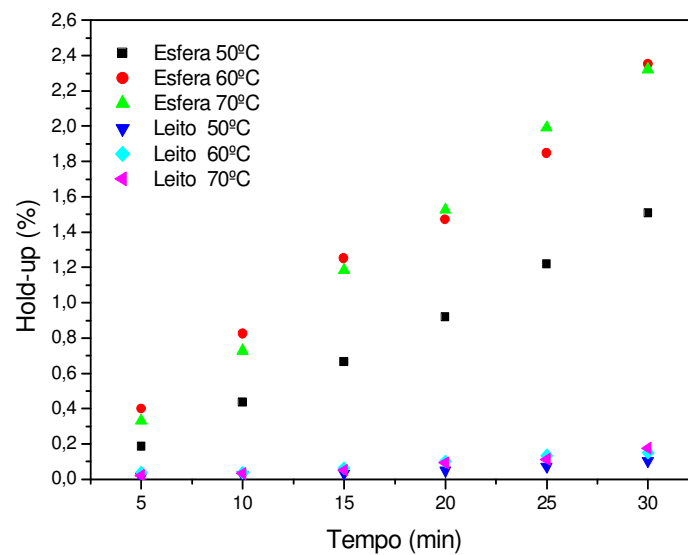


Figura 4.11: Influência da temperatura no hold-up para a polpa de maracujá sem aditivos em pó, produzida no secador pulso-fluidizado.

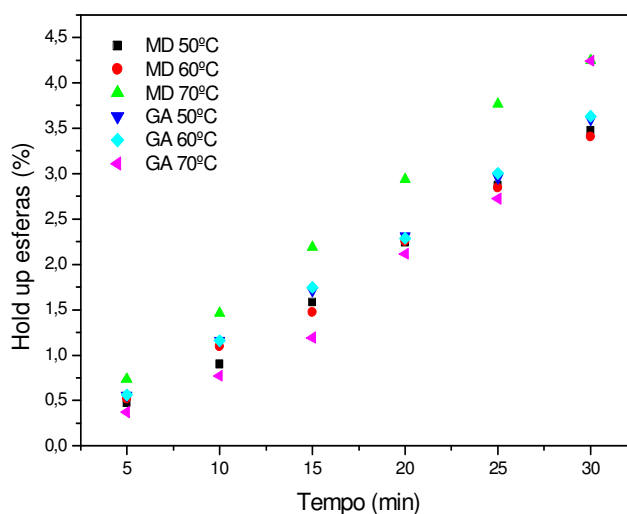


Figura 4.12: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 50% de maldextrina e de goma arábica em pó produzida no secador fluidizado.

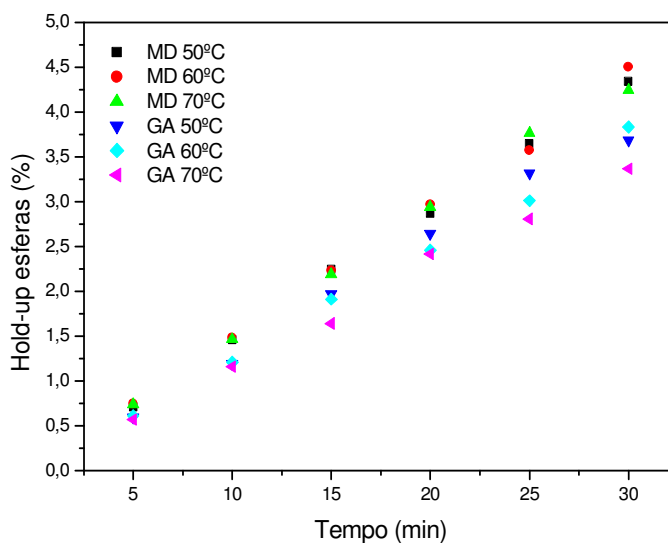


Figura 4.13 Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 60% de maldextrina 10 DE e goma arábica em pó produzida no secador fluidizado.

A Figura 4.14 apresenta a influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para o secador fluidizado na temperatura de 50 °C. Observa-se que à medida que aumenta a concentração dos aditivos aumentam os valores do hold-up. Esta diferença pode ser mais bem visualizada para a polpa sem aditivos que apresenta menor teor de sólidos. Quanto mais

sólidos presentes na polpa, maior é a aderência desta nas esferas. A polpa com maltodextrina apresenta maiores valores de hold-up que a polpa com goma arábica. Este comportamento também pode ser observado nas temperaturas de 60 e 70 °C (Figuras 4.15 e 4.16).

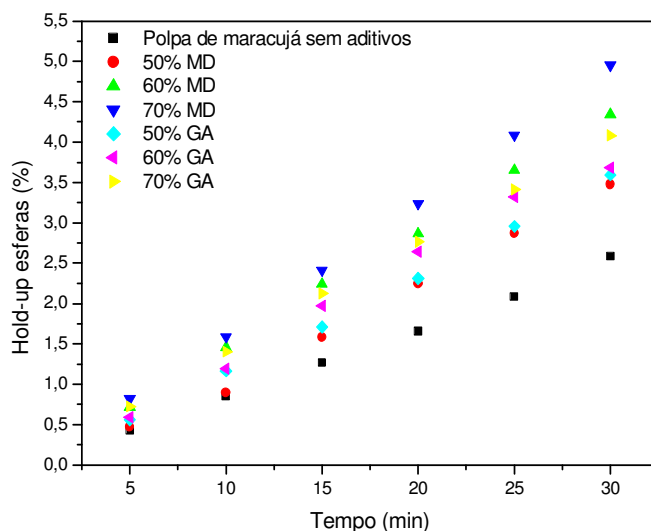


Figura 4.14: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador fluidizado a 50 °C.

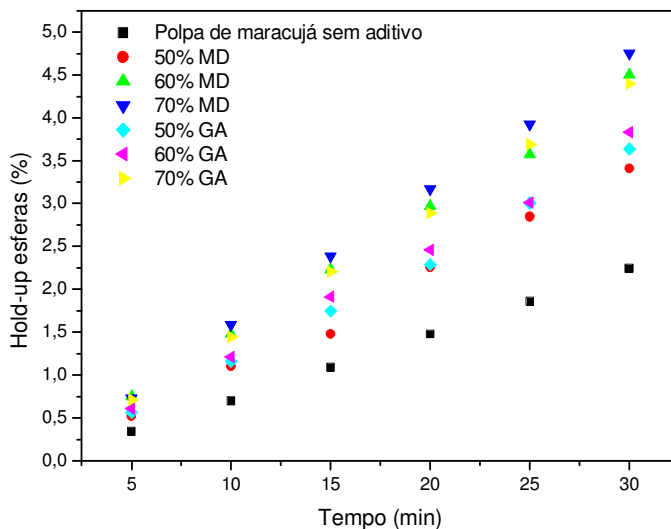


Figura 4.15: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador fluidizado a 60 °C.

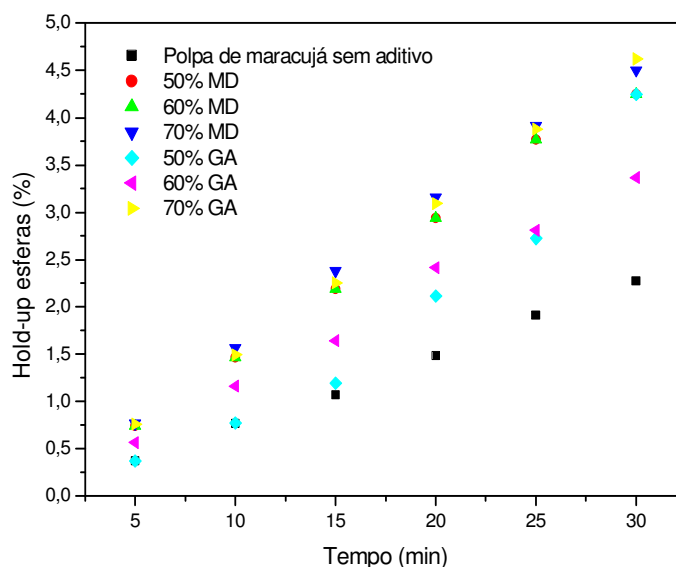


Figura 4.16: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador fluidizado a 70 °C.

As Figuras 4.17 a 4.19 apresentam os resultados obtidos no secador pulso-fluidizado nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C. Em todas as temperaturas observou-se o mesmo comportamento. Neste modo de secagem, ao contrário do observado no secador de leito fluidizado, o hold-up da polpa com goma arábica foi maior que da polpa com maltodextrina. Ao contrário da maltodextrina, a goma arábica forma um filme que pode favorecer o aumento do hold-up. Neste modo de secagem o hold-up da polpa sem aditivos também foi menor que para a polpa com aditivos.

Durante os experimentos observou-se que o tempo de colapso do leito para a polpa de maracujá com aditivos foi inferior ao tempo de colapso para a polpa sem aditivos. Na secagem da polpa com aditivos, o leito começava a entrar em colapso a partir dos 15 minutos de secagem. Nos 15 minutos finais as esferas aderiam umas as outras, mas logo voltavam a fluidizar. Aos 30 minutos de secagem as esferas já começavam novamente a formar um bloco que subia e descia a câmara de secagem e não se desfragmentava. A secagem era finalizada. Os efeitos de pulsação de ar não foram suficientes para desagregar o bloco.

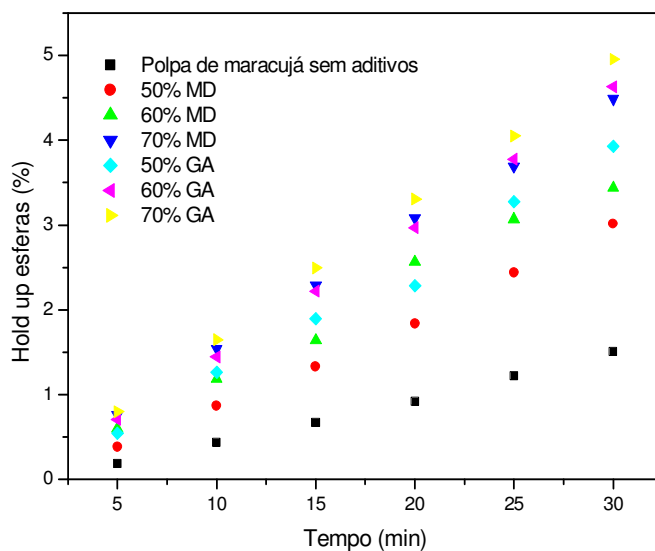


Figura 4.17: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador pulso-fluidizado a 50 °C.

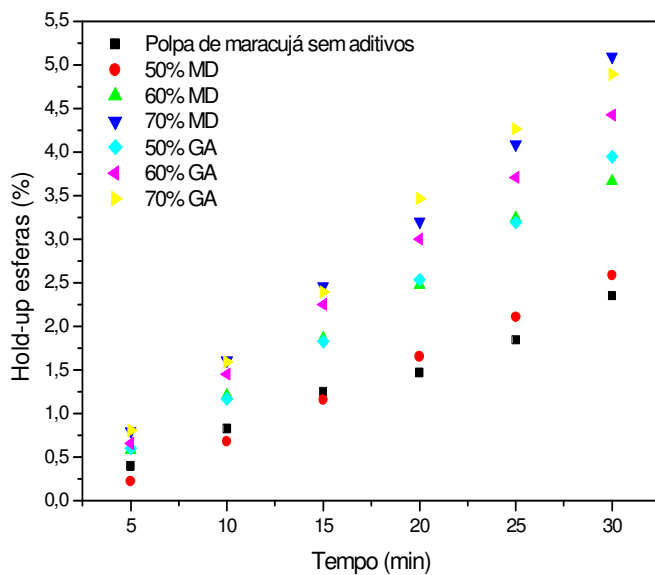


Figura 4.18: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador pulso-fluidizado a 60 °C.

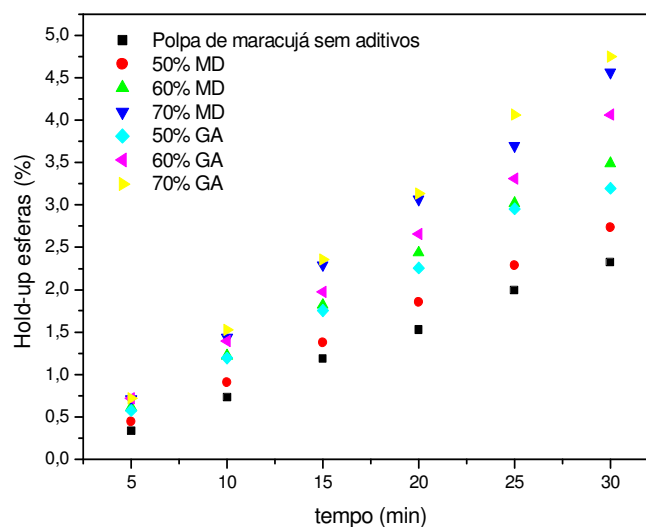


Figura 4.19: Influência da concentração de aditivos no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó produzida no secador pulso-fluidizado a 70 °C.

Através das Figuras 4.20 e 4.21 analisou-se a influência do tipo de secador utilizado no hold-up das esferas na temperatura de 70°C. Em geral a secagem no pulso-fluidizado deveria resultar em baixos valores de hold-up quando comparada com a secagem fluidizada, devido a uma maior agitação e atrito entre as partículas, o que acarretaria uma menor adesão da polpa às partículas inertes e, portanto um maior desprendimento do pó. Pode-se observar uma maior influência dos tipos de secadores para a polpa de maracujá com maltodextrina. O secador pulso-fluidizado proporcionou os menores valores de hold-up com o uso de maltodextrina. Na secagem de polpa com goma arábica esse comportamento não foi verificado devido a formação do filme responsável pelo aumento do hold-up.

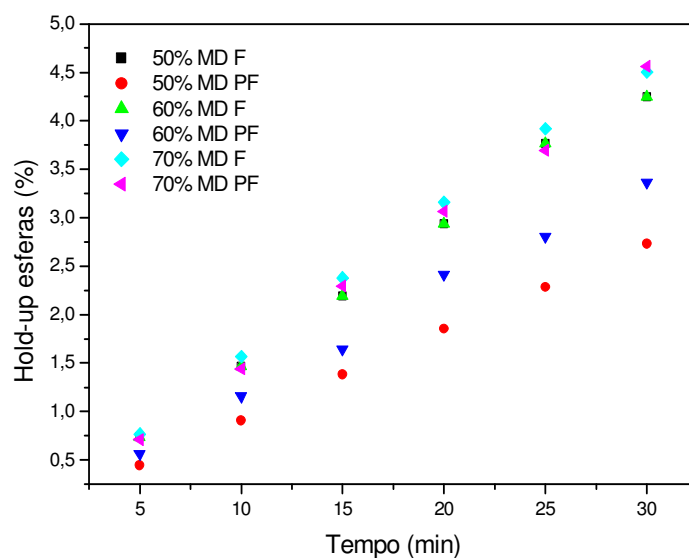


Figura 4.20: Influência do tipo de secador no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó em diferentes concentrações de maltodextrina 10 DE a 70 °C.

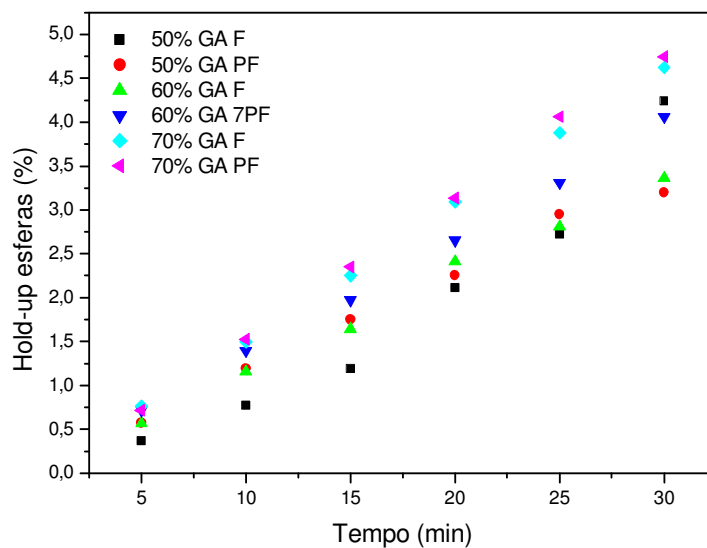


Figura 4.21: Influência do tipo de secador no hold-up das esferas para a polpa de maracujá em pó em diferentes concentrações de goma arábica a 70 °C.

Os dados de produção de pó final são apresentados na Tabela 4.8. A baixa produção de pó não se deve apenas à quantidade de açúcar presente na polpa. Ocorrem perdas em razão

das interrupções da secagem de 5 em 5 minutos para pesagem, em função do arraste do pó pelo ar na saída do ciclone. Também devido à dificuldade de quantificar exatamente a quantidade de pó produzida em razão do peso do recipiente de armazenamento ser muito maior que a quantidade de pó produzida. Acima de 60% de aditivos, observou-se o início da produção, mesmo que baixa. Notou-se que a produção foi maior para maiores concentrações de aditivos e maiores temperaturas de secagem, utilizando-se o secador pulso-fluidizado, tanto para a maltodextrina como para a goma arábica.

Os resultados mostram que, apesar da adição de maltodextrina e goma arábica aumentar o hold-up das esferas, os aditivos favoreceram a produção de uma pequena quantidade de pó devido ao aumento do teor de sólidos e aumento da temperatura de transição vítrea do material alimentado. Mesmo com uma maior perda em função de uma maior quantidade de material aderido às esferas, maiores foram as quantidades de pó produzido. Portanto, para análise da eficiência do secador utilizado neste estudo, o valor de hold-up não é um parâmetro significativo a ser considerado, pois não se obteve uma relação entre a diminuição dos valores do hold-up e o aumento da quantidade de pó produzido, o que deveria favorecer o rendimento do processo.

Tabela 4.8: Dados da produção final de polpa de maracujá em pó em diferentes condições de secagem.

| (°C) | Sem aditivos | | 50% maltodextrina | | 60% maltodextrina | | 70% maltodextrina | |
|------|--------------|--------|-------------------|--------|-------------------|------|-------------------|------|
| | F (g) | PF (g) | F (g) | PF (g) | F (g) | PF | F | PF |
| 50 | - | - | - | - | 0,66 | 0,11 | 0,19 | 0,24 |
| 60 | - | - | 0,08 | - | 0,25 | 0,14 | 0,31 | 0,41 |
| 70 | - | - | 0,07 | - | 0,27 | 0,48 | 0,41 | 0,76 |
| (°C) | Sem aditivos | | 50% goma arábica | | 60% goma arábica | | 70% goma arábica | |
| | F (g) | PF (g) | F (g) | PF (g) | F (g) | PF | F | PF |
| 50 | - | - | 0 | 0,06 | 0,11 | 0,52 | 0,15 | 0,33 |
| 60 | - | - | 0,04 | 0,04 | 0,52 | 1,25 | 0,31 | 0,54 |
| 70 | - | - | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,74 | 0,31 | 0,56 |

4.4.5 Rendimento do pó produzido

Antes da análise do rendimento propriamente dito, foram feitos alguns experimentos preliminares a fim de verificar se o modo de injeção da polpa com maltodextrina favoreceria a

quantidade de pó produzida, já que os experimentos realizados anteriormente não haviam produzido uma quantidade significativa de pó. O modo de injeção através da seringa foi utilizado, pois a vazão oferecida pela bomba era muito alta e o período de injeção não podia ser controlado. Os modo e períodos de injeção estão apresentados na Tabela 4.9.

Os resultados mostraram que a injeção da polpa através da seringa e, portanto, em menores vazões, produziu mais pó que com a injeção através da bomba dosadora. Durante a injeção da polpa com a bomba dosadora a fluidização era interrompida com o colapso total do leito durante os trinta minutos de secagem. Mesmo com o efeito da pulsação, as esferas não voltavam a fluidizar.

O período de injeção influenciou consideravelmente a produção de pó, sendo que a maior produção de pó foi obtida com as vazões de 37,5 e 30 mL/min. Portanto, a injeção de 15 em 15 minutos proporcionava um maior rendimento de pó, em relação à injeção de 1 em 1 minuto ou com a injeção em batelada. Provavelmente a injeção constante de polpa impedia a secagem da polpa e sua conseqüente liberação antes da formação de uma nova camada úmida, apesar do uso de aditivos que reduzem o comportamento pegajoso da polpa. Portanto os experimentos de rendimento foram realizados com a injeção de 15 em 15 minutos.

Tabela 4.9: Resultados para análise da influência do modo e período de injeção.

| Modo de injeção | Vazão (mL/min) | Pó (g) |
|-----------------|----------------|--------|
| 70 °C | | |
| Bomba dosadora | 2,5 mL/min | 0,18 |
| | 2,5 mL/min | 0,82 |
| | 30 mL/15min | 0,34 |
| Seringa | 37,5 mL/15 min | 1,07 |
| | 50 mL/15 min | 0,60 |
| | 75 mL direto | 0,30 |
| 80 °C | | |
| | 20 mL/15 min | 0,80 |
| Seringa | 30 mL/15 min | 1,34 |
| | 37,5 mL/15 min | 1,15 |
| | 40 mL/15 min | 0,44 |

Os resultados da umidade do pó produzido e do rendimento do processo de secagem nos ensaios correspondentes ao planejamento experimental central composto são apresentados na Tabela 4.10. Observou-se que as condições operacionais do experimento 14 proporcionaram o maior rendimento de produção de polpa de maracujá pó. Estas condições também proporcionaram a produção de pó com o menor teor de umidade. Este resultado está de acordo com Da Cunha, De La Cruz e Menegalli (2006). Os autores relataram que as condições de operações que proporcionaram maior eficiência conduziram à produção de pó com menor teor de umidade.

A Tabela 4.11 apresenta os resultados da análise estatística do efeito das variáveis testadas sobre o rendimento do processo. Verificou-se que apenas o efeito linear da concentração e da temperatura foram significativos ($p < 0,05$). O efeito da vazão e das interações entre os fatores estudados, para a faixa estudada, não foram significativos no nível de 5%.

Tabela 4.10: Dados referentes ao rendimento e a umidade do pó produzido em função da concentração de maltodextrina adicionada, da temperatura de secagem e da vazão da polpa.

| Experimentos | Maltodextrina 10 DE (%) | Vazão da polpa (mL/15 min) | Temperatura (°C) | Rendimento do pó produzido (%) | Umidade do pó (b.s.) |
|--------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 1 | 50 | 30 | 50 | 0,15 | 6,78 |
| 2 | 50 | 30 | 80 | 2,91 | 7,05 |
| 3 | 50 | 37,50 | 50 | 0,46 | 6,78 |
| 4 | 50 | 37,50 | 80 | 3,95 | 4,82 |
| 5 | 80 | 30 | 50 | 7,02 | 7,05 |
| 6 | 80 | 30 | 80 | 7,56 | 4,57 |
| 7 | 80 | 37,50 | 50 | 7,18 | 7,20 |
| 8 | 80 | 37,50 | 80 | 8,70 | 4,77 |
| 9 | 39,77 | 33,75 | 65 | - | - |
| 10 | 90,23 | 33,75 | 65 | 7,97 | 5,56 |
| 11 | 65 | 27,44 | 65 | 4,33 | 7,63 |
| 12 | 65 | 40,06 | 65 | 2,29 | 9,28 |
| 13 | 65 | 33,75 | 39,77 | 1,09 | 4,06 |
| 14 | 65 | 33,75 | 90,23 | 10,89 | 2,69 |
| 15 (C) | 65 | 33,75 | 65 | 3,05 | 7,24 |
| 16 (C) | 65 | 33,75 | 65 | 2,33 | 6,80 |

A Figura 4.22 apresenta a superfície de resposta que mostra a influência da temperatura e da concentração de maltodextrina 10 DE no rendimento da produção de polpa de maracujá em pó. Verifica-se que, à medida que aumenta a temperatura de secagem e a concentração de maltodextrina 10 DE, aumenta o rendimento do processo. O aumento da temperatura provoca um aumento na taxa de transferência de calor e proporciona uma secagem mais eficiente. Os resultados para a temperatura estão de acordo com o esperado, uma vez que Da Cunha, De La Cruz e Menegalli (2006) e Martinelli (2008) indicaram um aumento do rendimento com o aumento da temperatura de secagem para polpa de manga e gesso, respectivamente. Entretanto, Da Cunha, De La Cruz e Menegalli (2006) relataram que um aumento na taxa de alimentação da polpa de manga aumenta o rendimento de produção do pó, enquanto neste caso, a vazão não influenciou o rendimento.

Tabela 4.11: Análise de variância

| Fator | SQ | GL | QM | p |
|-------------------------|--------|----|--------|--------------|
| Concentração (L) | 96,969 | 1 | 96,969 | 0,001 |
| Concentração (Q) | 2,375 | 1 | 2,375 | 0,379 |
| Vazão (L) | 0,042 | 1 | 0,042 | 0,903 |
| Vazão (Q) | 0,662 | 1 | 0,662 | 0,634 |
| Temperatura (L) | 45,015 | 1 | 45,015 | 0,005 |
| Temperatura (Q) | 13,655 | 1 | 13,655 | 0,063 |
| 1L por 2L | 0,000 | 1 | 0,000 | 0,993 |
| 1L por 3L | 2,196 | 1 | 2,196 | 0,397 |
| 2L por 3L | 0,358 | 1 | 0,358 | 0,725 |
| Erro | 15,826 | 6 | 2,638 | |
| Total SS | 174,78 | 15 | | |

SQ: Soma dos quadrados dos resíduos; GL: Grau de liberdade; p: nível de significância.

Observa-se que a concentração de maltodextrina DE 10 influenciou mais e positivamente no rendimento do processo. Pode-se, então, considerar que a concentração de maltodextrina é a variável mais eficaz no aumento do rendimento do processo. O efeito dessa variável está relacionado com o aumento da temperatura de transição vítrea e redução do comportamento pegajoso dos pós durante a secagem.

A dificuldade na secagem de polpa de frutas, já relatada por outros autores, ocorre em razão da baixa temperatura de transição vítrea (T_g) do material alimentado. O processo de

secagem das polpas ocorre em temperaturas superiores à T_g dos pós (determinada no capítulo 3), o que faz com que o produto atinja um estado borrachoso, com baixa viscosidade e muito pegajoso, provocando a adesão do material. De acordo com Roos e Karel (1991), a temperatura de transição vítrea da sacarose pura é de 62 °C e as maltodextrinas de DE iguais a 20, 10 e 4 têm temperaturas de transição vítrea de 135, 160 e 190 °C, respectivamente. O comportamento pegajoso dos pós aumenta os problemas de adesão às paredes da câmara de secagem, além de coesão (adesão das partículas entre si), reduzindo o rendimento do processo, devido ao baixo desprendimento do material das esferas e também devido à perda do material que fica aderida à câmara de secagem. Uma pequena quantidade de pó também ficou aderida no pote de acrílico do armazenamento do produto até o fim da secagem. Além disso, a falta de controle do secador também é responsável pela dificuldade do processo de secagem e a baixa produção.

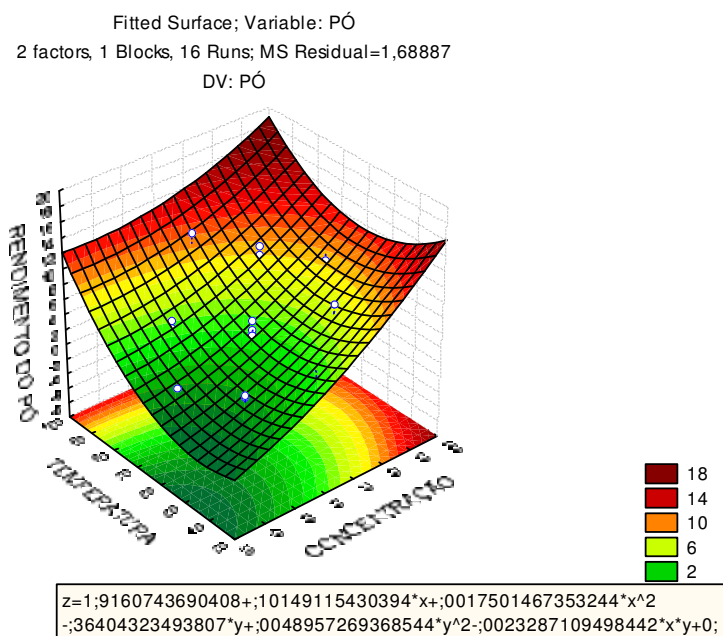


Figura 4.22: Superfície de resposta do rendimento do pó produzido em função da concentração da maltodextrina DE 10 e da temperatura de secagem.

4.5 CONCLUSÕES

Devido a pouca quantidade de pó produzido encontrou-se dificuldade de avaliar o desempenho do secador e das características do produto.

Dentre todos os aditivos utilizados a maltodextrina DE 10 e a goma arábica foram os compostos que mais facilitaram a secagem de polpa de maracujá e favoreceram a maior quantidade de produção de pó no secador fluidizado e pulso-fluidizado.

O colapso do leito aconteceu mais rapidamente para a polpa com aditivos, embora ocorresse uma maior produção de pó.

Em todos os experimentos em que foi avaliado o hold-up, à medida que aumentou o tempo de secagem aumentaram os valores de hold-up das esferas. Não foi encontrado o tempo de saturação das esferas, no qual teoricamente começa o desprendimento da polpa seca das esferas.

A influência da temperatura no hold-up não foi significativa, embora se notasse uma tendência de diminuição do hold-up com o aumento da temperatura. À medida que aumentou a concentração de aditivos, aumentaram os valores de hold-up. Os valores de hold-up da polpa de maracujá com maltodextrina para o secador pulso-fluidizado foram maiores quando comparados com os valores do secador fluidizado.

A avaliação do secador através do hold-up não foi favorável, pois não se obteve uma correlação entre a redução do hold-up e o aumento da quantidade de pó produzido.

A maior quantidade de polpa em pó foi obtida para as maiores concentrações de aditivos e maiores temperaturas, utilizando-se o secador pulso-fluidizado.

Através da análise estatística comprovou-se que as variáveis que mais influenciaram no rendimento do processo de secagem foram a temperatura e a concentração de aditivos, com destaque para a concentração de aditivos. O aumento dos valores dessas variáveis aumentou o rendimento do processo, ainda que este tenha sido muito baixo.

As condições operacionais que mais contribuíram favoravelmente a secagem de polpa de maracujá foram altas temperaturas (70 e 80°C), principalmente alta concentração de aditivos (70 a 80%), injeção da alimentação com vazão de no máximo 2,5 mL/min ou a vazão de 30 a 37,5 mL/15 min. A injeção de 15 em 15 minutos favoreceu uma maior produção de pó.

CONCLUSÕES GERAIS

A adição dos agentes de encapsulação, maltodextrina DE 10 e goma arábica, reduziu a capacidade de sorção de água da polpa de maracujá em pó. O calor isostérico foi influenciado da mesma maneira.

Diferentes métodos de secagem influenciaram a capacidade de sorção de água da polpa de maracujá em pó.

A polpa de maracujá em pó pode ser obtida em *spray dryer* com uma concentração mínima de 60% de maltodextrina DE 10.

A adição de diferentes quantidades de maltodextrina de diferentes DE à polpa de maracujá interferiu de maneira positiva, principalmente reduzindo a higroscopicidade e o grau de aglomeração dos pós obtidos em *spray dryer* e não modificou suas propriedades de instantaneização. Embora tenha reduzido a qualidade da cor do pó produzido, outros autores relataram que a adição de aditivos ajuda a estabilizar a cor durante o processo de secagem em relação à secagem da polpa de maracujá sem aditivos.

Somente a utilização do secador de leito fluidizado não é suficiente para a produção de polpa de maracujá. A utilização do sistema de pulsação, o aumento da concentração da maltodextrina DE 10 e goma arábica favoreceram a secagem da polpa de maracujá.

Embora a temperatura também tenha favorecido a secagem, ela influencia a secagem de duas formas distintas. De um lado, a maior temperatura favorece o aumento da taxa de secagem e diminui o hold-up, por outro lado, a maior temperatura aumenta a diferença entre a temperatura do produto e a temperatura de transição vítrea e assim, aumenta o hold-up.

A produção de polpa de maracujá em pó nas condições operacionais testadas no secador fluidizado foi baixa em relação à produção em *spray dryer*. Uma das principais razões da dificuldade da produção de polpa de maracujá em pó é sua baixa T_g , apresentada no capítulo 3, em relação à temperatura de secagem utilizada no secador pulso-fluidizado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Analisar, através de microscopia eletrônica, os pós de polpa de maracujá obtidos através de diferentes métodos de secagem, a fim de avaliar diferenças na microestrutura e contribuir para o entendimento das diferenças entre as capacidades de sorção de água;
2. Fazer modificações no secador pulso-fluidizado para melhorar o processo de secagem e aumentar o rendimento da produção de pó, como:
 - 2.1 Introduzir o mecanismo de vibração na secagem pulso-fluidizada de polpas de frutas;
 - 2.2 Testar a injeção de polpas de frutas através de um injetor de atomização localizado de forma tal que a injeção seja contracorrente ao ar de secagem;
 - 2.3 Utilizar partículas inertes de diferentes materiais que possam facilitar o desprendimento do material testado;
 - 2.4 Introduzir no secador artifícios para reduzir a temperatura do material durante o processo de secagem;
3. Secar no leito pulso-fluidizado materiais alimentícios que apresentem menores teores de açúcares e pré-concentrados;
4. Testar novas proporções de aditivos utilizados para facilitar a secagem;
5. Testar a lactose como aditivo;
6. Avaliar os atributos de qualidade do pó obtido no leito pulso-fluidizado e comparar com os atributos dos pós obtidos em *spray dryer*;
7. Analisar o comportamento dos pós obtidos no secador pulso-fluidizado e no *spray dryer* durante o armazenamento dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIO, F. D. B.; DOMINGUES, A. M.; BORGES, S. V.; OLIVEIRA, V. M. Physical properties of maltodextrin pineapple (*Ananas comosus*) juice – effect of maltodextrin concentration and atomization speed. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 285-287, 2004.

ADHIKARI, B.; HOWES, T.; BHANDARI, B. R.; TROUNG, V. Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying experiments and modelling. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 53-68, 2004.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1547-1549, 1986.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.62, n.2, p. 135-142, 2004.

ALSINA, O. L. S.; MORAIS, V. L. M.; LIMA, L. M. R.; SOARES, F. H. L. **Studies on the performance of the spouted bed dryer for the dehydration of West Indian cherry pulp**. In: Drying'96. Mujumdar, A.S. ed. Hemisphere Publishing Corp., New York, p. 867-872. 1996.

ALVES, C. O. C. **Pós obtidos da polpa de pequi (*caryocar brasiliense camb.*) liofilizada: higroscopicidade e microestrutura**. 2007. 146p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

AMBROSIO-UGRI M. C. B.; TARANTO, O. P. Drying in the rotating-pulsed fluidized bed. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.4, p. 95-100, 2007.

AMBROSIO-UGRI, M. C. B. TARANTO, O. P. Estudo fluidodinâmico do leito fluidizado pulsado rotativo. **Acta Scientiarum.Technology**, v. 26, n. 1, p. 53-57, 2004.

APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. Water sorption of coffee soluble by frontal inverse gás Chromatography: Thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 475-477, 1990.

ASHERI D. P. R. Estudo das características de sorção de água e da estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 1-17, 1999.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, (method 942.15 A). Arlington: A.O.A.C.,1995. Chapter 37. p. 10.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v.55, p. 107–113, 2002.

AUDU, T. O. K. L.; LONCIN, M.; WEISSER, H. Sorption isotherms of sugars. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 11, p. 31-34, 1978.

AYRANCI, E.; AYRANCI, G.; DOGANTAN, Z. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20 °C e 36 °C. **Journal of Food Science**, v. 48, n. 6, p. 1591-1593, 1990.

BAKER, C. G. J. **Industrial drying of food**. 309 p. 1. ed. London: Blackie academic & Professional, 1997.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; VEGA-MERCADO, H. *Dehydration of Foods*. New York: Chapman & Hall. 330 p, 1996.

BARRET, N.; FANE, A. **Drying Liquid Materials in a Spouted Bed**. Drying' 89, A.S. Mujumdar and M.A. Roques (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, New York (1990).

BELL, R. P. **Trans. Faraday Soc.**, v.33, p. 496, 1937.

BEMILLER, J. N.; WHISTLE, R. L. Carbohydrates In: FENEMMA, O. R. (Ed) **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 157-224.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S. & AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 405-415, 1996.

BHANDARI, B. R.; DUMOULIN, E. D.; RICHARD, H. M. J. ; NOLEAU, I. ; LEBERT A. flavor encapsulating by spray drying : application to citral and linalyl acetate. **Journal Food Science**, v. 57, n. 1, p. 217-221, 1992.

BHANDARI, B. R.; SNOUSSI, A.; DUMOULIN, E. D.; LEBERT A. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, v. 11, n. 5, p. 1081-1092, 1993.

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

BLACHA-JURKIEWICZ, J.; GAWRZYNSKI, Z.; GLASER, R. Drying of granular material in pulso-fluidized bed, **Drying”87**, 1987. p. 109-114.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução a Química de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1992a, 223 p.

BORDE, I.; DUKHOVNY, M.; ELPERIN, T.; KATZ, V. Investigation of drying in a multistage dryer with a vibrofluidized bed. In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM (IDS’96), 10, 1996, Cracóvia-Polônia. **Proceedings** Lodz-Polônia: Lodz Technical University, 1996. v. A, p. 398-404.

BORGES, S. V.; REIS, A. L. S. H.; JORGE, E. C.; PINTO, P. R.; OLIVEIRA, V. M. Jugo de frutas tropicales deshidratado por “*spray drying*”. **Alimentaria**, v. 12, p. 125-130, 2002.

BRENNAN, B. R.; HERRERA, J.; JOWITT, R. A study of some of then factors affecting the spray drying of concentrated orange juice, on laboratory scale. **Journal of Food Technology**, v. 6, p. 295-307, 1971.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CABRAL, R. A. F.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; FINZER, J. R. D. Effect of apparent viscosity on fluidized bed drying process parameters of guava pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 1096–1106, 2007.

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

CARVALHO, A. M. **Melhoramento cultural do maracujazeiro**. In: Simpósio sobre a cultura do Maracujazeiro, Sociedade Brasileira de Fruticultura, Documento II, 1-9, 1974.

CEREDA, E.; LIMA, U. A.; CUNHA, R. J. P.; CEREDA, M. P. Conservação e armazenamento do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Deg). III- variações no teor de ácido ascórbico. **Turrialba**, San Jose, v. 34, n.4, p.517-523, 1984.

CHAN Jr. H. T.; CHANG, T. S. K.; CHENCHIN, E. Nonvolatile acids of passion fruit juice. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, Washington, v.20, n.1, p.110-112, 1972.

CIABOTTI, E. D.; BRAGA, M.; E. D.; MATA, M. E. R. M. C. Alterações das características físico-químicas da polpa de maracujá amarelo submetido a diferentes técnicas de congelamento inicial. **Revista brasileira de produtos agroindustriais**, v.2, n.1, p.51-60, 2000.

COLLARES, F. P. **Desprendimento de filmes de pastas alimentícias durante a secagem sobre superfícies de sólidos e sua relação com a Transição Vítre**a. 2001. 205p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

COLLARES, F.P.; KIECKBUSCH, T. G.; FINZER, J. R. D. Revisão: A Transição Vítre em Produtos Alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 117-130, 2002.

COSTA, J. M. C.; MEDEIROS, M. F. D.; MATA, A. L. M. L. da. Isotermas de adsorção de pós de beterraba (*Beta vulgaris* L.), abóbora (*Curcubita moschata*) e cenoura (*Ducus carota*) obtidos pelo processo de secagem em leito de jorro: estudo comparativo. **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, n.1, p.5-9, 2003.

CUNHA, R. L.; DE LA CRUZ, A. G.; MENEGALLI, F. C. Effects of operating Conditions on the Quality of Mango Pulp Dried in a Spout Fluidized Bed. **Drying Technology**, v. 24, p. 423-432, 2006.

DAIUTO, E. R.; CEREDA, M. P. **Amido como suporte na desidratação por atomização e em micro encapsulamento**. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Cord). Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, cap 168, p.449-473. 2003.

DEBNATH, S.; HEMAVATHY, J.; BHATET, K. K. Moisture sorption on onion powder. **Food Chemistry**, v. 78, p. 479-482, 2002.

DESOBRY, S. A.; NETTO, F. M.; LABUZA, T. P. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for b-carotene encapsulation and preservation. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 6, p. 1158-1162, 1997.

DECAGON DEVICES INC. **Aqualab Model CX2. Water Activity Meter. Operator's Manual Version 3.0.** Washington, 2001. Catálogo.

DOWNTON, G. E., FLORES-LUNA, J. L., KING, C. J. Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 21, n. 4, p. 447-451, 1982.

DURIGAN, J. F. **Colheita e conservação pós-colheita.** In: Simpósio brasileiro sobre a cultura do maracujazeiro, 5., Jaboticabal, 1998. Anais. Jaboticabal: FUNEP, 1998, p. 257-278.

FASINA, O.; SOKHANSANJ, S.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v. 15, p. 1553-1570, 1997.

FENNEMA, O. R. **Introducción a La Ciencia de Los Alimentos.** Editora reverté: Espanha, 1985, 445 p.

FERREIRA, F. C.; SILVEIRA JUNIOR, V. Secagem a Vácuo a Diferentes Pressões: Avaliações Físicas e Sensoriais de Manjerição. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 1, p. 34-44, 1999.

FERRO-FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H. A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 1590-1594, 1982.

FINZER, J.R.D.; KIECKBUSCH, T.G. Secagem em sistemas com vibração. In: FREIRE, J. T., SARTORI, D.J.M. **Tópicos especiais em secagem**, São Carlos, SP: UFSCar, 1992. v.1, p.87-127.

FREIRE, J. T. Secagem de pastas em leito de jorro. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos especiais em secagem**. 1 ed. São Carlos: UFSCAR, 1992. 330p. p. 41-85.

FUCHS, M., TURCHIULI, C.; BOHIN, M.; CUVELIER, M. E.; ORDONNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M. N. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 27-35, 2006.

GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 4, p. 680-684, 2000.

GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A. ; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 246-252, 2007.

GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J.; MENEGALLI, F. C. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. **Drying Technology**, v. 17, n. 4-5, p. 961-974, 1999.

GAWRZYNSKI, Z.; GLASER, R. Drying in a pulsed-fluid bed with relocated gas stream **Drying Technology**, v.14, n. 5, p.1121-1172, 1996.

GAWRZYNSKI, Z.; GLASER, R.; ZGORZALEWICZ, J. Drying of granular material in pulsofluidized bed **Hungarian Journal of Industrial Chemistry** v.17, p.245-255, 1989.

GAWRZYNSKI, Z.; GLASER, R.; ZGORZALEWICZ, J.; PELECH, Z.; STANISLAWSKI, J.; ROGULA, G.; PIECZABA, B. **Operational testes of a pulsed fluid bed dryer/ cooler for granulated sugar**. Drying'96 – Proceedings of the 10th International Drying Symposium v. B, p. 771-777, 1996.

GOMES, P. M. A; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, AL. J. M.. Caracterização e isotermas de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.4, n.2, p.157-165, 2002.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 73–83, 2008.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder properties. **Drying Technology**, v. 26, p. 726-737, 2008.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Stability of lycopene during spray drying of tomato pulp. **LWT – Food Science Technologic**, v. 38, n. 5, p. 479-487, 2005.

GUPTA, A. S. (1975). **Spray drying of orange juice**. US patent No. 4112130.

HELDMAN, D. R.; HARTEL, R. W. **Principles of Food Processing**. Chapman & Hall Food Science Book. 1998, 288 p.

HELDMAN, D. R.; LUND, B. L. **Handbook of Food Engineering**, New York: Marcel Dekker, 1992, 756 p.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural engineering**, v.33, p.29-32, 1952.

HOFISKY, A. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de biologia e ciências da terra**, v. 7, n.1, 2007.

HUBINGER, M.; MENEGALLI, F. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 6, 1992.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Operaciones unitarias en la Ingeniería de Alimentos**. Pennsylvania: Technomic Publishing, Inc., 1999. 882 p.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE J. (1992). **Handbook of Food Isotherms**. New York: Academic Press.

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

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

JEZOWSKA, A. Kinetics of drying in cyclically shifted spouted bed. **Drying Technology**, v. 11, n. 2, p. 319-337, 1993.

JIN, G. D.; NIE, Y. S.; LIU, D. Y. Numerical simulation of pulsed liquid fluidized bed and its experimental validation. **Powder Technology**, v.119, p.153-163, 2001.

JORNAL DA UNICAMP
http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/ju347.html. Acesso em 28 de fevereiro de 2009.

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H. F. T.; SPIESS, W. E. L.; VOS, G. **Physical Properties of Food**. Applied Science publishers, London and New York, 1983.

KALLUF, V. H. 2006. **Desidratação da polpa de abóbora (*cucurbita moschata*) e seus teores em beta-caroteno**. 2008. p. 58. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Alimentos, – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

KAREL, M. Osmotic drying. In: FENNEMA, O. **Principles of food science**. New York: [s.n], 1975. part 2, p. 348-357

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft. Und. Technologie**, v. 37, p. 429-438, 2004.

KEER, W. L.; REID, D. S. The use of stepwise differential scanning calorimetry for thermal analysis of food. **Thermochimica Acta**, v. 246, p. 299-308, 1994.

KENNEDY, J.F., KNILL, C.J., TAYLOR, D. W. Maltodextrin. In: KEARSLEY, M.W., DZIEDZIC, S. Z. (ED.) **Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995, 275 p., p. 65-82.

KIRANOUDIS, C.T.; MAROULIS, Z.B.; TSAMI, E.; MARINOSKOURIS, D. Equilibrium moisture-content and heat of desorption of some vegetables. **Journal of Food Engineering**, v.20, n.1, p.55-74, 1993.

KIRANOUDIS, C. T.; TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some fruits. **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p. 1399-1418, 1997.

KÖKSAL, M.; VURAL, H. Bubble size control in a two-dimensional fluidized bed using a moving double plate distributor. **Powder Technology**, v. 95, p. 205-213. 1998.

KOMPANY, E.; ALLAF, K.; BOUVIER, J. M.; GUIGON, P.; MAUREAUX, A. Nouveau procédé de déshydratation des fruits et légumes à réhydratation instantanée. **Industries Alimentaires et Agricoles**, p. 1243-1248, 1990.

KROKIDA, M. K.; ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Modeling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 445-458, 1997.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. J. Enthalpy-Entropy Compensation. 2. Separation of the Chemical from the Statistical Effect. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 21, p. 23-41, 1976.

KUDRA, T. Sticky region in drying – definition and identification. **Drying Technology**, v. 21, n.8, p. 457-1469, 2002.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A.S. **Special Drying Techniques and Novel Dryers**. Handbook of industrial drying 2nd Edition, v.2, 1995. p.1087-1149.

LABMAQ DO BRASIL LTDA. (2003). **Manual de Operações do Spray Dryer MSD 5.0**. Depto. de Engenharia. Ribeirão Preto, 32p.

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 drying and storage. **In: International Drying Symposium IDS'2004**, 14th, 2004, São Paulo, Brazil. Proceedings. São Paulo: Ourograf Gráfica e Editora, 2004. v. A, p.48-68.

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L. Processamento de *achocolatado* de cupuaçu por *spray-dryer* **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 39, n. 1, 2003.

LEFFLER, J. E. The Enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **Journal Organic Chemistry**, v. 20, p. 1202-1231, 1995.

LEVINE, H.; SLADE, L. Principles of cryo-stabilization technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems: a review. **CryoLetters**, v.9, p.21-63, 1988.

LEWICKI, P. P. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, n. 21, p. 127-144, 1998.

LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. **International of Food Science and technology**, n. 32, p. 553-557, 1997.

LEWICKI, P. P.; WOLF, W. Rheological properties of raisins. Part II. Effect of water activity, **Journal of Food Engineering**. n. 26, p. 29-43.1995.

LI, Z.; KOBAYASHI, N.; DEGUCHI, S.; HASATANI, M. Investigation on the drying kinetics in a pulsed fluidized bed. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 37, n. 9, p. 1179-1182, 2004.

LIMA, M. F. M. **Desidratação de polpa de umbu em leito de jorro – Estudos fluidodinâmicos e térmicos**. 1992. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande.1992.

LIMA, M. F. M.; ROCHA, S. C. S.; ALSINA, O. L. S.; JERÔNIMO, C.E.M; DA MATA, A.L.M.L. **Influência da composição química dos materiais no desempenho do processo de secagem de polpas de frutas em leito de jorro**. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Vol. 1, p. 65-77, Águas de São Pedro, SP, BRASIL, 2000.

LIU, L.; GUO, Q. X. A general theoretical model of enthalpy-entropy compensation. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 19, n. 7, p. 670-674, 2001.

LOMAURO C. J; BASKI, A. S.; LABUZA, T.P.; Evaluation of food moisture isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. **Lebesm. Wiss. u. Technol**, v. 18, p. 111-117, 1985.

MA, C. Y.; HARWALKAR, V. R.; MAURICE, T. J. **Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research**. In: HARWALKAR, V.R. & MA, C.-Y. Thermal Analysis of Foods. 1 ed. New York: Elsevier Applied Science, 1990, p.1-15.

MACHADO, S. S.; CARDOSO, R. L.; MATSUURA, F. C. A. U.; FOLEGATTI, M. I. S. Caracterização física e físico-química de frutos de maracujá amarelo proveniente da região de Jaguaquara (2003). Disponível em <http://www.magistra.ufba.br/publica/V17N2A2005/06_v17n2a2005.pdf>. Acesso em: 24/05/2007.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K.A. Enthalpy-Entropy Compensation Models for Sorption and Browning of Garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, n. 2, 109-119, 1996.

MAIA, A. B. R.; GOLGHER, M. Parâmetros para Avaliação da Qualidade de Reconstituição do Leite em pó Desidratado em Secador de Aspersão ("*Spray-Dryer*"). **Boletim SBCTA**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 235-254, 1983.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006, p. 127. (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOSKOURIS, D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 7, n. 1, p. 63- 78, 1988.

MARTINELLI, L.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. T. Thermodynamic and quality properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and arabic gum. **Drying Technology**, v. 25, p. 2035-2045, 2007.

MARTINELLI, L. **Construção e desenvolvimento de um secador de leito pulso-fluidizado para secagem de pastas e polpas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto, SP, 2008.

MARTINEZ, O. L. A.; BRENNAM, J. G.; NIRAJAM, K. **Estudio del secado de alimentos em um secador de fuente com partículas inertes**. In: Congresso Ibero-americano de Alimentos, 1, 1995, Campinas. Anais... Campinas: UNICAMP, 1995. p.72-81.

MASTERS, K. **Spray Drying Handbook**. 3 Ed. New York, Longman Scientific & Technical, 1997

MASUZAWA, M.; STERLING, C. Gel–water relationships in hydrophilic polymers: thermodynamics of sorption of water vapour. **Journal of Polymer Science**, v. 12, p. 20-23, 1968.

MAUREL, E. C. Technologie des poudre. Granulation: tout un savior-faire. **Process**, nº 1095, p. 62-65, 1994.

MAZZA, G. Moisture sorption isotherms of potato slices. **Journal of Food Technology**, v. 17, p. 47-52, 1982.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa*, L.). **Canadian Institute Food Science Thecnology Journal**, v. 11, p. 189-193, 1978.

MC LAUGHLIN, L. J.; RHODES, M. J. Prediction of fluidized ber behaviour inthe presence of liquid bridges. **Powder Technology**, v. 114, p. 213-223, 2001.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157-165, 2003.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE T.R.A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505–510, 2005.

MCMINN, W. A. M.; MCKEE, D. J.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption behavior of oatmeal biscuit and oat flakes. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 481-493, 2007.

MEDEIROS, M. F. D. **Influência da composição química dos materiais no desempenho do processo de secagem de polpas de frutas em leito de jorro**. p. 233. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MEDEIROS, M. F. D.; ALSINA, O. L. S.; ROCHA, S. C.; JERÔNIMO, C. E. M.; DA MATA, A. L. M. L.; MEDEIROS, U. L. K.; FURTUNATO, A. A. Escoabilidade de leitos de partículas inertes com polpa de frutas tropicais. Efeitos na secagem em leito de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.3, p.475-480, 2001.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; VÁZQUEZ, M. J.; CAMEÁM, P. Sorption isotherms of turnip top leaves and stems in the temperature range from 298 to 328K. **Journal de Food Engineering**, v. 71, n. 2, p. 193-199, 2005.

MUJUMDAR, A. S. **Spouted bed technology** - A brief review. São Carlos, Anais do X Encontro sobre Escoamento de Meios Porosos. v. 2, 1982.

MURRAY, D. G.; LUFT, L. R. Low DE corn starch hidrolisates. **Food Technology**, v. 27, n. 3, p. 32-40, 1973.

NARAIN, N.; BORA, B. S. Post harvest changes in some volatile flavour constituents of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.60, n.4, p.529-530, 1992.

NIJDAM, J.J.; LANGRISH, T.A.G.; The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 919-952, 2006.

NITZ, M. Fluidodinâmica, secagem e recobrimento em leito pulso-fluidizado. 2006. 212f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

OKOS, M. R.; NARSIMHAN, G.; SINGH, R. K.; WEITNAUER, A. C. **Handbook of food engineering**, New York: Marcel Dekker, 1992. 756 p.

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

ORDOÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos**: Componentes dos alimentos e processos. 1 ed. Vol 1. São Paulo: Artmed editora, 2005, 294 p.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III. The isotherm. **Journal of Chemical Industry**, 65, 419-421, 1946.

PAN, Y. K.; LI, J. G.; ZHAO, J.; YE, W. H.; MUJUMDAR, A. S.; KUDRA, T. Performance characteristics of vibrated fluid bed of inert particles for drying of liquid feeds. **Drying Technology**, v.19, n. 8, p.2003-2018, 2001.

PAPADAKIS, S. E.; BABU, R. E. The sticky issues of drying. **Drying Tecnology**, v. 10, p. 817-837, 1992.

PAPADAKIS, S. E.; GARDELI C.; TZIA, C. Spray drying of raisin juice concentrate. **Drying Technology**, v. 24, n. 2, 2006.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, v. 16, p. 21-37, 1993.

PELEG, M.; BAGKLY, E. B. **Physical properties of food**. p. 532, 1983.

PEÑA, L. M. R. **Estudo da instantaneização de misturas contendo cacau em pó por aglomeração com jato de vapor**, Campinas, 2003, 259p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2003.

PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C. I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M.E.; VERNON-CARTER, E.J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 2006.

PHAM, Q. T. Behavior of a conical spouted bed dryer for animal blood. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 61, p. 426-434. 1983.

PINEDO, A. A. **Secagem a vácuo de cenoura (*Daucus carota*) e abóbora (*Cucurbita máxima*): Estudo das Características do Processo**. Campinas, São Paulo, 2003, 83. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2003.

PISECKY, J. Standards, specifications and test methods for dry milk products. In M. C. Diarmuid (Ed.), **Concentration and drying of foods**. New York: Elsevier Science Publishing Co, p. 203-220, 1985.

POTTER, N. N.; HOTCHKISS, J.H. **Food Science**. 3 ed. New York; Chapman and Hall, 1995, 608p.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K. SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 386–392, 2007.

RAMOS, C. M. P.; LIMA, M. F. M.; MARIA, Z. L. **Polpa de frutas desidratadas em leito de jorro. Influência da composição química no desempenho do processo**.1997. 75p. Relatório Interno.UFRN. Natal.

RANGANA, S. **Central Foods Technological Research Institute Mysore**. Mc Graw Hill Publishing Company Limited – New Delhi, p. 2-3, 1977.

REIS, F. R.; MASSON, M. L.; WASZCZYNSKYJ, N. Efeitos da secagem convectiva e a vácuo sobre parâmetros de qualidade de fatias de berinjela. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.8, n.2, p.163-169, 2006.

RIBEIRO, M. S **Estudo fluidodinâmico de um leito fluidizado pulsado rotativo com partículas secas e úmidas**. 2005, 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RIGHETTO, A. M.; NETTO, F. M. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass, transition and stability of juice from immature acerola. **International Journal of Food Properties**, v. 8, p. 337-346, 2005.

RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration, In: M.A. Rao and S.S.H. Rizvi (Ed.). **Engineering Properties of Foods**, New York: Academic Press, 1995.

RODRIGUES-HERNANDEZ, G. R.; GONZALEZ-GARCIA, R.; GRAJALES-LAGUNES, A.; RUIZ-CABRERA, M. A.; ABUD-ARCHILA, M. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia strptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying technology**, v. 23, p. 955-973, 2005.

ROOS, Y. H. Glass transition- related physicochemical changes in food. **Food Tecnology**, v. 49, n. 10, p. 97-102, 1995.

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

ROOS, Y.; KAREL, M. Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. **International Journal of Food Science and Technology**. v.26, n.6, p.553-566. 1991a.

ROOS, Y H.; KAREL, M. Phase transition of amorphous sucrose and sucrose solution. **Journal of Food Science**, v. 56,p. 38-49, 1991b.

ROOS, Y H.; KAREL, M. Phase transition of amorphous sucrose and sucrose solution. **Journal of Food Science**, v. 56,p. 38-49, 1991c.

ROOS, Y H.; KAREL, M. Phase transition of amorphous sucrose and sucrose solution. **Journal of Food Science**, v. 56, p. 38-49, 1991d.

ROSEMBERG, M; KOPELMAN, I. J; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 1288-1294, 1990.

ROUSTAPOUR, O. R.; HOSSEINALIPOUR, M.; GHOBADIAN, B. An experimental investigation of lime juice drying in a pilot plant spray dryer. **Drying technology**, v. 24, n. 1-3, p. 181-188, 2006.

SALTAMARCH, M.; LABUZA, T. M. Influence of relative humidity on the physichemical state of lactose in spray-dried sweet whey powder. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 113-115, 1980.

SALUNKHE, D. K.; DESAI, B. B. Postharvest technology of fruits. v. 2. Boca Raton. CRC Press, 1984. 147p.

SARAVACOS, G. D. Effect of the drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato. **Journal of food science**, v. 32, n.10, p. 81-84, 1967.

SCHALLER-POVOLNY, L. A.; SMITH, D. E.; LABUZA, T. P. Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 3, n. 2, p. 173-192, 2000.

SCHUBERT, H. Food particle technology. Part I: properties of particles and particles food systems. **Journal of food engineering**, v. 6, n. 1, p. 1-30, 1993.

SCHUBERT, H. Principles of Agglomeration. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 51, n. 4, p. 266-277, 1979.

SCHWARZ, H. W.; PENN, F. E. Production of orange juice concentrate and powder. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 938-944, 1948.

SEVILLE, J. P. K.; WILLET, C. D.; KNIGHT, P. C. Interparticle Force in Fluidization: a Review, **Powder Technology**, v. 13, p. 261-268, 2000.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 33, n. 6, p.501-547, 1993.

SCHALLER-POVOLNY, L. A.; SMITH, D. E.; LABUZA, T. P. Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin. **International Journal of Food Properties**, v. 3, n. 2, p. 173-192, 2000.

SHEWFELT, R. L.; THAI, C. N.; DAVIS, J. W. Prediction of changes in color of tomatoes ripening at different constant temperatures. **Journal of Food Science**, v.53, n.5, p.1433-1437, 1988.

SHRESTHA, A. K.; UA-ARAK, T.; ADHIKARI, B. P.; HOWES, T.; BHANDARI, B. R. Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). **International Journal of Food Properties**, v. 10, p. 661-673, 2007.

SILVA, A. C.; SÃO JOSÉ, A. R. Classificação botânica do maracujazeiro. In: São José, A R. (Ed) **Maracujá: Produção e mercado**. Vitória da Conquista: DFZ/UESB, 1994. cap.1, p.1-5.

SILVA, A. P.; DURIGAN, J. F. **A cultura do maracujazeiro**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.21, n.206, p.67-71, 2000.

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**, v. 77, n. 3, p. 426-432, 2006.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; CASTELL-PALOU, A.; ROSSELLO, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p.1293-1301, 2007.

SLABIN, S. S.; SHRESTHA, A. K.; BHANDARI, B. R. A new method of producing date powder granules: Physicochemical characteristics of powder. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 416- 421, 2008.

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

SLADE, L., LEVINE, H., LEVOLELLA, J., WANG, M. The glassy state phenomenon in applications for the food industry: application of the food polymer science approach to structure-function relationships of sucrose in cookie and cracker systems. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 63, p. 133-176, 1993.

SLOAN, A. E.; LABUZA, T. P. **Humectant water sorption isotherms**. Food Product Development, Chicago, v. 9, n. 10, p. 68-72, 1975.

SOBRAL, P. J. A.; LEBERT, A.; BIMBENET, J. J. Isothermes de désorption de la pomme de terre entre 40 et 70°C. **Science des Aliments**, v. 19, n. 6, p. 711-720, 1999.

SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N.; HABITANTE, A. M. Q. B.; SERENO, A. Phase diagram for freeze-dried persimmon. **Thermochimica Acta**, v. 376, p.83-89, 2001.

STATSOFT INC. **Statistica for Windows** (Computer program manual - release 5.0), Tulsa, OK, USA, 1995.

STRAHM, B. Fundamentals of polymer science as an applied extrusion tool. **Cereal Food World**, v. 43, n. 8, p. 621-625, 1998.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS (TACO). NEPA-UNICAMP, versão II – 2ª edição, Campinas-SP, 2006, 113p.

TARUNA, I.; JINDAL V.K. Drying of soy pulp (okara) in a bed of inert particles. **Drying Technology**, v. 20, n. 4-5, 2002. p. 1035-1051.

TELIS-ROMERO, J. T.; BERISTAIN, C. I. ; GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N. Effect of apparent viscosity on the pressure drop during fluidized bed drying of soursop pulp. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 684-694, 2007.

TELIS-ROMERO, J. T.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA, V. ; PEDRO, M. A. M. ; GABAS, A. L. . Enthalpy-Entropy Compensation Based on Isotherms of Mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

TELIS, V. R. N; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343, n. 1, p. 49-56, 2000.

TELIS, V. R. N.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Collapse and Color Changes in Grapefruit Juice Powder as Affected by Water Activity, Glass Transition, and Addition of Carbohydrate Polymers. **Food Biophysics**, v. 4, p. 83-93, 2009.

TELIS, V.R.N; SOBRAL, P.J.A. Glass transition and state diagram for freeze-dried pineapple. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 34, n. 4, p.199-205, 2001.

TODA FRUTA Disponível em: <http://www.todafruta.com.br/>. Acesso em: 20/04/2006.

TOLABA, M. P.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. Heats and entropies of sorption of cereal grains: A comparison between integral and differential quantities. **Drying Technology**, v. 15, p. 137–150, 1997.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae Mart.*) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411-418, 2008.

TRAVAGLINI, D.A. **Curso de alimentos desidratados**. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, São Paulo– ITAL, 1981.

TRUONG, V. (1994) *Spray drying of tamarind concentrate and its quality evaluation*. Masters Thesis Bangkok, Thailand: Asian Institute of thecnology.

TRUONG, V.; BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Optimization of co-current spray drying process of sugar-rich foods. Part I—Moisture and glass transition temperature profile during drying. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 55–65, 2005.

TSAMI, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.327-335, 1991.

TSAMI, E.; KROKIDA, M. K.; DROUZAS, A. E. Effect of drying method on the sorption characteristics of model fruit powder. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 381-392, 1999.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, p. 350-359, 1990.

VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds). **Properties of water in foods**. (pp. 119-135). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985.

VISSOTTO, F. Z.; MONTENEGRO, F. M. ; SANTOS, J. M.; OLIVEIRA, S. J. R. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2, n. 3, 2006.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.269-287, 1991.

WANG, X. S.; RHODES, M. J. Pulsed fluidization — a DEM study of a fascinating phenomenon. **Powder Technology**, v.159, pp.142-149, 2005b.

WANG, X. S.; RHODES, M. J. Using pulsed flow to overcome defluidization. **Chemical Engineering Science**, v.60, pp.5177-5181, 2005a.

WHISTLER R.L.; DANIEL, J.R. **Carbohydrates**. In: Fenema, O.R. Food Chemistry. 2 ed. New York: Dekker, 1985. p. 70-137.

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

WOLF. W.; SPIESS. W.; JUNG. G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. 1. ed. London: Elsevier Science Publishing Co. 1985. 239 p.

ANEXOS

ANEXO A - Influência dos diferentes métodos de secagem nas isotermas a 30, 40 e 50 °C.

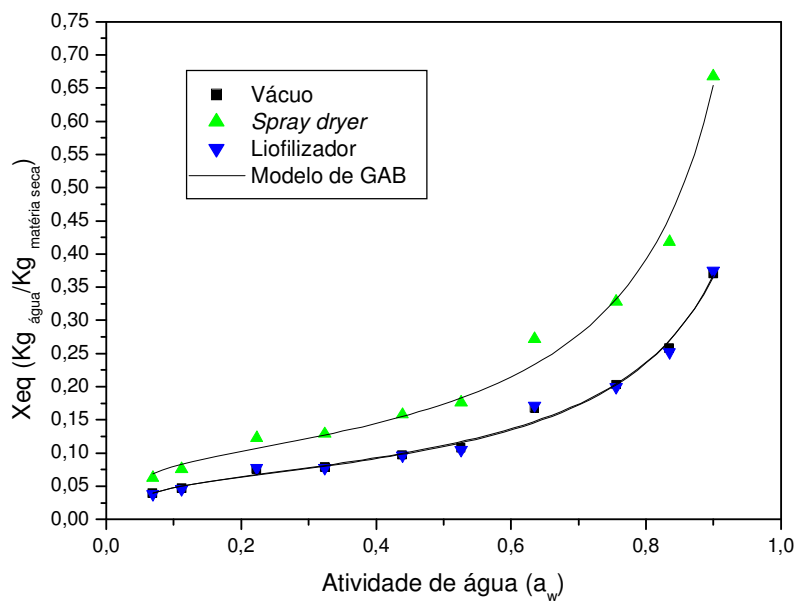


Figure A.1: Isotherms of sorption of PMD55 10 DE obtida por diferentes métodos de secagem. Isotherms determinadas a 30 °C.

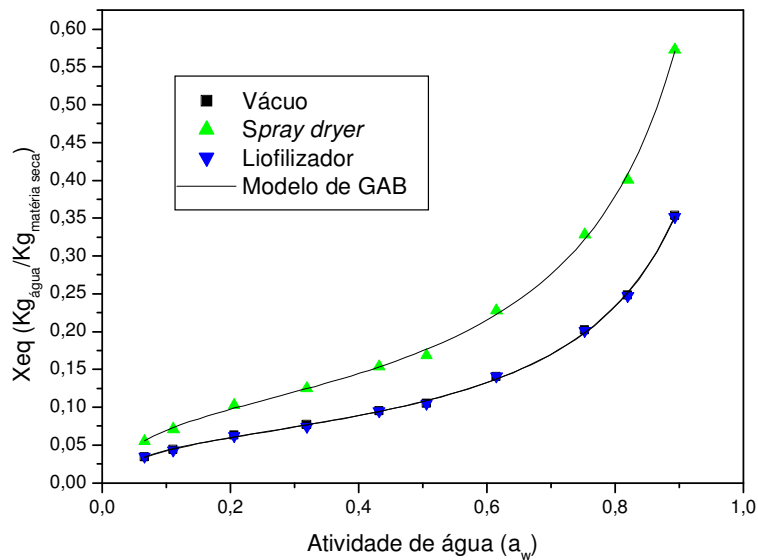


Figure A.2: Isotherms of sorption of PMD55 10 DE obtida por diferentes métodos de secagem. Isotherms determinadas a 40 °C.

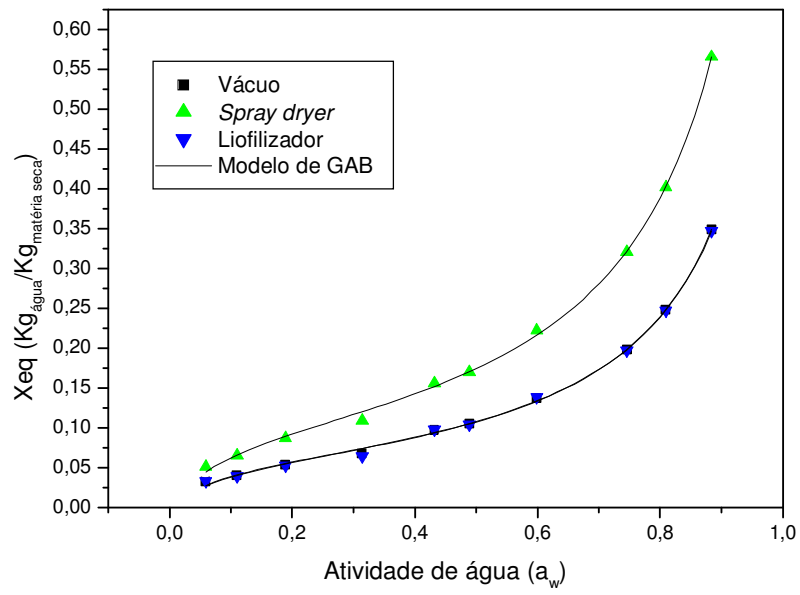


Figure A.3: Isothermas de sorção de PMD55 10 DE obtida por diferentes métodos de secagem. Isothermas determinadas a 50 °C.

ANEXO B – Termogramas resultantes da análise de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea.

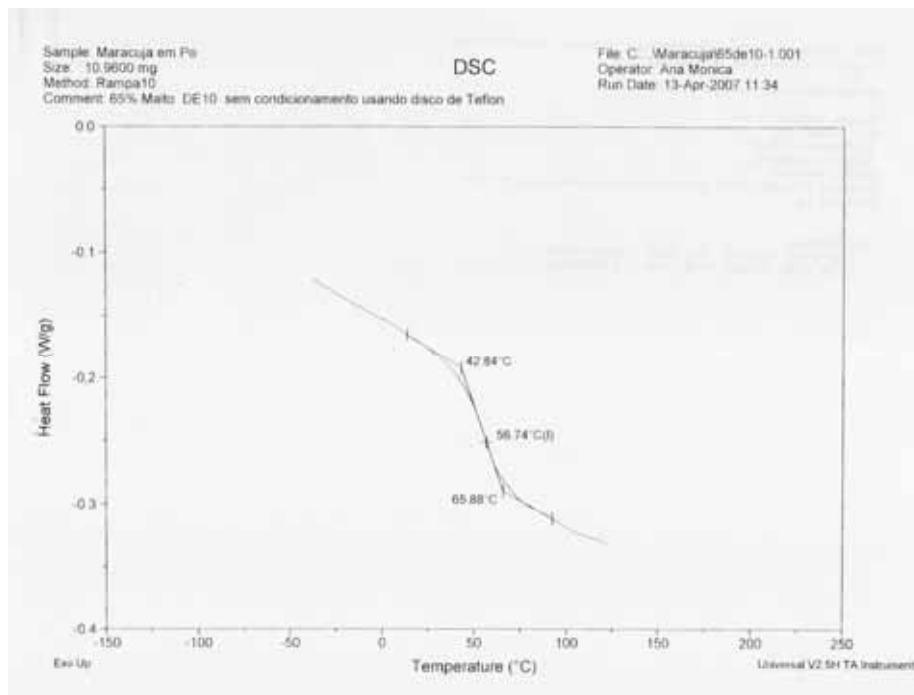


Figura B.1: Determinação da T_g , com o aumento na temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 10 produzido no *spray dryer*.

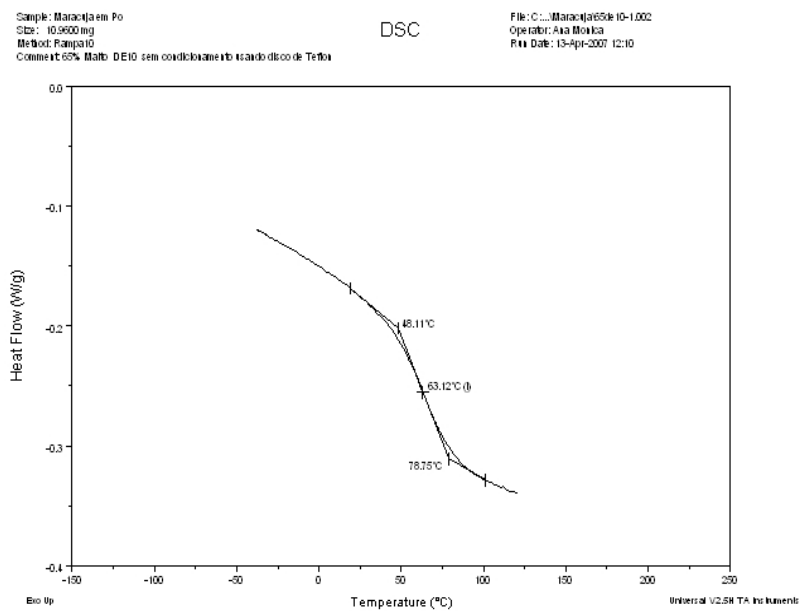


Figura B.2: Determinação da T_g , com o decréscimo da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 10 produzido no *spray dryer*.

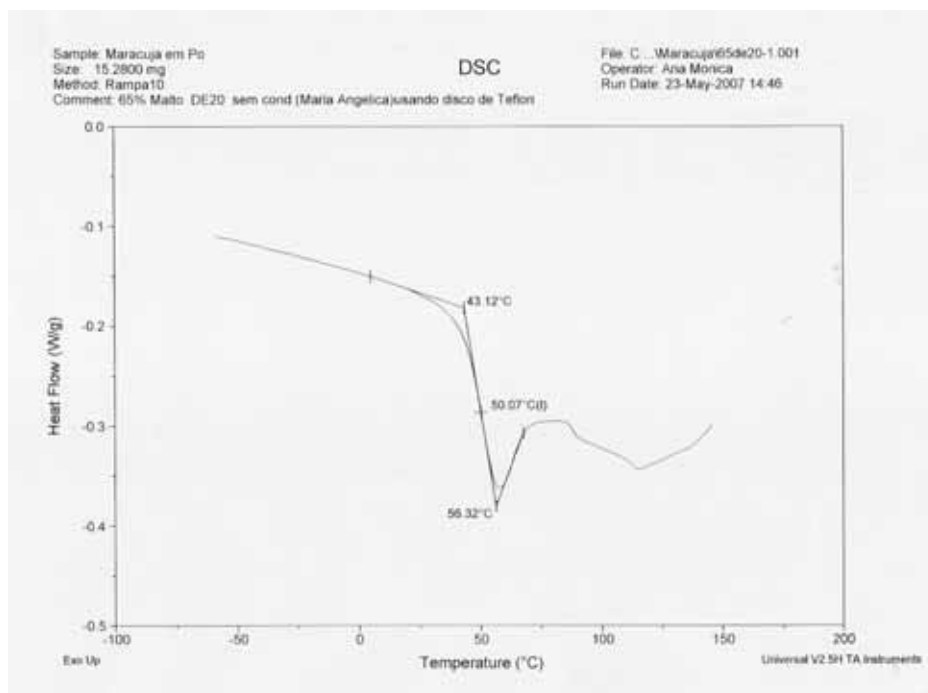


Figura B.3: Determinação da T_g , com o aumento na temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 20 produzido no *spray dryer*.

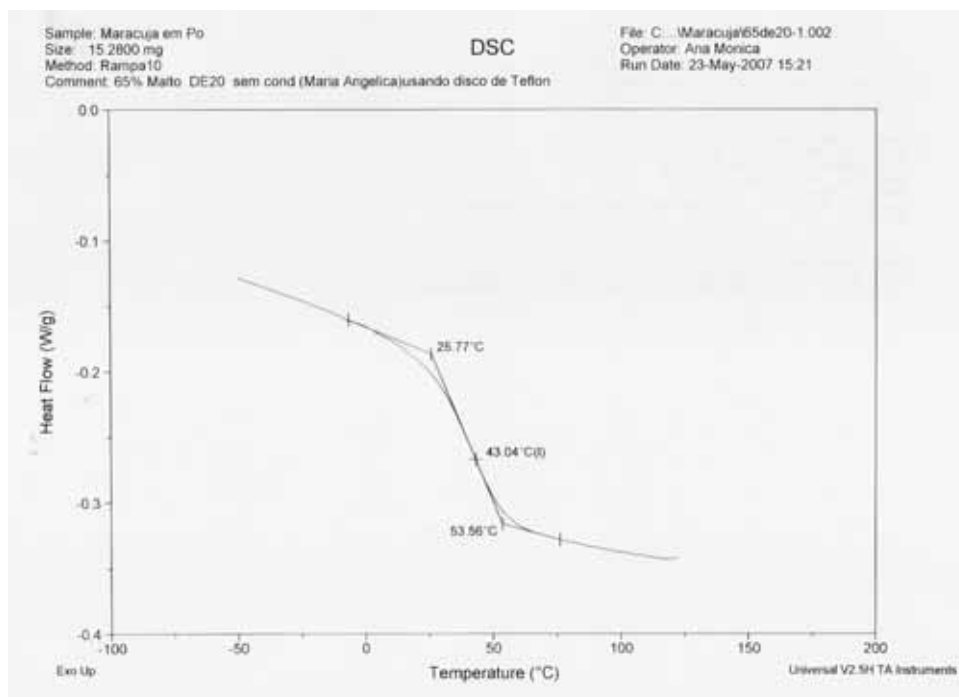


Figura B.4: Determinação da T_g , com o decréscimo da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 65% de maltodextrina DE 20 produzido no *spray dryer*.

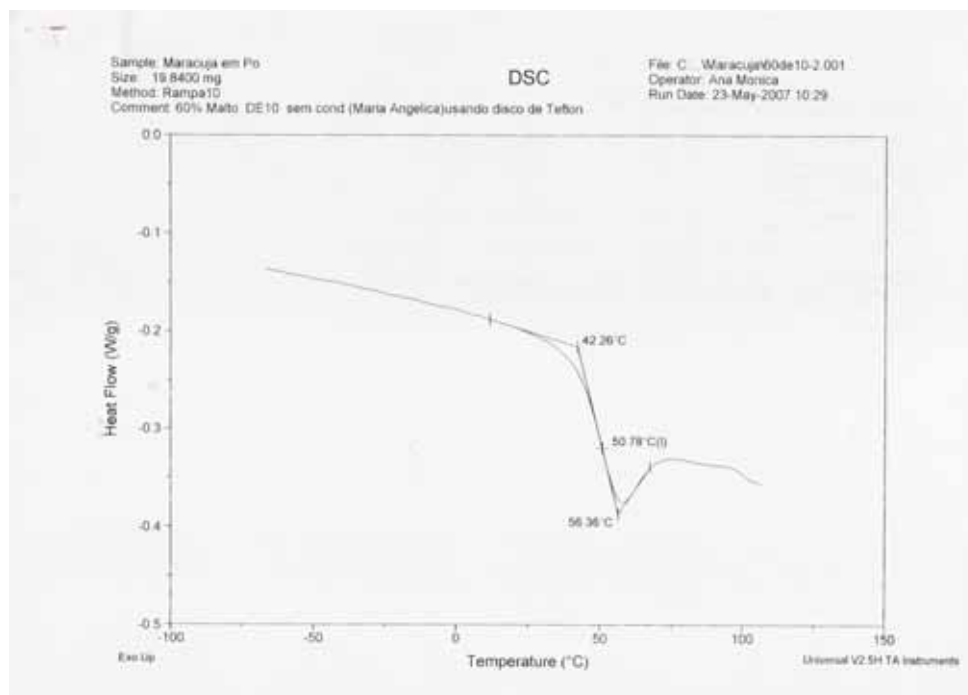


Figura B.5: Determinação da T_g , com o aumento da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 60% de maltodextrina DE 10 produzido no *spray dryer*.

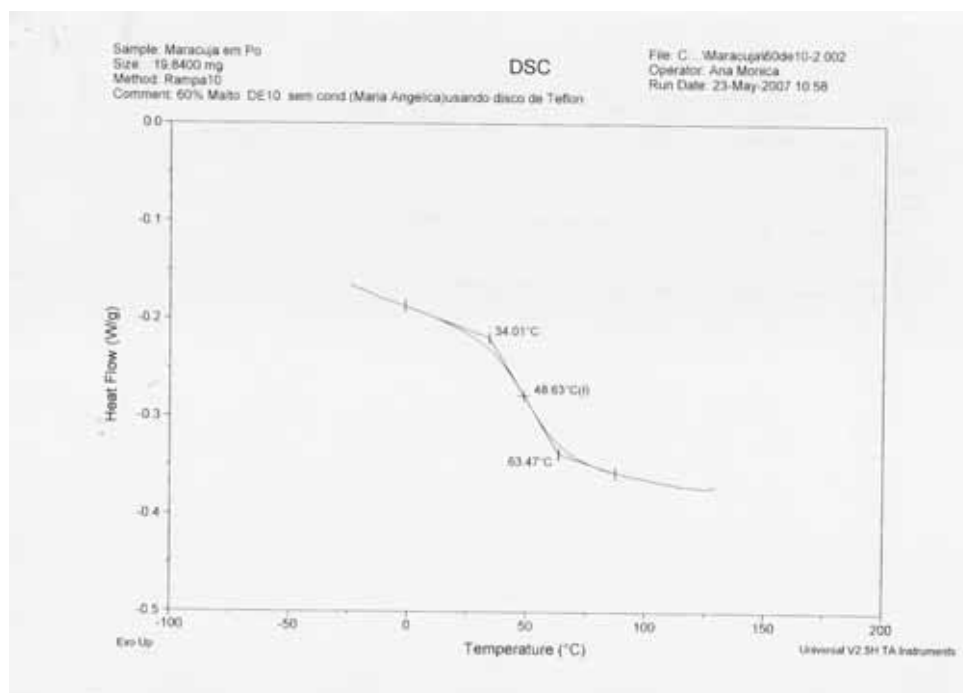


Figura B.6: Determinação da T_g , com o decréscimo da temperatura, do pó da polpa de maracujá com 60% de maltodextrina DE 10 produzido no *spray dryer*.

ANEXO C – Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 50, 60 e 70% de maldextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado

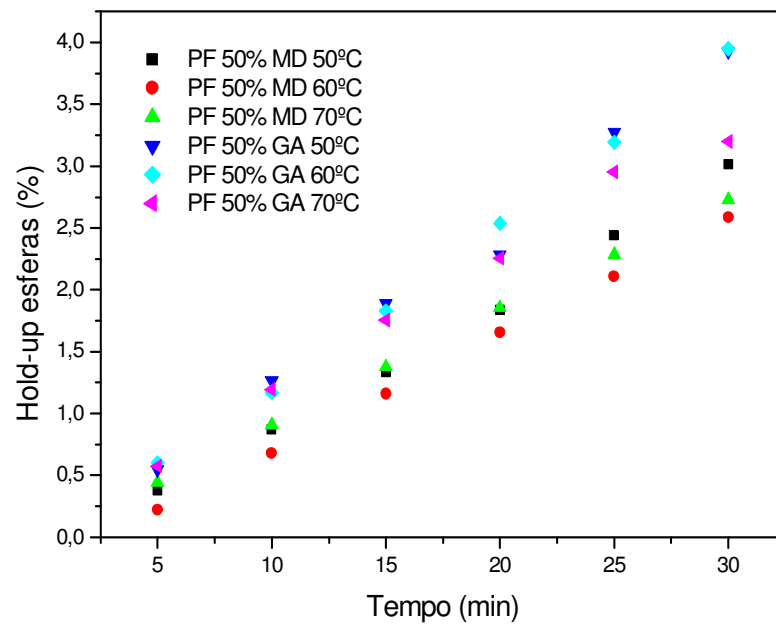


Figura C.1: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 50% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado.

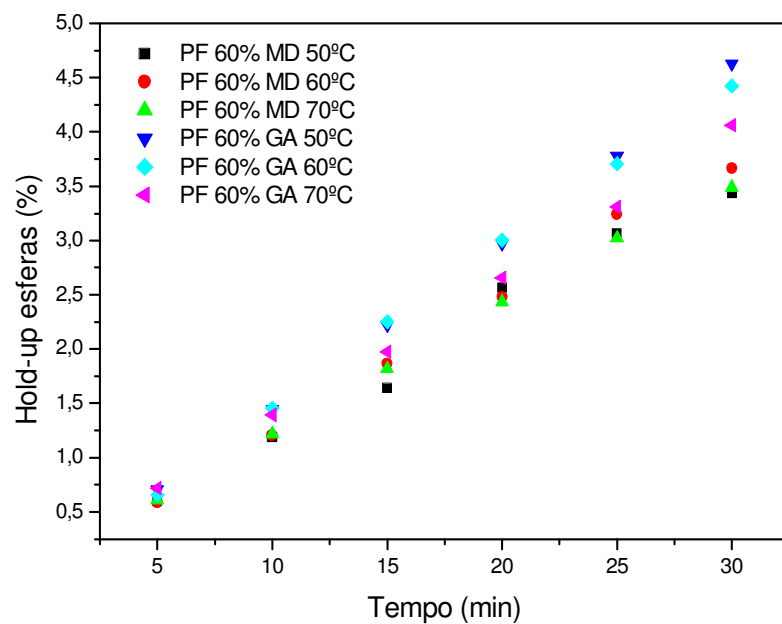


Figura C.2: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 60% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado.

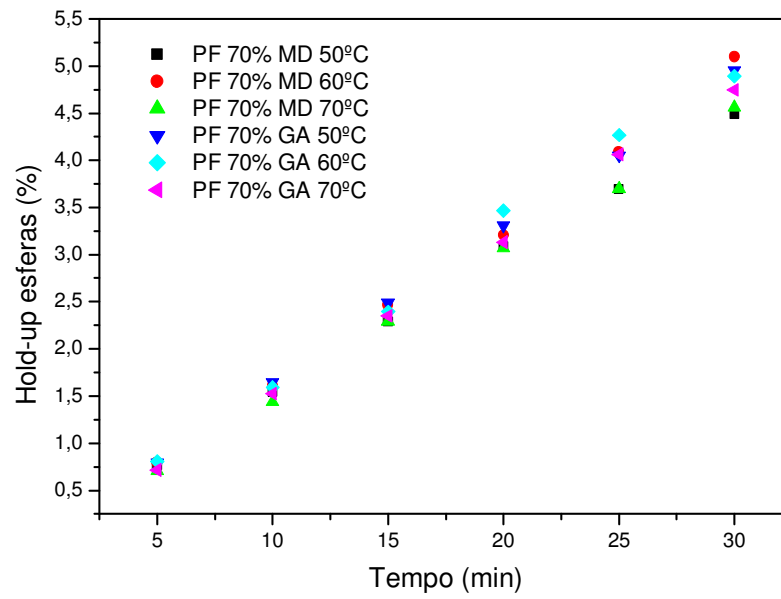


Figura C.3: Influência da temperatura no hold-up das esferas para a polpa de maracujá com 70% de maltodextrina e goma arábica em pó produzida no secador pulso-fluidizado.