



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

LAÍS RAVAZZI AMADO

Estudo do efeito de cobertura comestível e secagem intermitente sobre a
qualidade de manga desidratada

São José do Rio Preto - SP
2017

Laís Ravazzi Amado

Estudo do efeito de cobertura comestível e secagem intermitente sobre a
qualidade de manga desidratada

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro

Coorientadora:

Prof^a. Dr^a. Keila de Souza Silva

São José do Rio Preto - SP

2017

Amado, Laís Ravazzi.

Estudo do efeito de cobertura comestível e secagem intermitente sobre a qualidade de manga desidratada / Laís Ravazzi Amado. -- São José do Rio Preto, 2017

173 f. : il., tabs.

Orientador: Maria Aparecida Mauro

Coorientador: Keila de Souza Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos – Conservação. 3. Manga (Fruta) – Secagem. 4. Difusão. 5. Compostos bioativos. 6. Revestimentos para comestíveis. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 664.028

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Laís Ravazzi Amado

Estudo do efeito de cobertura comestível e secagem intermitente sobre a
qualidade de manga desidratada

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Carolina Castilho Garcia
UTFPR – Medianeira

Prof.^a Dr.^a Vânia Regina Nicoletti Telis
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto - SP
Maio de 2017

*À Deus, minha fortaleza.
À minha família, por sempre estarem ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pelas oportunidades e por me cercar de pessoas especiais, que me apoiam e acreditam em mim.

À minha família, meu alicerce, as pessoas que mais amo e admiro. Agradeço principalmente aos meus avós, meus pais e meus irmãos, pelo amor, pelas constantes orações e por todo incentivo e esforço para proporcionarem minha felicidade e crescimento profissional.

À minha orientadora Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro, pelos ensinamentos, conselhos, confiança, paciência, e por todo empenho e preocupação. Agradeço de coração.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Keila de Souza Silva, pelos ensinamentos desde a iniciação científica, sugestões, apoio, pela disponibilidade e tempo dedicado ao meu trabalho.

As minhas amigas do laboratório; Ana Filippin, Ana Maria, Kati, Lê e Lili. Agradeço imensamente a ajuda, paciência, conversas, risadas, apoio, carinho, com certeza tudo se tornou mais fácil com a presença de vocês, são muito valiosas para mim. Agradeço a Ana Maria, Kati e a Lili pelos ensinamentos e ajuda desde a iniciação científica, e a Ana Filippin por toda ajuda com os secadores e balanços de energia, e por ter sempre aquela palavra amiga para me animar e fortalecer.

As minhas amigas da graduação, Juliana, Tássila, Camila, Bruna Paulo, Bruna Tibúrcio, Jack e Keillin e aos amigos Vinícius e Pedro; as amigas de infância e escola, Gabriela, Bia, Daisy, Marina, Cibele, Raiane e Izabela; e a Carol e a Helo, que dividiram apartamento comigo durante o mestrado. Agradeço à todas pelas conversas, risadas, passeios, e pelos conselhos e palavras de apoio.

Ao Yuri por toda ajuda, companheirismo, carinho e pelos importantes conselhos.

Agradeço à todos os professores e técnicos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP, pelos valiosos ensinamentos transmitidos desde a graduação. Agradeço em especial aos professores Dr. José Francisco Lopes Filho e Dr. Róger Darros Barbosa, pelas correções da qualificação, e a professora Dra. Vânia Nicoletti Telis pelas correções da dissertação.

Agradeço à professora Dra. Carolina Castilho Garcia por ter aceito ser banca da minha defesa e pelas correções do trabalho.

À professora Dra. Márcia Perez dos Santos Cabrera, por ter disponibilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS (Processo FAPESP 2012/24259-0) para realização da análise do potencial zeta.

Ao professor Dr. Maurício Boscolo por ter disponibilizado o equipamento para análise de FTIR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier).

À Professora Dra. Célia Maria Landi Franco e a Mariana Costa pela disponibilidade e ajuda na utilização do Difractômetro de Raios X.

À professora Dra. Ana Carolina Conti e Silva e à técnica Alana, pela disponibilidade e ajuda no texturômetro.

Agradeço ao LMA-IQ da Unesp de Araraquara pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura, e ao técnico Diego Tita.

À Danisco pela doação de pectina de alta metoxilação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de estudos (Processo 2015/18638-7) e pelo auxílio financeiro (2014/11514-8).

Enfim, deixo aqui minha enorme gratidão à todos que de alguma maneira colaboraram para realização desse trabalho.

*“Para cada tempestade, um arco íris.
Para cada lágrima, um sorriso.
Para cada cuidado, uma promessa.
Para cada problema, que a vida lhe traga alguém fiel com quem dividi-lo.
Para cada olhar, uma doce canção.
E para cada oração, uma grande resposta.”*

Pe. Fábio de Melo.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal investigar métodos de desidratação de manga em pedaços a partir da combinação de revestimentos comestíveis e secagem intermitente, com o intuito de reduzir o tempo e o consumo energético da operação e melhorar a qualidade do produto desidratado em relação à secagem convencional. Primeiramente buscou-se estudar a intermitência térmica aplicada ao processo de secagem convectiva de fatias de manga (*Mangifera indica* L.), fruta tropical de elevado conteúdo nutricional e que apresenta ampla aceitação no mercado. A intermitência térmica consistiu em utilizar uma temperatura maior no início da secagem, enquanto a superfície da fruta encontra-se predominantemente saturada, o que fez sua temperatura permanecer baixa devido à intensa evaporação da água. As configurações foram combinações de 95 °C (40 min) e 80 °C (40 min) no primeiro estágio com 70 °C e 60 °C no segundo estágio. O tempo do primeiro estágio foi estabelecido de tal forma que as mangas não ultrapassaram 60 °C durante o período. As secagens controle foram contínuas, a 70 °C e 60 °C. Avaliou-se a influência dessas configurações sobre cinética de secagem, taxas de secagem, consumo energético (calculado através de balanço de entalpia), retenção de cor e de carotenoides. A intermitência aumentou as taxas de secagem, reduzindo o tempo e o consumo energético do processo total. As secagens intermitentes com temperatura de 95 °C no primeiro estágio apresentaram os menores consumos energéticos e valores similares para as temperaturas de 60 °C e de 70 °C aplicadas ao segundo estágio. Os parâmetros de cor não sofreram alterações significativas com as diferentes condições de operação, e o conteúdo de carotenoides foi influenciado positivamente pela intermitência, sendo que a combinação 95 °C/60 °C foi a que melhor protegeu esse nutriente. Posteriormente, foram desenvolvidos filmes comestíveis, que vêm se mostrando promissores em muitas aplicações, visando a melhoria de qualidade de alimentos, tanto pelo efeito protetor quanto pela capacidade de carregar e liberar substâncias de interesse. Formulações de filme à base de proteína isolada de soja (SPI) e pectina de alta metoxilação (PEC) foram selecionadas com base no potencial *zeta* da solução filmogênica, que indica condições de provável coacervação. Em seguida dois filmes formados apenas por SPI, obtidos no pH 11 e 3, e quatro filmes compostos de SPI e PEC, no pH 3, foram caracterizados por suas propriedades estruturais (FTIR e Raio X) e suas propriedades óticas, mecânicas, solubilidade, morfologia e permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. Verificou-se que o pH e a concentração de PEC adicionada à solução de SPI influenciaram significativamente a transparência e permeabilidade ao oxigênio dos filmes. O aumento do conteúdo de PEC adicionada não

alterou significativamente a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água, porém, elevou a transparência e reduziu a permeabilidade ao oxigênio, inclusive em relação aos filmes formados apenas por SPI. Os filmes comestíveis, os quais têm aplicações diversas foram avaliados, no presente estudo, como coberturas comestíveis. Pedacos de manga foram revestidos com a formulação de menor permeabilidade ao oxigênio, 5% SPI + 2% PEC, e em seguida foram secos até a fruta atingir $9\% \pm 1\%$ de umidade, através de secagem intermitente em dois estágios (95°C por 40 minutos e segundo estágio à 60°C) e secagem contínua (60°C), condições pré-selecionadas com base na primeira parte da pesquisa. Foi avaliada a influência dessa cobertura comestível e da intermitência térmica sobre a eficiência da secagem e sobre qualidades físicas (cor) e nutricionais (carotenoides e vitamina C) da fruta. Verificou-se que a intermitência térmica aumentou as taxas de secagem das mangas, reduzindo o tempo de operação, além de provocar redução do consumo de energia para o aquecimento do ar e de manter ou até melhorar a qualidade da fruta desidratada em relação às secagens contínuas. Em relação à influência da cobertura, esta não aumentou a resistência à desidratação, e ainda reduziu a degradação de compostos bioativos da manga. Portanto, foi possível comprovar que a aplicação da intermitência térmica e de coberturas comestíveis pode ser bastante eficiente na secagem de mangas.

Palavras-chave: *Mangifera indica* L.. Secagem convectiva intermitente. Difusão. Filme comestível. Cobertura comestível.

ABSTRACT

The main objective of this work was to investigate the methods of drying mango into pieces from the combination of edible coatings and intermittent drying, in order to reduce the time and energy consumption of the operation and to improve the quality of the dried product in relation to the conventional drying. Firstly, we aimed to study the thermal intermittence applied to the convective drying process of mango slices (*Mangifera indica* L.), a tropical fruit with a high nutritional content and that has wide acceptance in the market. The thermal intermittent consisted of using a higher temperature at the beginning of the drying, while the surface of the fruit is predominantly saturated, which made its temperature remain low due to the intense evaporation of the water. The configurations were combinations of 95 °C (40 min) and 80 °C (40 min) in the first stage with 70 °C and 60 °C in the second stage. The time of the first stage was set in such a way that the sleeves did not exceed 60 °C during the period. Control dryings were continuous at 70 °C and 60 °C. The influence of these configurations on drying kinetics, drying rates, energy consumption (calculated by enthalpy balance), color retention and carotenoids were evaluated. The intermittency increased drying rates, reducing the time and energy consumption of the total process. Intermittent drying at 95 °C in the first stage showed the lowest energy consumption and similar values for the 60 °C and 70 °C temperatures applied to the second stage. The color parameters did not change significantly with the different operating conditions, and the carotenoid content was positively influenced by the intermittence, being that the 95 °C / 60 °C combination was the one that best protected this nutrient. Subsequently, edible films have been developed, which have shown to be promising in many applications aimed at improving food quality, both by the protective effect and by the ability to load and release substances of interest. Formulations of isolated soybean protein (SPI) and high methoxylation pectin (PEC) films were selected based on the zeta potential of the filmogenic solution, which indicates conditions of probable coacervation. In this work, two films formed by SPI, obtained at pH 11 and 3, and four films composed of SPI and PEC at pH 3 were characterized by their structural properties (FTIR and X-ray) and their optical, mechanical, solubility, morphology and permeability to water vapor and oxygen. It was found that the pH and the concentration of PEC added to the SPI solution significantly influenced the transparency and oxygen permeability of the films. The increase of the added PEC content did not significantly alter the solubility and the permeability to water vapor, however, it increased the transparency and reduced the permeability to oxygen, even in relation to the films formed only by SPI. Edible films, which have different applications, were

evaluated in the present study as edible coatings. Mango pieces were coated with the formulation of lower oxygen permeability, 5% SPI + 2% PEC, and then dried until the fruit reached $9\% \pm 1\%$ of moisture, through intermittent drying in two stages (95 ° C for 40 minutes and second stage at 60 ° C) and continuous drying (60 ° C), preselected conditions based on the first part of the research. The influence of this edible coating and the thermal intermittence on the drying efficiency and on the physical (color) and nutritional (carotenoid and vitamin C) qualities of the fruit were evaluated. It was found that the thermal intermittence increased the drying rates, reducing the drying time of the sleeves, as well as reducing energy consumption for air heating and maintain or even improve the quality of the dried fruit in relation to the continuous drying. Regarding the influence of the coating, this did not increase the resistance to drying, and still reduced the degradation of bioactive compounds of the mango. Therefore, it was possible to prove that the application of thermal intermittence and edible coatings can be quite efficient.

Keywords: *Mangifera indica* L.. Intermittent convective drying. Diffusion. Edible film. Edible coating.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica Geral.....	31
Figura 1: Curva de secagem típica em condições constantes de secagem (TREYBAL, 1980).....	35
CAPÍTULO 2: Estudo da secagem intermitente de manga Palmer: Efeito sobre consumo de energia e qualidade da fruta desidratada.....	51
Figura 1: Mangas utilizadas nos experimentos.....	55
Figura 2: Foto real dos dois secadores utilizados nos experimentos de secagem.....	56
Figura 3: Disposição das amostras de manga no secador para análise da temperatura de superfície no início da secagem.....	56
Figura 4: Obtenção das fatias de manga (0,54 cm de espessura e 3,49 cm de diâmetro).....	57
Figura 5: Disposição das amostras em bandejas de alumínio (à esquerda no momento da pesagem e à direita dentro do secador).....	59
Figura 6: Diagrama esquemático do secador. (a) inversor de frequência; (b) disjuntor geral e acionadores das resistências; (c) controlador de temperatura; (p) PT 100; (H) higrômetro; (L) sensor de temperatura acoplado ao controlador (FILIPPIN, 2015).....	67
Figura 7: Aumento da temperatura média em função do tempo, da superfície de fatias de manga, expostas a temperatura de ar da secagem de 80 °C e 95 °C, a 1 m·s ⁻¹	70
Figura 8: Comparação entre conteúdo de água (base seca) experimental (Exp.) e calculado (Calc.) de acordo com a Lei de Fick para as seguintes secagens: (a) contínua 60 °C, (b) contínua 70 °C, (c) intermitente 80 °C / 60 °C, (d) intermitente 80 °C / 70 °C, (e) intermitente 95 °C / 60 °C e (f) intermitente 95 °C / 70 °C; a linha pontilhada separa os estágios da secagem.....	78
Figura 9: Taxa de secagem das secagens contínuas e intermitentes (a) comparação da contínua 60 °C com as intermitentes com segundo estágio na mesma temperatura (b) comparação da contínua a 70 °C com as intermitentes com segundo estágio também na mesma temperatura.....	80
CAPÍTULO 3: Estudo de filmes comestíveis de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação obtidos por coacervação complexa.....	95
Figura 1: Suportes confeccionados para armazenamento dos filmes comestíveis.....	100
Figura 2: À esquerda, corpos de prova fixos nas cápsulas e dispostos nos dessecadores dentro de BOD a 25 °C, e à direita ventoinhas acopladas a dessecadores e cápsula de rosca com	

vedação de borracha.....	105
Figura 3: A esquerda (a) corpo de prova no início do teste, e a direita (b) após rompimento	107
Figura 4: (a) recipientes utilizados para análise; (b) amostras acondicionadas em cápsulas plásticas no interior dos recipientes (c) pesagem de amostra.....	108
Figura 5: Filme de SPI 5% + PEC 2%, com a superfície contínua, flexível e sem presença de rachaduras.....	111
Figura 6: Varredura do potencial zeta da proteína isolada de soja e da pectina de alta metoxilação utilizadas na elaboração dos filmes, como função do pH da solução.	113
Figura 7: Potencial zeta como função da adição de diferentes quantidades de pectina de alta metoxilação na solução SPI 5% e variação do pH.	114
Figura 8: Aspecto visual dos filmes de SPI sem pectina (pH 11 e 3) e dos filmes de SPI acrescidos de diferentes concentrações de pectina.	115
Figura 9: Espectro de raios X da pectina de alta metoxilação e da proteína isolada de soja usadas na elaboração dos filmes compostos.....	116
Figura 10: Espectros de raio X dos filmes formados somente de SPI, no pH 11 e 3, e dos filmes compostos de SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina.....	117
Figura 11: Espectros de infravermelho para filme de SPI, pH 11 e 3, e para os filmes de SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina (0,5; 1; 1,5 e 2%).....	118
Figura 12: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5%), em pH 11 e 3, e SPI (5%) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2%), em pH 3. Vista superior. Aumento de 250 ×.....	121
Figura 13: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5%), em pH 11 e 3, e SPI (5%) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2%), em pH 3. Vista superior. Aumento de 1.000 ×.....	121
Figura 14: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5%), em pH 11 e 3, e SPI (5%) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2%), em pH 3. Vista superior. Aumento de 10.000 ×.....	122
Figura 15: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5%), em pH 11 e 3, e SPI (5%) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2%), em pH 3. Corte transversal. Aumento de 250 ×.....	122

Figura 16: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5 %), em pH 11 e 3, e SPI (5 %) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 %), em pH 3. Corte transversal. Aumento de 10.000 ×.....	123
Figura 17: Transmitância dos filmes 5% SPI, sem e com adição de pectina.....	126
Figura 18: Valores experimentais do conteúdo de umidade no equilíbrio (base seca), em função da atividade de água para as diferentes formulações.....	131
CAPÍTULO 4: Efeito da aplicação de cobertura comestível composta de proteína isolada de soja e pectina sobre a secagem e qualidade nutricional de mangas cultivar Palmer.....	140
Figura 1: À esquerda amostras antes da aplicação da cobertura e à direita após imersão na cobertura comestível.....	144
Figura 2: Comparação entre conteúdo de água (base seca) experimental (Exp) e calculado (Calc.) de acordo com a Lei de Fick para as seguintes secagens: (a) intermitente (95 °C (40 min)/60 °C) com e sem cobertura e (b) contínua (60 °C) com e sem cobertura; a linha pontilhada separa os estágios de secagem, e os números 1 e 2 correspondem a repetição da secagem.....	153
Figura 3: Taxa de secagem das secagens contínuas e intermitentes, com e sem aplicação de cobertura comestível prévia ao processo.....	156
APÊNDICE B: Desenvolvimento de filmes: imagens obtidas em experimentos exploratórios e pela metodologia definitiva.....	172
Figura 1: Filmes com a superfície descontínua, quebradiça e com muitas rachaduras.....	172
Figura 2: Filmes obtidos pela metodologia definitiva.....	173

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica Geral.....	31
Tabela 1: Composição Centesimal média da manga Palmer crua, por 100 gramas de parte comestível, minerais e vitaminas.....	34
CAPÍTULO 2: Estudo da secagem intermitente de manga Palmer: Efeito sobre consumo de energia e qualidade da fruta desidratada.....	51
Tabela 1: Temperatura de superfície das fatias de manga como função do tempo de secagem a 80 °C e 95 °C.....	70
Tabela 2: Temperatura e tempo das secagens contínuas e intermitentes, temperatura média no secador, umidade relativa nos secadores durante o processo, sólidos solúveis (°Brix) das mangas <i>in natura</i> , teor de água e atividade de água das amostras antes e após as secagens. Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem.....	72
Tabela 3: Coeficiente de difusão da água determinados para secagens contínuas e intermitentes com respectivos coeficientes de determinação (R^2) e erro relativo médio (P%). Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem.	77
Tabela 4: Temperatura e umidade relativa média, nos secadores e no ambiente, potência média e consumo de energia total das secagens intermitentes e contínuas. Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem e a última coluna apresenta o consumo médio das repetições.	82
Tabela 5: Temperatura e tempo de secagem, conteúdo ($\mu\text{g/g}$ amostra seca) de β -caroteno, antes e após secagem, e retenção durante o processo (<i>Média de três replicatas, seguidas de desvio padrão</i>).	85
Tabela 6: Parâmetros L^* , a^* , b^* , C^* (croma) e h^* (ângulo hue), das amostras de manga <i>in natura</i> e secas, para secagens contínuas (60 °C e 70 °C) e intermitentes (40 min a 80 °C ou 95 °C no início da secagem). (<i>Média de quatro replicatas, seguidas de desvio padrão</i>).	88
CAPÍTULO 3: Estudo de filmes comestíveis de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação obtidos por coacervação complexa.....	95
Tabela 1: Umidade relativa das soluções salinas saturadas à 25 °C.....	109
Tabela 2: Espessura dos filmes 5% SPI elaborados no pH 3 e 11, e dos acrescidos de PEC, nas diferentes concentrações (<i>Média de dez replicatas, seguidas de desvio padrão</i>).	115
Tabela 3: Umidade e solubilidade dos filmes 5%SPI, pH 11 e 3, e dos filmes 5% SPI adicionados de pectina, nas concentrações de 0,5; 1; 1,5 e 2%.....	124

Tabela 4: Opacidade, parâmetros L*, a* e b*, e diferença total de cor (ΔE) em relação ao filme sem pectina, no pH 3.....	126
Tabela 5: Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de 5% SPI, pH 11 e 3, e 5% SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina, no pH 3, condicionados sob 3 gradientes de umidade relativa (ΔUR).....	128
Tabela 6: Espessuras (mm) e coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (PO_2) a 23 °C, a seco.....	129
Tabela 7: Tensão (MPa), deformação (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes 5% SPI, nos pHs 11 e 3, e acrescidos de diferentes concentrações de pectina, em pH 3.	130
Tabela 8: Parâmetros do ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção ao modelo de GAB, dos filmes de SPI, em pH 11 e 3, e SPI adicionados de diferentes concentrações de PEC.....	132
CAPÍTULO 4: Efeito da aplicação de cobertura comestível composta de proteína isolada de soja e pectina sobre a secagem e qualidade nutricional de mangas cultivar Palmer.....	140
Tabela 1: Condições de temperatura e tempo de secagem intermitente e contínua, para amostras sem e com aplicação de cobertura comestível. Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem.....	146
Tabela 2: Porcentagem de adição de cobertura comestível, sólidos solúveis (° Brix) das mangas <i>in natura</i> , teor de água e atividade de água das amostras antes e após secagem.....	152
Tabela 3: Coeficientes de difusão da água determinados para secagens intermitentes e contínuas com respectivos coeficientes de determinação (R^2) e erro relativo médio (P%).....	155
Tabela 4: Temperatura e umidade relativa média, nos secadores e no ambiente, potência média e consumo de energia total das secagens intermitentes e contínuas, sem e com aplicação prévia de cobertura comestível à base de SPI e PEC.....	158
Tabela 5: Conteúdo de β -caroteno ($\mu g/g$ amostra seca) e Vitamina C (mg/100g amostra seca), antes e após secagem intermitente e contínua, e retenção durante o processo.....	161
Tabela 6: Parâmetros L*, a*, b*, C* (croma) e h* (ângulo hue), das amostras <i>in natura</i> e secas, para secagens intermitentes, 95 °C (40 min) / 60 °C, e contínuas (60 °C), sem e com aplicação prévia de cobertura ao processo de secagem.....	163

APÊNDICE A: Espessuras iniciais e finais para cálculo do encolhimento, utilizado na determinação dos coeficientes de difusão.....170

Tabela 1: Espessuras e diâmetros iniciais e finais das fatias de manga submetidas a secagem convectiva, e espessura final calculada segundo a equação (13) do capítulo 2 e utilizada no cálculo do coeficiente de difusão.....170

Tabela 2: Espessuras e diâmetros iniciais e espessura final das fatias de manga submetidas a secagem convectiva, assim como espessura final calculada segundo a equação (4) do capítulo 4 e utilizada no cálculo do coeficiente de difusão.....171

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica Geral	31
1 MANGA	32
2 SECAGEM CONVECTIVA E INTERMITENTE	34
3 FILMES COMESTÍVEIS	38
4 COBERTURAS COMESTÍVEIS PRÉVIA À SECAGEM	41
5 PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA	42
6 PECTINA	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
CAPÍTULO 2: Estudo da secagem intermitente de manga Palmer: Efeito sobre consumo de energia e qualidade da fruta desidratada.....	51
1 INTRODUÇÃO.....	52
2 OBJETIVOS.....	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1 MATERIAIS.....	54
3.2 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO.....	55
3.3 PROCEDIMENTO PARA SECAGENS.....	57
3.3.1 Obtenção de amostras para secagens e análises	57
3.3.2 Ensaio de secagem.....	58
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	59
3.4.1 Determinação da espessura e diâmetro das amostras de manga	59
3.4.2 Determinação dos sólidos solúveis	59
3.4.3 Sólidos totais	60
3.4.4 Determinação da Atividade de água.....	60
3.4.5 Determinação da Cor.....	60
3.4.6 Determinação de carotenoides e porcentagem de retenção.....	61

3.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DA SECAGEM	62
3.6	TAXA DE SECAGEM E BALANÇO DE ENERGIA	66
3.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1	ENSAIOS PRELIMINARES DE SECAGEM – TEMPERATURA SUPERFICIAL ...	69
4.2	SÓLIDOS SOLÚVEIS, TEOR DE ÁGUA E ATIVIDADE DE ÁGUA.....	71
4.3	CINÉTICA DE SECAGEM	74
4.4	TAXAS DE SECAGEM.....	79
4.5	BALANÇO DE ENERGIA	80
4.6	CONTEÚDO E RETENÇÃO DE CAROTENOIDES.....	83
4.7	COR	86
5	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
	CAPÍTULO 3: Estudo de filmes comestíveis de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação obtidos por coacervação complexa	95
1	INTRODUÇÃO.....	96
2	OBJETIVOS.....	98
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	98
3.1	MATÉRIA PRIMA.....	98
3.2	ELABORAÇÃO DOS FILMES COMPOSTOS DE SPI + PEC	98
3.3	ANÁLISE DO POTENCIAL ZETA	100
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	101
3.4.1	Espessura dos filmes	101
3.4.2	Difração de Raios X (DRX).....	101
3.4.3	Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	102
3.4.4	Sólidos totais	102
3.4.5	Propriedades óticas.....	102
3.4.6	Solubilidade em água	103
3.4.7	Permeabilidade ao vapor de água.....	104
3.4.8	Permeabilidade ao oxigênio	105
3.4.9	Propriedade mecânica	106
3.4.10	Isotermas de sorção	107
3.4.11	Análises morfológicas	109

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	109
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	110
4.1 FORMAÇÃO DE FILMES COMESTÍVEIS COMPLEXOS.....	110
4.2 POTENCIAL ZETA	111
4.3 APARÊNCIA E ESPESSURA DOS FILMES COMESTÍVEIS	114
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	115
4.5 ANÁLISE DE FTIR	118
4.6 ANÁLISES MORFOLÓGICAS.....	120
4.7 UMIDADE E SOLUBILIDADE.....	123
4.8 PROPRIEDADES ÓTICAS	124
4.9 PERMEABILIDADE AO VAPOR DA ÁGUA (PVA)	127
4.10 PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO (PO ₂).....	128
4.11 PROPRIEDADES MECÂNICAS	129
4.12 ISOTERMA	130
5 CONCLUSÕES	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
CAPÍTULO 4: Efeito da aplicação de cobertura comestível composta de proteína isolada de soja e pectina sobre a secagem e qualidade nutricional de mangas cultivar Palmer.....	140
1 INTRODUÇÃO.....	141
2 OBJETIVOS.....	142
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	143
3.1 MATERIAIS.....	143
3.2 ELABORAÇÃO DA COBERTURA COMESTÍVEL.....	143
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	144
3.4 ENSAIOS DE SECAGEM	145
3.5 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA AVALIAÇÃO DA MANGA	146
3.5.1 Determinação da espessura e diâmetro das amostras de manga	146
3.5.2 Sólidos solúveis, teor de água e atividade de água	147
3.5.3 Cor.....	147
3.5.4 Determinação dos Compostos Bioativos	148
3.6 CÁLCULOS	148
3.6.1 Coeficientes de difusão	148
3.6.2 Taxa de secagem e balanço de energia.....	149

3.6.3 Retenção dos compostos bioativos.....	150
3.6.4 Análises estatísticas.....	150
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	151
4.1 SÓLIDOS SOLÚVEIS, TEOR DE ÁGUA E ATIVIDADE DE ÁGUA.....	151
4.2 CINÉTICA DE SECAGEM E COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO.....	152
4.3 TAXA DE SECAGEM E BALANÇO DE ENERGIA	156
4.4 RETENÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM MANGAS DESIDRATADAS ..	159
4.5 COR	162
5 CONCLUSÕES.....	164
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
CONCLUSÕES GERAIS	168
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	169
APÊNDICE A: Espessuras iniciais e finais para cálculo do encolhimento, utilizado na determinação dos coeficientes de difusão.	170
APÊNDICE B: Desenvolvimento de filmes: imagens obtidas em experimentos exploratórios e pela metodologia definitiva.	172

1 INTRODUÇÃO GERAL

Frutas são de extrema importância na dieta humana, sendo reconhecidas fontes de vitaminas, minerais e fibras. Dentre as frutas, a manga (*Mangifera indica* L.) tem sido alvo de pesquisas científicas devido a seu alto valor nutricional, uma vez que apresenta considerável conteúdo de antioxidantes como vitamina C, carotenoides e compostos fenólicos (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1989; MERCADANTE; RODRIGUEZ-AMAYA, 1998; CHEN; TAI; CHEN, 2007; DORTA et al., 2014) e também pela possibilidade de aproveitamento de seus subprodutos, pois gera elevado volume de cascas e sementes durante seu processamento (JAHURUL et al., 2015). Além disso, a manga apresenta propriedades sensoriais características e atraentes que a torna uma das frutas tropicais mais apreciadas (CARDELLO; MORAES, 1997).

A secagem é uma das técnicas de conservação mais antigas e até hoje é extensivamente empregada para inúmeros alimentos, por possibilitar a obtenção de produtos com baixo peso e volume e maior vida de prateleira à temperatura ambiente, diminuindo os custos de armazenamento e distribuição (WANG; XI, 2005; KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014; KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014). Entretanto, essa técnica pode apresentar algumas inconveniências, como alterações indesejáveis de cor, sabor, aroma e perda de nutrientes, decorrentes da exposição ao oxigênio e a temperaturas relativamente elevadas (MAYOR; SERENO, 2004; DOYMAZ, 2004; KAYA; AYADIN; KOLAYLI, 2010; LAGO VANZELA et al., 2013). A determinação do conteúdo de ácido ascórbico na fruta processada é um importante indicador da qualidade do processo, uma vez que, comparado a outros nutrientes, esta vitamina é mais sensível à degradação. Portanto, sua presença em frutas processadas indica que os demais nutrientes também foram preservados (CARDELLO; MORAES, 1997; McMINN; MAGEE, 1997; SANTOS; SILVA, 2008). Os carotenoides também estão presentes em grande quantidade na manga e podem ser utilizados para avaliar os efeitos do processamento sobre a perda de nutrientes. Sabe-se que o caroteno predominante nas mangas é o β -caroteno, correspondendo a 48-84 % do total de carotenoides nessas frutas (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1989; CHEN; TAI; CHEN, 2007).

Melhorias da qualidade de alimentos desidratados podem ser alcançadas através da utilização de condições de processamento específicas e aplicação de pré-tratamentos. Uma maneira de reduzir os efeitos negativos da secagem com ar quente é utilizar o processo em condição intermitente, na qual as condições de tempo e temperatura são modificadas no decorrer de uma mesma operação de tal maneira que o alimento não seja submetido a

temperaturas muito elevadas. Nesse sentido, é possível otimizar as condições de secagem e proteger mais os nutrientes, submetendo o produto inicialmente a uma temperatura maior, enquanto sua superfície encontra-se predominantemente saturada e, a partir da umidade crítica, quando a superfície se torna parcialmente insaturada, utilizar temperatura menor, garantindo que a temperatura do produto não exceda o valor previamente especificado, o que reduzirá o consumo de energia no final da secagem, etapa na qual o produto já perdeu a maior parte de sua água (TREYBAL, 1980; PAN et al., 1997; PAN; ZHAO; HU, 1999; MUJUMDAR, 2004). Entretanto, como as frutas em geral não apresentam período de taxa de secagem constante bem definido, é possível estender o tempo de secagem em altas temperaturas até umidades um pouco menores do que a umidade crítica, enquanto a superfície do vegetal apresentar temperatura baixa devido à abundante evaporação da água, mesmo que esteja parcialmente insaturada.

Há inúmeras técnicas de secagem intermitente, sendo que diversos autores abordam suas vantagens e formas de aplicação (KOWALSKI; PAWLOWSKI, 2011; KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014; KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014; CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003). Entretanto, a que mais tem sido empregada no mercado é a intermitência com períodos de têmpera, em sementes e grãos, com o intuito de diminuir os gradientes de umidade no interior dos mesmos e evitar trincas. Chen e Wu (2000) e Shei e Chen (2002) reportam estudos sobre secagem intermitente de arroz em casca. Bon e Kudra (2007) também tratam de secagem intermitente de grãos ou sementes, que são alimentos com baixa umidade.

Por outro lado investigações sobre secagem intermitente de alimentos com alta umidade são mais escassas na literatura, sendo que a maioria avalia a economia devido ao aumento das taxas de secagem (CAO; NISHIYAMA; KOIDE, 2004; VÁQUIRO et al., 2009), enquanto poucos avaliam a qualidade, como Pan et al. (1999) e Kowalski et al. (2013), sendo que ambos obtiveram aumentos na retenção de carotenoides devido à aplicação da intermitência na secagem de cenoura.

Outro método que vem sendo investigado é a aplicação de coberturas comestíveis a pedaços de frutas e hortaliças, antes da secagem, com o intuito de amenizar os efeitos negativos da secagem convectiva sobre suas características nutricionais (LAGO-VANZELA et al., 2013; GARCIA et al., 2014; SILVA et al., 2015; CANIZARES; MAURO, 2015; UBEYITOGULLARI; CEKMECELIOGLU, 2015). Coberturas comestíveis são constituídas, em geral, por finas camadas de biopolímeros (proteína ou polissacarídeo) aplicadas diretamente na superfície do alimento (ZHAO; CHANG, 1995; HAN; GENNADIOS, 2005; OLIVAS; BARBOSA-CÂNOVAS, 2005). Sua aplicação antes da secagem pode reduzir a

perda de aroma, cor e nutrientes pela redução da difusão de oxigênio para o interior do alimento, e ainda pode transportar uma ampla quantidade de aditivos alimentares para o produto (ROJAS-GRAU et al., 2009; SILVA et al., 2015).

A capacidade de proteção das coberturas comestíveis está relacionada à estrutura do filme formado sobre o material. O conhecimento das propriedades dessas coberturas é muito importante para elucidar o que ocorre durante o processo de secagem (SILVA, 2013). Algumas dessas propriedades não são possíveis de serem mensuradas em coberturas comestíveis e, por esse motivo, torna-se necessária a obtenção de filmes em suportes a partir dos quais podem ser destacados (HAN; GENNADIOS, 2005; VARGAS et al., 2008). A técnica *casting* é uma das mais utilizadas para formação de filmes, em que a solução é derramada em uma superfície plana com bordas para moldar o filme que será formado após a evaporação do solvente (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

As taxas de oxidação de substâncias em alimentos revestidos dependem das propriedades de permeabilidade ao oxigênio dos filmes que os recobrem (McHUGH; KROCHTA, 1994; MILLER; KROCHTA, 1997). Silva et al. (2016) observaram que a adição de goma alfarroba (LBG) à solução de proteína isolada de soro de leite (WPI) resultou em filmes com menores permeabilidades à luz, ao oxigênio e ao gás carbônico e indicou o filme como uma alternativa para proteger alimentos da ação do oxigênio. Silva et al. (2015) verificaram que coberturas de WPI+LBG em fatias de abacaxi reduziam as perdas de vitamina C durante a secagem convectiva da fruta.

A proteína de soja está disponível em várias formas comerciais, tais como a farinha de soja (SF, *soy flour*), concentrado de proteína de soja (SPC, *soy protein concentrate*) e proteína isolada de soja (SPI, *soy protein isolate*). A SPI é produzida a partir de SF e tem teores maiores de proteínas ($\geq 90\%$) do que o SPC (65–72%) (SONG et al., 2011). Filmes produzidos com proteína de soja geralmente são mais flexíveis e transparentes do que os obtidos por outras fontes de proteínas vegetais, além de apresentarem boas propriedades de barreira ao oxigênio (MILLER; KROCHTA, 1997; CHO et al., 2007; CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014).

A pectina (PEC), amplamente utilizada em coberturas comestíveis, é um polissacarídeo linear, solúvel em água, encontrada nas paredes celulares dos tecidos vegetais (WALTER, 1991). Ela é constituída por uma cadeia principal de ácidos galacturônicos, sendo que parte deles tem seu grupo carboxila esterificado com grupos metoxílicos, o que influencia na formação de géis (GROSSO, 1992). Para propósitos práticos, elas são classificadas em pectinas de baixo teor de metoxilas (25-50%) e de alto teor de metoxilas (50-80%). Lam et al.

(2007) estudaram o comportamento de pectinas em dispersões acidificadas de proteína isolada de soja e verificaram que a pectina de alta metoxilação apresentou um melhor comportamento na estabilização da solução quando comparada com a pectina de baixa metoxilação. Coberturas comestíveis formadas a partir desse polissacarídeo também apresentam excelente barreira ao oxigênio em condições de baixa umidade (GONTARD et al., 1996).

Muitos estudos têm indicado que os complexos polissacarídeo-proteína exibem propriedades funcionais mais efetivas que os sistemas contendo polissacarídeos ou proteínas separadamente. Essa mistura, em quantidades adequadas de cada componente e sob condições específicas de pH, temperatura e agitação, podem formar complexos com alta estabilidade e funcionalidade (YOO; KROCHTA, 2011; MURILLO-MARTÍNEZ et al., 2011; PIERRO et al., 2011).

Tendo em vista reduzir o consumo de energia térmica e melhorar a qualidade do produto desidratado em relação à secagem contínua, propõe-se neste trabalho estudar a secagem de manga em dois estágios, utilizando uma temperatura mais alta no início do processo. Propõe-se também investigar formulações de filmes coacervados à base de proteína isolada de soja + pectina e caracterizá-los, com o intuito de selecionar uma formulação para aplicá-lo como cobertura prévia à secagem e avaliar seu efeito sobre a eficiência da secagem e a qualidade da fruta desidratada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos da secagem intermitente e da aplicação de revestimentos comestíveis à base de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação sobre a eficiência de secagem, o consumo de energia e a qualidade de manga desidratada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer condições operacionais de intermitência térmica utilizando dois estágios de temperatura e determinando as condições do primeiro estágio a partir do estudo do binômio tempo-temperatura de secagem;
- Avaliar o efeito da intermitência térmica sobre a cinética de secagem, balanço de energia, cor e porcentagem de retenção de carotenoides, com intuito de determinar uma configuração

que otimize o consumo de energia para aquecimento do ar e a qualidade sensorial e nutricional do produto desidratado;

- Desenvolver filmes biodegradáveis a partir de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação, elaborados através de coacervação complexa com base no potencial *zeta* e na capacidade de formação de filmes homogêneos, contínuos e flexíveis;
- Caracterizar os filmes segundo suas propriedades estruturais (FTIR e Raio X), óticas e mecânicas, solubilidade, morfologia e permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio;
- Investigar a aplicação do filme na forma de cobertura comestível em mangas em pedaços, previamente à secagem convectiva, avaliando a eficiência da secagem, o consumo energético, a retenção de cor e de compostos bioativos (vitamina C e carotenoides) durante o processo.

3 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS

CAPÍTULO 1: Revisão bibliográfica geral, abordando o tema dos três capítulos posteriores.

CAPÍTULO 2: O capítulo traz um estudo da secagem contínua e intermitente de manga da cultivar Palmer. Este consiste na avaliação do efeito da intermitência térmica sobre a cinética, as taxas de secagem e o consumo de energia para o aquecimento do ar, em diversas combinações de temperatura e tempo de secagem. Também compara as variações nos parâmetros de qualidade (cor e retenção de carotenoides) das fatias de manga secas pelos dois métodos de secagem, ou seja, por intermitência térmica (80 °C e 95 °C nos primeiros 40 minutos de secagem e 60 °C e 70 °C no restante do processo) e por secagens contínuas (60 °C e 70 °C).

CAPÍTULO 3: Aborda a elaboração e a caracterização de filmes compostos de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação. Este capítulo apresenta um estudo do potencial zeta de soluções filmogênicas, a fim de encontrar condições de coacervação. Segue-se então uma ampla caracterização de 2 filmes formados apenas de SPI, obtidos no pH 3 e no pH 11, e de 4 filmes compostos de SPI e PEC no pH 3 (pH de coacervação), conforme propriedades estruturais (FTIR e Raio X) e propriedades mecânicas, opacidade, solubilidade, morfologia e permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio.

CAPÍTULO 4: Este capítulo refere-se a uma aplicação de secagem intermitente e de biofilme na forma de cobertura comestível, que foi adicionada previamente à secagem convectiva de fatias de manga *Palmer*. A configuração da secagem intermitente foi determinada no capítulo 2, cujo primeiro estágio foi conduzido a 95 °C por 40 minutos e o

segundo, a 60 °C. O filme com menor permeabilidade ao oxigênio, dentre aqueles estudados no capítulo 3, foi o de 5% SPI + 2% PEC, sendo então utilizado como cobertura sobre pedaços de manga a serem desidratados. Estudou-se, portanto, a influência da cobertura e da intermitência térmica sobre consumo energético e retenção de cor e de compostos bioativos, durante a secagem, tendo como referência as condições de controle, isto é, mangas sem aplicação de cobertura e temperatura de secagem constante (60 °C).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BON, J; KUDRA, T. Enthalpy-driven optimization of intermittent drying. **Drying Technology**, v. 25, n. 4, p. 523–532, 2007.
- CANIZARES, D.; MAURO, M. A. Enhancement of Quality and Stability of Dried Papaya by Pectin-Based Coatings as Air-Drying Pretreatment. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1187–1197, 2015.
- CAO, W., NISHIYAMA, Y.; KOIDE, S. Simulation of intermittent drying of maitake mushroom by a simplified model. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 3, p. 325–331, 2004.
- CARDELLO, H. M. A. B.; MORAES, M.A.C. Análise sensorial de manga (*Mangifera indica* L.) var. Haden em pedaços, processada e congelada. **Alimentos e Nutrição**, v. 8, p. 27-38, 1997.
- CHEN, C.; WU, P.-W. The study of interrupted drying technique for rough rice. **Drying Technology**, v. 18, n. 10, p. 2381–2397, 2000.
- CHO, S. Y.; PARK, J.; BATT, H. P. THOMAS, R. L. Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, 418-423, 2007.
- CHEN, J.P.; TAI, C.Y.; CHEN, B.H. Effects of different drying treatments on the stability of carotenoids in Taiwanese mango (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**, v. 100, p. 1005–1010, 2007.
- CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts – an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 285-295, 2003.
- CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, 193-204, 2014.
- DORTA, E.; GONZÁLEZ, M.; LOBO, M. G.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; ANCOS, B. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L.) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51–60, 2014.

DOYMAZ, I. Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 359-364, 2004.

GARCIA, C. C., CAETANO, C. L., SILVA, K. S., & MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, doi:101007/s11947-014-1350-6. Preprint online, 2014.

GODOY, H. T., RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of commercial mangoes from Brazil. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 22, p. 100–103, 1989.

GONTARD, N.; THIBAUT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of relative humidity and film composition on oxygen. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 44, 1064-1069, 1996.

GROSSO, C. F. **Efeito de diferentes açúcares, pectinas e ligações de água na formação de géis pécticos**. Campinas, 1992. 116 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

HAN, J. H.; GENNADIOS, A. Edible films and coatings: a review. **Innovations in Food Packaging**, 239-262, 2005.

JAHURUL, M.H.A.; ZAIDUL, I.S.M.; GHAFUOR, K.; AL-JUHAIMI, F. Y.; NYAM, K-L.; NORULAINI, N.A.N.; SAHENA, F.; OMAR A.K.M. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. **Food Chemistry**, v. 183, p. 173–180, 2015.

KAYA, A., AYADIN, O., KOLAYLI, S. Effect of different drying conditions on the vitamin C (ascorbic acid) content of Hayward kiwifruits (*Actinidia deliciosa Planch*). **Food and Bioproducts Processing**, 88(2–3), p. 165–173, 2010.

KOWALSKI, S. J.; PAWLOWSKI, A. Energy consumption and quality aspect by intermittent drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, 384-390, 2011.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J. Convective-intermittent drying of cherries preceded by ultrasonic assisted osmotic dehydration. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, 65-70, 2014.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J.; LECHTANSKA. Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 393-399, 2013.

KUMAR, C.; KARIM, M. A. JOARDDER. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 48-57, 2014.

LAGO VANZELA, E.S; NASCIMENTO, P. DO; FONTES, E.A.F.; MAURO, M.A.; KIMURA, M. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, 420-425, 2013.

LAM, M.; SHEN, R.; PAULSEN, P.; CORREDIG, M. Pectin stabilization of soy protein isolates at low Ph. **Food Research International**, v. 40, p. 101–110, 2007.

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food material: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 373-386, 2004.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein based edible films and coatings. **Food Technology**, v. 48, p. 97–103, 1994.

McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Kinetics of ascorbic acid degradation and non-enzymic browning in potatoes. **Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 75, p. 223-231, 1997.

MERCADANTE, A.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. Effects of ripening, cultivar differences and processing on the carotenoid composition of Mango. **Journal of Food Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.46, n. 1 p.128–130, 1998.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. **Food Science and Technology**, v. 8, 1997.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilapia-do-nilo para elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 1, p. 179-189, 2000.

MUJUMDAR, A. S. Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. **Drying Technology**, v. 22, p. 1-26, 2004.

MURILLO-MARTÍNEZ, M. M.; PEDROZA-ISLAS, R.; LOBATTO-CALLEROS, C.; MARTINEZ-PEREZ, A. VERNON CARTER, E. J. Designing W₁/O/W₂ double emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: rheological, mechanical and water vapour properties. **Food Hydrocolloids**, v. 25, 577-585, 2011.

OLIVAS, G.I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Edible Coatings for Fresh-Cut Fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, n.7-8, p.657-670, 2005.

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; DONG, Z.X.; MUJUMDAR, A.S.; KUDRA, T. Effect of a tempering period on drying of carrot in a vibro-fluidized bed. **Drying Technology**, v. 15, p. 2037-2043, 1997.

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; HU, W.B. The effect of tempering-intermittent drying on quality and energy of plant materials, **Drying Technology**, v. 17, n. 9, p. 1795-1812, 1999.

PIERRO, P.; SORRENTINO, A.; MARINIELLO, L.; VALERIA L. C.; PORTA, R. Chitosan/ whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 2324 – 2327, 2011.

ROJAS-GRAU, M.A; SOLIVA-FORTUNY, R. MARTÍN-BELLOSO, O. Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review. **Food Science & Technology**, v. 20, p. 438-447, 2009.

SANTOS, P.H.S.; SILVA, M.A. Retention of Vitamin C in Drying Processes of Fruits and Vegetables - A Review. **Drying Technology**, v. 26, pp. 1421–1437, 2008.

SHEI, H.J.; CHEN, Y.L. Computer simulation on intermittent drying of rough rice. **Drying Technology**, v. 20, n.3, p. 615–636, 2002.

SILVA, K. S. **Efeitos dos agentes de impregnação e coberturas comestíveis sobre a secagem e sobre a qualidade física e nutricional do abacaxi**. 2013. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2013.

SILVA, K. S.; GARCIA, C. C.; AMADO, L. R.; MAURO, M. A. Effects of edible coatings on convective drying and characteristics of the dried pineapple. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, n. 5, p. 935–1168, 2015.

SILVA, K. S.; MAURO, M. A.; GONÇALVES, M. P.; ROCHA, C. M. R. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 179-188, 2016.

SONG, F.; TANG, D. L.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 10, p. 3369-3380, 2011.

TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*. 3th edition. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.

UBEYITOGULLARI, A.; CEKMECELIOGLU, D. Optimization of hemicellulose coating as applied to apricot drying and comparison with chitosan coating and sulfite treatment. **Journal of Food Process Engineering**, doi:10.1111/jfpe.12247, 2015.

VÁQUIRO, H. A.; CLEMENTE, G.; GARCIA-PEREZ, J. V.; MULET, A.; BON, J. Enthalpy driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 885-898, 2009.

VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; McCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZMARTINÉZ, C. Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 48, p.496-511, 2008.

WALTER, R. H. *The Chemistry and Technology of pectin*. **Food Science and Technology: A Series of Monographs**. Academic Press: Harcourt Brace Jovanovich, New York, 1991.

WANG, J.; XI, Y. S. Drying characteristics and drying quality of carrot using a two-stage microwave process. **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 505-511, 2005.

YOO, S. R.; KROCHTA, J. M. Whey protein–polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. **Journal Science Food Agriculture**, v. 91, p. 2628-2636, 2011.

ZHAO, Y.P.; CHANG, K.C. Sulfite and starch affect color and carotenoids of dehydrated carrots (*Daucus carota*) during storage. **Journal of Food Science**, v. 60, n.2, p. 324-326; 347, 1995.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

1 MANGA

Pertencente à família das *Anacardiaceae* e originária no sul da Ásia, a manga (*Mangifera indica* L.) é uma das frutas mais consumidas no mundo. Atribui-se esse elevado consumo a suas propriedades sensoriais aliadas ao seu valor nutritivo, visto que ela apresenta agradável cor, sabor e aroma, além de conteúdo significativo de compostos bioativos, destacando-se os carotenoides, vitamina C e compostos fenólicos totais (MERCADANTE; RODRIGUEZ-AMAYA, 1998; DORTA et al., 2014; NAGAI et al., 2014).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de manga, uma vez que dispõe de condições climáticas ideais para o desenvolvimento dos pomares, sendo ela uma das frutas tropicais mais importantes na dieta alimentar das classes média e alta brasileiras, apresentando um consumo médio per capita da ordem de 1,2 kg/ano (PINTO, 2002). No Brasil, a produção de manga está concentrada na Bahia, São Paulo, Pernambuco e Minas Gerais, cujos estados, na safra de 2014/15, foram responsáveis por 85,8 % da produção (MAPA, 2015). Segundo a publicação do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), dentre as frutas, as mangas, juntamente com mamões e melões, são as frutas que entre 2013 e 2014 apresentaram os melhores resultados em valor das exportações. Projeções de produção até 2024/2025 mostram que a manga deve apresentar um aumento de produção no período, de 25,9 %. Na safra de 2014/15 o Brasil produziu 1.226 mil toneladas de manga, e a projeção para 2024/25 é de 1.544 mil toneladas.

Um dos fatores preocupantes é a grande perda da produção, ocasionada, sobretudo, pela sua sazonalidade e perecibilidade devido à rápida maturação, o que a torna mais cara. Entretanto, a manga tem sido alvo de estudo de muitos pesquisadores a fim de minimizar os custos de produção mantendo suas propriedades benéficas à saúde (ANDRÉS et al., 2007, FARIA et al., 2009).

A manga é considerada uma das frutas tropicais mais produzidas, sendo cultivada em muitas regiões tropicais e distribuída pelo mundo. Existem mais de 70 gêneros e mais de 1000 variedades de manga, porém, das cultivares disponíveis, apenas algumas são cultivadas em escala comercial (FOWOMOLA, 2010; JAHURUL et al., 2015; ASIF et al., 2016).

Segundo o SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às micro e pequenas empresas) (2016), fatores como tendência de mercado, capacidade produtiva e gostos do mercado consumidor devem ser considerados na decisão da variedade de manga a ser cultivada. Dentre as inúmeras cultivares, a Palmer, apesar de não estar entre as mais produzidas e com maior participação no volume comercializado de manga no mundo, vem ganhando cada vez mais

espaço no mercado mundial, devido, sobretudo, ao seu melhor sabor quando comparada a outras cultivares bastante comercializadas, como a Tommy Atkins, manga de origem norte americana, que apresenta alta capacidade de produção, cor agradável e resistência ao transporte.

Além de saborosa e nutritiva, a manga da cultivar Palmer é uma das que apresenta maior rendimento de polpa. Silva et al. (2009), ao caracterizarem 15 cultivares de manga, dentre elas Edward, Espada, Extrema, Felipe, Irwing, Haden, Kent, Tommy Atkins e Ubá, indicou a Palmer como aquela que apresentava maior rendimento (80,6 %), o que é importante para seu aproveitamento industrial. Fruto com elevado rendimento pode reduzir significativamente os custos de processamento, através da redução de perdas no preparo, necessidade de menor quantidade de frutos e de resíduos a serem manuseados.

A manga é rica em carotenoides, que são pigmentos naturais responsáveis pela coloração amarelo-alaranjada de sua polpa, e são também substâncias bioativas, por terem caráter de agentes antioxidantes, o que se relaciona à prevenção de câncer, doenças cardíacas e outras doenças degenerativas. Alguns deles apresentam atividade pró-vitáminica A, que são o β -caroteno, o α -caroteno e a β -criptoxantina (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). O carotenoide predominante na manga é o β -caroteno, que corresponde de 48-84 % do total de carotenoides, ressaltando, entretanto, que sua composição pode ser afetada por vários fatores, bem como o tipo de cultivar, grau de maturidade e condições de processamento (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1989; CHEN; TAI; CHEN, 2007; FARIA et al., 2009). Mercadante e Rodriguez-Amaya (1998), por exemplo, reportaram que durante o amadurecimento da manga os teores de β -caroteno praticamente triplicaram.

Os principais meios de degradação dos carotenoides são a oxidação enzimática e não enzimática, que dependem da disponibilidade do oxigênio e da estrutura do carotenoide. O β -caroteno, por conter ligações duplas insaturadas, é bastante instável e susceptível à degradação por oxidação (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). Sabe-se que qualquer que seja o método de processamento, a retenção de carotenoides diminui pelo rompimento dos tecidos, e pelos tempos mais longos e maiores temperaturas de processamento (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002; GUIAMBA et al., 2016).

A manga pode ser consumida fresca ou transformada em uma ampla gama de produtos, como purês, sucos, compotas, gelatinas, geleias, sorvetes, *chutneys*, ou ainda desidratada e consumida como aperitivo ou em barras de frutas (KOBAYASHI et al., 2013).

A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO (2011), elaborada pelo Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação da UNICAMP, traz a composição centesimal

(umidade, proteínas, lipídeos totais, carboidratos totais e cinzas), minerais e vitaminas da cultivar ‘Palmer’ (Tabela 1).

Tabela 1: Composição Centesimal média da manga Palmer crua, por 100 gramas de parte comestível, minerais e vitaminas.

Umidade	79,7 %	Fósforo	14 mg
Energia	72 kcal / 303 kJ	Ferro	0,1 mg
Proteína	0,4 g	Sódio	2 mg
Lipídeos	0,2 g	Potássio	157 mg
Carboidrato	19,4 g	Cobre	0,09 mg
Fibra Alimentar	1,6 g	Zinco	0,1 mg
Cinzas	0,3 g	Tiamina	0,09 mg
Cálcio	12 mg	Riboflavina	0,03 mg
Magnésio	9 mg	Vitamina C	65,5 mg
Manganês	0,05 mg		

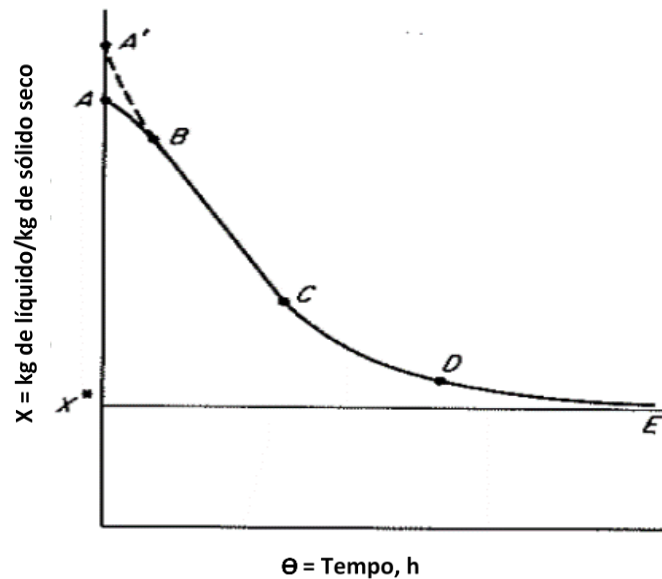
Fonte: Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos – TACO, 2011 / Tabela de Composição dos Alimentos da UNICAMP.

2 SECAGEM CONVECTIVA E INTERMITENTE

A operação de secagem é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos, sendo uma alternativa para reduzir as perdas e aumentar a vida de prateleira. A secagem também permite reduzir custos de transporte e armazenamento devido à diminuição do peso e volume, e facilita sua utilização em processos industriais (WANG; XI, 2005; KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014).

O processo de secagem envolve transferência de calor, basicamente por convecção, e transferência de massa. Durante o processo, a água se movimenta de zonas de alta umidade, encontradas no interior do sólido, para zonas de baixa umidade, presente na superfície do produto, de onde é removida sob a forma de vapor (TREYBAL, 1980). Teorias de secagem geralmente se restringem ao período de taxa decrescente. Entretanto, produtos com elevado conteúdo de água podem apresentar período de taxa constante. Diversos mecanismos de transferência de calor e massa estão envolvidos nos processos de secagem convectiva. A Figura 1 descreve os principais eventos que podem ocorrer durante a secagem (FORTES; OKOS, 1980; TREYBAL, 1980).

Figura 1: Curva de secagem típica em condições constantes de secagem (TREYBAL, 1980).



1. Período de adaptação (Segmento AB): em geral, a superfície do produto está mais fria que a temperatura que será atingida ao final desse período, ocorrendo aquecimento, o que proporciona taxas de secagem crescentes. A temperatura superficial ao final desse período, caso o produto apresente período de taxa constante, será aproximadamente a temperatura de bulbo úmido do ar;
2. Período de taxa constante (Segmento BC): se o material está completamente úmido, o fluxo do líquido pode ocorrer mediante um gradiente hidráulico, em que a água não ligada se mantém na superfície e em grandes capilares. Dessa forma, ocorre a evaporação da água do alimento, sendo que a migração interna da água é suficiente para compensar a evaporação superficial e manter a condição de saturação na superfície. Durante todo o período, a temperatura na superfície será aproximadamente a temperatura de bulbo úmido. Nesse período a taxa de fluxo de calor da vizinhança para a superfície é igual à taxa de absorção de calor para a evaporação. Alguns autores citaram a existência de taxa constante para secagem de vegetais com elevado conteúdo de água, como o caso da abóbora, na qual Molina Filho, Frascareli e Mauro (2016) encontraram um período de taxa constante de aproximadamente 20 min, utilizando um sistema de aquisição de dados com intervalos de 1 segundo. No entanto, na secagem de frutas, diversos autores têm verificado que esse período é inexistente ou não detectado pela metodologia de obtenção de dados, como observado, por exemplo, na secagem de morangos (ALVAREZ et al., 1995), maçãs (NIETO et al., 1998) e manga (NIETO; CASTRO; ALZAMORA, 2001).

3. Período de taxa decrescente (Segmento CD e DE): ocorre a redução da taxa de secagem e aumento da temperatura do produto. Nesse período a velocidade de transferência de massa no interior do sólido é menor que a taxa de evaporação na superfície. Esse período é usualmente dividido em duas zonas de secagem, a primeira chamada de zona de superfície insaturada ou ainda de primeiro período de taxa decrescente de secagem, e a segunda de zona de controle de difusão interna de umidade. No primeiro período parte da água ainda é transferida por capilaridade e resulta em áreas superficiais saturadas, mas algumas áreas que secam mais rapidamente se apresentam insaturadas. Na fração insaturada da superfície a velocidade de secagem diminui e, conseqüentemente, a temperatura se eleva acima da temperatura de bulbo úmido do ar. No segundo período de taxa decrescente, as taxas decrescem rapidamente. Partes externas do material já estão secas, enquanto que o interior ainda pode conter quantidades significativas de água. A água pode migrar pelas paredes dos capilares ou por sucessiva evaporação e condensação. Nessa fase o processo consome grandes quantidades de energia, o produto tem sua temperatura elevada e atributos de qualidade dos alimentos podem ser reduzidos (SILVA, 2009). Se a secagem prosseguir até o equilíbrio, toda a umidade livre deixará o sólido e a água que permanecer no produto corresponderá à umidade na monocamada (TREYBAL, 1980).

Dentre os diversos tipos de secagem, a convectiva é extensivamente empregada pelas indústrias alimentícias, sendo responsável pela maior parte da produção de alimentos desidratados (MUJUMDAR, 1997). No entanto, as grandes inconveniências dessa técnica são a acentuada perda de nutrientes e as mudanças, algumas vezes indesejáveis, nas características físico-químicas e sensoriais do produto (MUJUMDAR, 1997; MAYOR; SERENO, 2004). Durante a secagem o produto fica exposto ao oxigênio e ao calor, que são os principais catalisadores da degradação de alguns nutrientes, como vitamina C (SILVA et al., 2015) e carotenoides (LAGO VANZELA et al., 2013).

Através de ajustes nas condições de processamento, como temperatura e tempo de secagem, é possível obter melhorias da qualidade de alimentos desidratados. Um método para minimizar os efeitos negativos da secagem com ar quente é fazer uso desse processo em condições intermitentes (KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014). Secagem intermitente é um método de secagem no qual as condições do processo são alteradas com o tempo, e tem sido considerada como uma das soluções técnicas para minimizar as desvantagens da secagem por ar aquecido, uma vez que reduz o tempo de secagem e ainda pode melhorar a qualidade do produto (KOWALSKI; PAWLOWSKI, 2011; KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014). É possível otimizar condições de secagem utilizando temperaturas diferentes no decorrer da

operação, na qual inicialmente o produto é submetido a uma temperatura maior, enquanto sua superfície encontra-se predominantemente saturada e, a partir da umidade crítica, quando a superfície se torna parcialmente insaturada (TREYBAL, 1980), a temperatura é reduzida. Para materiais sensíveis ao calor, como as frutas, a redução do fornecimento de calor conforme o conteúdo de água diminui é uma forma de garantir que a temperatura do produto não exceda o valor previamente especificado (MUJUMDAR, 2004).

A maioria das pesquisas com secagem intermitente utiliza produtos com baixa umidade, como arroz em casca (SHEI; CHEN, 2002), grãos (BON; KUDRA, 2007) e nozes (FU et al., 2016). Dentre os trabalhos com secagem intermitente de alimentos com alta umidade, destacam-se os de Pan, Zhao e Hu (1999), com abóboras, de Pan et al. (1997) e de Kowalsky, Szadzinska e Lechtanska (2013), com cenouras, de Cao, Nishiyama e Koide (2004), com cogumelos, de Schultz et al. (2006), com maçãs, de Váquiro et al. (2009), com manga, e dois bastante recentes, de Silva et al. (2015), com banana e Silva et al. (2016), com peras. Schultz et al. (2006) desidrataram maçãs aplicando um pré-tratamento a alta temperatura e tempo curto (120 e 140 °C, 15 min) seguido de secagem a 60 e 80 °C e observaram que, na primeira etapa, as taxas de secagem foram muito elevadas e responsáveis pela redução do tempo global de secagem. Adicionalmente os autores também testaram o recobrimento de fatias de maçã com soluções de amido, previamente à secagem, porém, a resistência externa devido à cobertura prolongou os tempos de secagem. As temperaturas foram muito altas, o que pode ter formado uma película com baixíssima permeabilidade à água logo no início da secagem.

Dos trabalhos que avaliam alimentos com alta umidade, a maioria estuda a economia do processo, ou seja, aumento da taxa de secagem e redução de gasto energético (CAO; NISHIYAMA; KOIDE, 2004; VÁQUIRO et al., 2009; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2016). Na literatura, há escassez de investigações sobre secagem com intermitência térmica em alimentos de alta umidade, que avaliam a economia de tempo de secagem e energia e também a qualidade do produto desidratado. Dentre os poucos trabalhos encontrados estão o de Pan, Zhao e Hu (1999) e Kowalsky, Szadzinska e Lechtanska (2013), ambos conduzidos com cenouras.

Pan et al. (1997) secaram cenouras em leito vibro-fluidizado, com temperaturas de ar elevadas (95 a 130 °C), porém, variando essas temperaturas ao longo da secagem, de maneira a manter as amostras abaixo de 80 °C. Quando um valor de umidade pré-determinado era atingido, a secagem era interrompida e as amostras eram deixadas à temperatura ambiente (etapa de têmpera, de 9,5 a 15 horas), para, a seguir, continuarem a ser desidratadas. O método mostrou uma economia de 30-40% de energia, o que variou com as temperaturas e os

tempos de têmpera. Dando continuidade a este trabalho, Pan, Zhao e Hu (1999) comparam a reten o de β -caroteno em secagem contínua e secagem intermitente. Apesar da baixa reten o encontrada, resultado da alta temperatura de secagem utilizada (130 C), a intermitência contribuiu para a preserva o de carotenoides.

No trabalho publicado por Kowalsky, Szadzinska e Lechtanska (2013), os autores analisaram a influência da aplica o de diferentes temperaturas e tempos de têmpera (ou tempos de relaxa o) no decorrer da secagem, sobre a qualidade de cenouras desidratadas. Os autores investigaram a cinética de secagem, medindo altera es na cor, na atividade de água e na reten o de β -caroteno, este último como parâmetro principal da qualidade. As combina es propostas foram muito variadas (diversos ciclos de resfriamento, regulares ou irregulares), o que influenciou na temperatura média da amostra e no tempo de exposi o ao oxigênio. Os autores, ao final, concluíram que a aplica o de secagem convectiva intermitente, em rela o   estacionária, influenciou positivamente a qualidade final do produto, e que a maior frequência de resfriamentos/aquecimentos melhorou a reten o, uma vez que a temperatura das amostras se mantinha mais baixa.

3 FILMES COMESTÍVEIS

Filmes comestíveis são materiais finos e flexíveis formados através de biopolímeros como polissacarídeos, proteínas e lipídios, podendo conter também vários aditivos, desde que sejam de grau alimentício (TANADA-PALMU; GROSSO, 2003). Quando a soluço   aplicada diretamente nos alimentos, como nas frutas, recebe a denomina o de cobertura, e quando colocada em suportes a partir dos quais podem ser destacados recebem a denomina o de filmes (HAN; GENNADIOS, 2005; VARGAS et al., 2008). Para forma o dos filmes, a técnica *casting*   uma das mais utilizadas, através da qual a soluço filmogênica   colocada em uma superfície plana e o filme   formado após a evapora o do solvente (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

Os biopolímeros mais utilizados na elabora o de filmes e coberturas comestíveis são os polissacarídeos (amido, pectina, celulose, alginato, carragena, alfarroba), as proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, proteína de soro de leite, proteína de soja, zeína e proteínas miofibrilares) e os lipídios (monoglicerídeos acetilados, ácido esteárico, ceras e ésteres de ácido graxo), ou ainda a combina o desses (GONTARD et al., 1996, FAKHOURI et al., 2007; SILVA et al., 2016).

Segundo Tanada-Palmu (2003), filmes proteicos e com polissacarídeos podem ser usados em aplicações cujo objetivo não é o controle da migração de vapor d'água. Além disso, esses filmes agem como boas barreiras a gases (oxigênio e gás carbônico), principalmente sob condições de baixa umidade, visto que condições de alta umidade causam aumento da permeabilidade do gás em filmes hidrofílicos (LIMPAN et al., 2010).

De acordo com De Kruif e Tuinier (2001), a mistura de polissacarídeos e proteínas na solução pode ser associativa (os biopolímeros se atraem) ou segregativa (ocorre repulsão entre os biopolímeros) dependendo do tipo de interação. Quando associativa, os biopolímeros unem-se excluindo o solvente para a vizinhança e formando duas fases aquosas e imiscíveis, sendo que uma das fases é rica em biopolímeros e a outra quase isenta desses compostos. Soluções com polieletrólitos de cargas opostas tendem a formar complexos, que podem ser solúveis ou insolúveis. Os mesmos autores apontam que se não houver quantidade suficiente de polissacarídeos para recobrir completamente a superfície das proteínas, um polissacarídeo poderá ser adsorvido por mais de uma proteína, ligando duas ou mais partículas, processo referido como coacervação complexa. Segundo De Kruif, Weinbrecka e de Vries (2004), coacervação significa separação de duas fases líquidas em um sistema coloidal, onde a fase mais concentrada é a fase coacervada e a fase menos concentrada é a solução de equilíbrio. Além disso, coacervação complexa é causada pela interação entre dois coloides com cargas opostas, distinguindo-se da coacervação simples que ocorre com um único polímero.

Misturas de proteínas e polissacarídeos sob condições específicas (pH, força iônica, temperatura, agitação) ou em determinadas quantidades podem resultar em soluções conjugadas que formarão filmes complexos com maior estabilidade e funcionalidade em relação aos filmes formados com somente um dos biopolímeros (MURILLO-MARTÍNEZ et al., 2011).

Dentre as proteínas que podem formar filmes está a SPI (proteína isolada de soja), e entre os polissacarídeos a PEC (pectina). Alguns pesquisadores têm estudado a interação de SPI e PEC em soluções (LAM et al., 2007; LAM; PAULSEN; CORREDIG, 2008; GIANCONE et al., 2009; JARAMILLO; ROBERTS; COUPLAND, 2011). No entanto, estudos de coberturas comestíveis e formação de filmes de SPI + PEC e suas propriedades são escassos. O único trabalho encontrado para filmes de SPI + Pectina foi o de Piazza et al. (2009), que estudou basicamente a reologia desses filmes.

Alguns pesquisadores têm estudado a formação de filmes pelo método de coacervação. Embora sejam encontrados poucos trabalhos, o método tem apresentado melhora em algumas propriedades dos filmes. Braga (2013), por exemplo, reportou que a coacervação melhorou

propriedades mecânicas, de permeabilidade à água e de solubilidade de filmes à base de caseína e quitosana em comparação com filmes simplesmente compostos, isto é, elaborados com base na mistura dos biopolímeros sem o ajuste do pH. Isso se explica pela formação de uma matriz mais coesa quando ocorre a complexação.

O estudo de filmes obtidos pelo método de coacervação permite determinar propriedades do coacervado que não seriam possíveis de mensurar quando este se apresenta em solução, como no caso das microcápsulas ou coberturas comestíveis. Quando se deseja utilizar coberturas comestíveis em alimentos que serão desidratados, por exemplo, espera-se que a cobertura atue como uma barreira a gases durante e após a secagem, e apresente alguma permeabilidade ao vapor de água, para não impedir a desidratação. Propriedades similares também podem ser úteis para microencapsulação de substâncias que devem ser protegidas de oxigênio e de luz, mas que devem ser solubilizadas facilmente em água. Portanto, a elaboração e a caracterização dos filmes também podem resultar na descoberta de bons processos para elaboração de coberturas e microcápsulas.

De acordo com Davanço, Tanada-Palmu e Grosso (2007), a adição de lipídios em filmes elaborados por proteínas e polissacarídeos pode melhorar as propriedades funcionais dos mesmos, especialmente em relação à passagem de água. Os autores elaboraram filmes à base de gelatina ajustando o pH ou utilizando surfactantes para melhorar a permeabilidade ao vapor de água. Entretanto, a utilização de polissacarídeos em filmes sem adição de lipídeos pode melhorar o filme em relação à barreira a água, como verificado por Chambi e Grosso (2011). Os autores testaram filmes de gelatina com polissacarídeos (pectina, glucomanano e metilcelulose) e obtiveram filmes mais impermeáveis ao vapor de água, apesar da estrutura dos filmes ter resultado mais macia e menos compacta.

Para elaboração de filmes e coberturas comestíveis, principalmente para aqueles constituídos de polissacarídeos e proteínas, geralmente são utilizados plastificantes, visto que eles reduzem as forças intermoleculares e promovem aumento da flexibilidade dos filmes (HAN; GENNADIOS, 2005). Há diversos deles que podem ser utilizados na elaboração de filmes e coberturas, sendo os mais comuns o polietileno glicol 200, o glicerol, o propileno glicol e o sorbitol (BOZDEMIR; TUTAS, 2003). Bozdemir e Tutas (2003), estudando a permeabilidade ao vapor de água (WVP) de filmes comestíveis elaborados com goma alfarroba e os plastificantes citados, constataram que aqueles contendo glicerol foram os que apresentaram maiores permeabilidades ao vapor de água.

4 COBERTURAS COMESTÍVEIS PRÉVIA À SECAGEM

A grande maioria dos trabalhos reportados na literatura sobre coberturas comestíveis são voltados para aplicação em produtos *in natura*. Entretanto, algumas pesquisas têm mostrado que a aplicação de coberturas comestíveis a pedaços de frutas e hortaliças antes da secagem convectiva é promissora, podendo aumentar significativamente a retenção de nutrientes dos produtos desidratados (EIK, 2008; LAGO-VANZELA et al., 2013; CANIZARES; MAURO, 2015; SILVA et al., 2015). Lago-Vanzela et al. (2013), pesquisando a aplicação de coberturas comestíveis à base de amidos nativos e modificados, anteriormente à secagem de fatias de abóbora, constataram que as coberturas protegeram o vegetal em relação à oxidação de carotenoides, uma vez que maior retenção foi encontrada nas amostras cobertas em comparação com as amostras sem pré-tratamento.

Propriedades de permeabilidade de filmes e coberturas comestíveis a gases são de grande importância para a definição da aplicação mais adequada. No entanto, já se sabe que filmes formados à base de proteína e polissacarídeo geralmente apresentam boas propriedades mecânicas e barreira aos gases, mas não ao vapor de água, indicando sua viabilidade para aplicação prévia ao processo de secagem (CUQ; GINTARD; GUILBERT, 1995; OTONI et al., 2016).

A permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono está diretamente relacionada às taxas de oxidação e de respiração dos alimentos embalados (McHUGH; KROCHTA, 1994). Gontard et al. (1996) compararam a permeabilidade a gases de diversos biofilmes, dentre os quais, filmes de glúten de trigo, pectina e quitosana, com permeabilidade de filmes sintéticos. As permeabilidades dos biofilmes resultam inferiores às de filmes sintéticos quando os primeiros estão em condições de baixa umidade.

Pectina tem apresentado bons resultados quando aplicada como cobertura prévia à secagem. Eik (2008) observou que fatias de caqui apresentaram maior retenção de carotenoides durante a secagem quando estes foram revestidos de pectina. Garcia et al. (2014) e Canizares e Mauro (2015) observaram que a cobertura de pectina não interferiu na secagem, porém protegeu o ácido ascórbico e a cor de fatias de mamões durante a secagem convectiva a 60 e 70°C. Eça (2015) cobriu fatias de kiwi com um *blend* de pectina + extrato de frutas antes de desidratá-las e constatou que as coberturas reduziram a oxidação de nutrientes na fruta durante a secagem e durante 31 dias de armazenamento. Tais resultados devem-se, provavelmente, à baixa permeabilidade ao oxigênio das películas formadas sobre os

alimentos, que são capazes de protegê-los contra a passagem das moléculas de O₂, reduzindo a degradação oxidativa dos mesmos.

Mistura de biopolímeros também foi estudada para aplicação prévia à secagem de pedaços de abacaxi e apresentou resultados positivos. Silva et al. (2015), investigaram o efeito de coberturas a base de proteína isolada de soro de leite (WPI) e goma alfarroba (LBG) e verificaram redução das perdas de vitamina C sem afetar a eficiência da secagem. Anteriormente, estudando filmes comestíveis, a autora havia observado que a adição de LBG à solução de WPI resultou em filmes com menores permeabilidades à luz, ao oxigênio e ao gás carbônico e, portanto, indicou o filme como uma alternativa para proteger alimentos da ação do oxigênio.

5 PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos EUA. Na safra 2015/2016, a cultura ocupou uma área de 33,17 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 95,63 milhões de toneladas. A produtividade média da soja brasileira foi de 2.882 kg por hectare (EMBRAPA, 2016). Além disso, a capacidade instalada para processamento de óleo no Brasil era de 187.300 toneladas por dia em 2015 (ABIOVE, 2017), o que gera grande quantidade de resíduos dessa matéria-prima, que na maioria das vezes é utilizada como ração animal. Em 2016, foram exportadas 50,6 milhões de toneladas de grãos e quase 13 milhões de toneladas de farelo de soja.

As duas principais proteínas da soja são a β -conglucina (7S) e a glicina (11S), que correspondem a 40 % e 30 % em peso, respectivamente, das proteínas da semente (TRAN; ROUSSEAU, 2013). A proteína isolada de soja contém teor de proteínas ≥ 90 % e é preparada pela extração da proteína a partir da farinha desengordurada de soja (SGARBIERI, 1996). Por ser uma matéria prima renovável, ela tem sido muito visada para a elaboração de filmes biodegradáveis (KOSHY et al., 2015).

Estudos sobre filmes à base de SPI começaram a surgir com maior intensidade nos anos mais recentes e por essa razão ainda se desconhecem muitas de suas propriedades (KOSHY et al., 2015). Essa proteína produz filmes comestíveis mais flexíveis e transparentes do que outras fontes de proteínas vegetais e tem recebido grande atenção por apresentar boas propriedades de barreira ao oxigênio, protegendo assim os alimentos (MILLER; KROCHTA, 1997; CHO et al., 2007; CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014); além de

apresentarem capacidade de carregar e liberar substâncias de interesse, incluindo agentes antimicrobianos (PAN et al., 2015) e antioxidantes (YUAN et al., 2017).

6 PECTINA

A pectina pertence a um grupo complexo de polissacarídeos estruturais encontrados nas paredes celulares dos tecidos vegetais, sendo a comercial obtida da casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã (WALTER, 1991; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A estrutura das moléculas de pectina consiste em uma cadeia linear de moléculas de D-ácido galacturônico unidas por ligações α -1,4 (poli-GalA). Contudo, essas ligações são frequentemente interrompidas por unidades de L-ramnose, o que provoca uma descontinuidade na conformação linear da cadeia poli-GalA. Na molécula de pectina, uma proporção significativa de grupos carboxílicos provenientes das moléculas de ácido galacturônico é encontrada na forma esterificada por grupos metila. Para efeitos práticos, as pectinas são classificadas em função do grau de esterificação, sendo que pectinas de baixo teor de metoxilas têm menos de 50% de grupos esterificados, enquanto que as de alto teor têm mais de 50%. As pectinas de baixo teor são preparadas a partir de pectinas com alto teor de metoxilação, por desesterificação controlada. Elas formam géis na presença de íons cálcio, enquanto que as soluções de pectina de alto teor de metoxilação gelificam quando há ácido e açúcar em quantidade suficiente (GROSSO, 1992; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; ADETUNJI et al., 2017).

Pectinas são utilizadas em inúmeros alimentos, principalmente com o objetivo de formar géis espalháveis. No entanto, também podem ser aplicadas na elaboração de filmes, cápsulas e coberturas comestíveis, áreas nas quais elas vêm sendo bastante pesquisadas, e têm demonstrado que bons resultados podem ser obtidos (MANRICH et al., 2017; MAFTOONAZAD et al, 2007). Maftoonazad et al. (2007), por exemplo, estudaram o uso da pectina como cobertura comestível em abacate minimamente processado e relataram a preservação da massa, cor e textura durante o armazenamento por até 40 dias em ambientes a 10, 15 e 20 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. (2017) – “Estatística-Arquivo com Pesquisa de Capacidade Instalada”. Acessado em 10/01/2017: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>.

ADETUNJI, L. R.; ADEKUNLE, A. ORSAT, V., RAGHAVAN, V. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 239-250, 2017.

ALVAREZ, C.A.; AGUERRE, R.; GÓMEZ, R.; VIDALES, S.; ALZAMORA S.M.; GERSCHENSON, L.N. Air dehydration of strawberries: effects of blanching and osmotic pretreatments on the kinetics of moisture transport. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p. 167-178, 1995.

ANDRÉS, A., FITO, P., HEREDIA, A., ROSA, E.M. Combined drying technologies for development of high-quality shelf-stable mango products. **Drying Technology**, v. 25, p. 1857–1866, 2007.

ASIF, A.; FAROOQ, U.; AKRAM, K.; HAYAT, Z.; SHAFI, A.; SARFRAZ, F.; SIDHU, M. A. I.; REHMAN, H.; AFTAB, S. Therapeutic potentials of bioactive compounds from mango fruit waste: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 53, p. 102-112, 2016.

BON, J; KUDRA, T. Enthalpy-driven optimization of intermittent drying. **Drying Technology**, v. 25, n. 4, p. 523–532, 2007.

BOZDEMIR, O. A.; TUTAS, M. Plasticiser effect on water vapour permeability properties of locust bean gum-based edible films. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 27, p. 773 - 782, 2003.

BRAGA, A. H. F. **Elaboração e caracterização de filmes coacervados à base de gelatina/quitosana, gelatina/pectina e gelatina/goma arábica**. 244 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2013.

CANIZARES, D.; MAURO, M. A. Enhancement of Quality and Stability of Dried Papaya by Pectin-Based Coatings as Air-Drying Pretreatment. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1187–1197, 2015.

CAO, W., NISHIYAMA, Y.; KOIDE, S. Simulation of intermittent drying of maitake mushroom by a simplified model. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 3, p. 325–331, 2004.

CHAMBI, H.; GROSSO, C. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-polysaccharide-based films. **European Food Research and Technology**, v. 232, n.1, p. 63-69, 2011.

CHEN, J.P.; TAI, C.Y.; CHEN, B.H. Effects of different drying treatments on the stability of carotenoids in Taiwanese mango (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**, v. 100, p. 1005–1010, 2007.

CHO, S. Y.; PARK, J.; BATT, H. P. THOMAS, R. L. Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, 418-423, 2007.

CUQ, B.; GINTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In ROONEY, M. L. (Editor), *Edible Active Layer*. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, 193-204, 2014.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. **Química de Alimentos de Fennema**, 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DAVANÇO, T.; TANADA-PALMU, P.; GROSSO, C. Filmes compostos de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou caprótico: efeito do pH e da adição de surfactantes sobre a funcionalidade dos filmes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v. 27, n. 2, p. 408-416, 2007.

DE KRUIF, C.G.; TUINIER, R. Polysaccharide protein interactions. **Food Hydrocolloids**, 15, 555-563, 2001.

DE KRUIF, C. G.; WEINBRECKA, F.; DE VRIES, R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, p. 340 – 349, 2004.

DORTA, E.; GONZÁLEZ, M.; LOBO, M. G.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; ANCOS, B. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L.) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51–60, 2014.

EÇA, K. S. **Desenvolvimento de coberturas e filmes de pectina incorporados de extratos de frutas: Estudo da estabilidade e difusão de nutrientes, efeito protetor e antioxidante quando aplicado em alimentos**. 197 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2015.

EIK, N. M. **Avaliação de pré-tratamentos e aplicação de coberturas comestíveis na secagem de frutas**. 175 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2008.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2017). “Soja em números (safra 2015/2016)”. EMBRAPA SOJA – DADOS ECONÔMICOS. Acessado em 10/01/2017: <https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 02, p.369-375, 2007.

FARIA, A. F.; HASEGAWA, P. N.; CHAGAS, E. A.; PIO, R.; PURGATTO, E.; MERCADANTE, A. Z. Cultivar influence on carotenoid composition of loquats from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p. 196–203, 2009.

FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. In: Mujumdar, A. S. (Ed.). **Advances in drying**. Washington: Hemisphere Publishing Co., v. 1, p. 119-154, 1980.

FOWOMOLA, M. A. Some nutrients and antinutrients contents of mango (*Mangifera indica*) seed. **African Journal of Food Science**, v. 4, n. 8, p. 472 - 476, 2010.

FU, M.; QU, Q.; YANG, X.; ZHANG, X. Effect of intermittent oven drying on lipid oxidation, fatty acids composition and antioxidant activities of walnut. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 1126-1132, 2016.

GARCIA, C. C., CAETANO, C. L., SILVA, K. S., & MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, doi:10.1007/s11947-014-1350-6. Preprint online, 2014.

GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; MASI, P.; MICHON, C. Protein-polysaccharide interactions: Phase behaviour of pectin-soy flour mixture. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1263-1269, 2009.

GODOY, H. T., RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of commercial mangoes from Brazil. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 22, p. 100-103, 1989.

GONTARD, N.; THIBAUT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of relative humidity and film composition on oxygen. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 44, 1064-1069, 1996.

GROSSO, C. F. **Efeito de diferentes açúcares, pectinas e ligações de água na formação de géis pécticos**. Campinas, 1992. 116 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GUIAMBA, I.; AHRNÉ, L.; KHAN, M. A. M.; SVANBERG, U. Retention of β -carotene and vitamin C in dried mango osmotically pretreated with osmotic solutions containing calcium or ascorbic acid. **Food and bioproducts processing**, v. 98, p.320-326, 2016.

HAN, J. H.; GENNADIOS, A. Edible films and coatings: a review. **Innovations in Food Packaging**, 239-262, 2005.

JAHURUL, M. H. A.; ZAIDUL, I. S. M.; GHAFOOR, K.; AL-JUHAIMI, F. Y.; NYAM, K-L.; NORULAINI, N. A. N.; SAHENA, F.; OMAR A. K. M. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. **Food Chemistry**, v. 183, p. 173-180, 2015.

JARAMILLO, D. P.; ROBERTS, R. F.; COUPLAND, J. N. Effect of pH on the properties of soy protein-pectin complexes. **Food Research International**, v. 44, p. 911-916, 2011.

KOBAYASHI, M.; YUASA, I. M.; SHIMIZU, M. F.; MANDAI, Y.; TABUCHI, M.; MUNAKATA, H.; YUASA, A. K. Effect of mango seed kernel extract on the adipogenesis in 3T3-L1 adipocytes and in rats fed a high fat diet. *Health*, v. 5, p. 9-15, 2013.

- KOSHY, R. R.; MARY, S. K., THOMAS, S.; POTHAN, L. A. (2015). Environment friendly green composites based on soy protein isolate – A review. **Food Hydrocolloids**, 50, 174 – 192.
- KOWALSKI, S. J.; PAWLOWSKI, A. Energy consumption and quality aspect by intermittent drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, 384-390, 2011.
- KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J. Convective-intermittent drying of cherries preceded by ultrasonic assisted osmotic dehydration. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, 65-70, 2014.
- KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J.; LECHTANSKA. Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 393-399, 2013.
- KUMAR, C.; KARIM, M. A. JOARDDER. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 48-57, 2014.
- LAGO VANZELA, E. S; NASCIMENTO, P. DO; FONTES, E. A. F.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, 420-425, 2013.
- LAM, M.; PAULSEN, P.; CORREDIG, M. Interactions of Soy Protein Fractions with High-Methoxyl Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4726-4735, 2008.
- LAM, M.; SHEN, R.; PAULSEN, P.; CORREDIG, M. Pectin stabilization of soy protein isolates at low Ph. **Food Research International**, v. 40, p. 101–110, 2007.
- LIMPAN, N.; PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; PRASARPRAN, S. Properties of biodegradable blend films based on fish myofibrillar protein and polyvinyl alcohol as influenced by blend composition and pH level. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 100, p.85–92, 2010.
- MAFTOONAZAD, N.; RAMASWAMY, H. S.; MOALEMIYAN, M.; KUSHALAPPA, A. C. Effect of pectin-based edible emulsion coating on changes in quality of avocado exposed to *Lasiodiplodia theobromae* infection. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 341–349, 2007.
- MANRICHA, A; MOREIRA, F. K.V.; OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. **Carbohydrate Polymers**, V. 164, p. 83-91, 2017.
- MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food material: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 373-386, 2004.
- McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein based edible films and coatings. **Food Technology**, v. 48, p. 97–103, 1994.
- MERCADANTE, A.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. Effects of ripening, cultivar differences and processing on the carotenoid composition of Mango. **Journal of Food Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.46, n. 1 p.128–130, 1998.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. **Food Science and Technology**, v. 8, 1997.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Projeções do agronegócio – Brasil 2014/15 a 2024/25, 2015.

MOLINA FILHO, L.; FRASCARELI, E. C.; MAURO, M. A. Effect of an Edible Pectin Coating and Blanching Pretreatments on the Air-Drying Kinetics of Pumpkin (*Cucurbita moschata*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 5, p. 859-871, 2016.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilapia-do-nilo para elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 1, p. 179-189, 2000.

MUJUMDAR, A. S. Drying Fundamentals. In C. G. J. Baker (Ed.), **Industrial Drying of Foods**. London: Blackie Academic & Professional, p. 7-30, 1997.

MUJUMDAR, A. S. Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. **Drying Technology**, v. 22, p. 1-26, 2004.

MURILLO-MARTÍNEZ, M. M.; PEDROZA-ISLAS, R.; LOBATTO-CALLEROS, C.; MARTINEZ-PEREZ, A. VERNON CARTER, E. J. Designing $W_1/O/W_2$ double emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: rheological, mechanical and water vapour properties. **Food Hydrocolloids**, v. 25, 577-585, 2011.

NAGAI, L. Y.; SANTOS, A. B.; FARIA, F. A.; BOSCOLO, M.; MAURO, M. A. Osmotic dehydration of mango with ascorbic acid impregnation: influence of process variables. **J. Food Process. Preserv.**, v. 39, p. 384-393, 2014.

NIETO, A.; CASTRO, M. A.; ALZAMORA, S. M. Kinetics of moisture transfer during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 175-185, 2001.

NIETO, A.; SALVATORI, D.; CASTRO, M. A.; ALZAMORA, S. M. Air behaviour of apples affected by blanching and glucose impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 36, p. 63-79, 1998.

OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; OLSEN, C. W.; SÁINZ, C. B.; McHUGH, T. H. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 72-79, 2016.

PAN, H.; XU, X.; TIAN, Y.; JIAO, A.; JIANG, B.; CHEN, J.; JIN, Z. Impact of phase separation of soy protein isolate/sodium alginate co-blending mixtures on gelation dynamics and gels properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 169-179, 2015.

PAN, Y. K.; ZHAO, L. J.; DONG, Z. X.; MUJUMDAR, A. S.; KUDRA, T. Effect of a tempering period on drying of carrot in a vibro-fluidized bed. **Drying Technology**, v. 15, p. 2037-2043, 1997.

PAN, Y. K.; ZHAO, L. J.; HU, W. B. The effect of tempering-intermittent drying on quality and energy of plant materials, **Drying Technology**, v. 17, n. 9, p. 1795-1812, 1999.

PIAZZA, L.; DURR-AUSTER, N.; GIGLI, J.; WINDHAB, E. J.; FISCHER, P. Interfacial rheology of soy proteins – High methoxyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 2125-2131, 2009.

PINTO, A. C. Q. Capa: a produção, o consumo e a qualidade da manga no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 3, 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenóides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenoides em Alimentos**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas. 100p, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. **Effects of processing and storage on food carotenoids**, 3 ed. *Sight and Life Newsletter*, 2002.

SCHULTZ, E. L.; MAZZUCO, M. M.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A.; QUADRI, M. B.; QUADRI, M. G. N. Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1103-1110, 2006.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO AS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). O cultivo e o mercado da manga, 2016.

SGARBIERI, V. C. Proteínas em Alimentos Protéicos. Propriedades – Degradações – Modificações. Ed. Varela: São Paulo, 1996.

SHEI, H.J.; CHEN, Y.L. Computer simulation on intermittent drying of rough rice. **Drying Technology**, v. 20, n.3, p. 615–636, 2002.

SILVA, K. S. **Desidratação de abóbora (*Cucurbita moschata*) por métodos combinados**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2009.

SILVA, D. F. P.; SIQUEIRA, D. L.; PEREIRA, C. S.; SALOMÃO, L. C. C.; STRUIVING, T. B. Caracterização de frutos de 15 cultivares de mangueira na Zona da Mata mineira. **Rev. Ceres**, Viçosa, v. 56, n. 6, p. 783-789, 2009.

SILVA, K. S.; GARCIA, C. C.; AMADO, L. R.; MAURO, M. A. Effects of edible coatings on convective drying and characteristics of the dried pineapple. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, n. 5, p. 935–1168, 2015.

SILVA, K. S.; MAURO, M. A.; GONÇALVES, M. P.; ROCHA, C. M. R. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 179-188, 2016.

SILVA, V.; COSTA, J. J.; FIGUEIREDO, A. R.; NUNES, J.; NUNES, C.; RIBEIRO, T. I. B.; PEREIRA, B. Study of three-stage intermittent drying of pears considering shrinkage and variable diffusion coefficient. **Journal of Food Engineering**, v.180, p. 77-86, 2016.

SILVA, W. P.; RODRIGUES, A. F.; SILVA, C. M. D. P. S.; CASTRO, D. S.; GOMES, J. P. Comparison between continuous and intermittent drying of whole bananas using empirical and diffusion models to describe the processes. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 230-236, 2015.

SONG, F.; TANG, D. L.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 10, p. 3369-3380, 2011.

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos / NEPA – UNICAMP. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPAUNICAMP, p.40, 2011.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Development and characterization of edible films based on gluten from semi hard and soft Brazilian wheat flours. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 23(2), 264-269, 2003.

TANADA-PALMU, P. S. **Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo**. 244 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2003.

TRAN, T.; ROUSSEAU, D. Stabilization of acidic soy protein-based dispersions and emulsions by soy soluble polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 382-392, 2013.

TREYBAL, R.E. Mass Transfer Operations. 3th edition. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.

UBEYITOGULLARI, A.; CEKMECELIOGLU, D. Optimization of hemicellulose coating as applied to apricot drying and comparison with chitosan coating and sulfite treatment. **Journal of Food Process Engineering**, doi:10.1111/jfpe.12247, 2015.

VÁQUIRO, H. A.; CLEMENTE, G.; GARCIA-PEREZ, J. V.; MULET, A.; BON, J. Enthalpy driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 885-898, 2009.

VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; McCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZMARTINÉZ, C. Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 48, p.496-511, 2008.

WALTER, R. H. The Chemistry and Technology of pectin. **Food Science and Technology: A Series of Monographs**. Academic Press: Harcourt Brace Jovanovich, New York, 1991.

WANG, J.; XI, Y. S. Drying characteristics and drying quality of carrot using a two-stage microwave process. **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 505-511, 2005.

YUAN, Y.; KONG, Z.Y.; SUN, Y.E.; ZENG, Q.Z.; YANG, X.Q. Complex coacervation of soy protein with chitosan: Constructing antioxidant microcapsule for algal oil delivery. **LWT-Food Science and Technology**, v. 75, p. 171-179, 2017.

CAPÍTULO 2

ESTUDO DA SECAGEM INTERMITENTE DE MANGA PALMER: EFEITO SOBRE CONSUMO DE ENERGIA E QUALIDADE DA FRUTA DESIDRATADA

1 INTRODUÇÃO

A manga (*Mangifera indica* L.) é uma das frutas tropicais mais importantes do mundo em termos de produção e consumo, o que está associado ao seu alto valor nutricional, sobretudo ao conteúdo de antioxidantes, como vitamina C, compostos fenólicos e carotenoides, e às suas propriedades sensoriais (DORTA et al., 2014; RIBEIRO et al., 2008; CARDELLO; MORAES, 1997). Como mencionado, um dos importantes nutrientes da manga são os carotenoides. Estes são responsáveis pela coloração característica da manga e são antioxidantes, relacionando-se à prevenção de câncer, doenças cardíacas e outras doenças degenerativas. O carotenoide predominante na manga é o β -caroteno, que corresponde de 48-84 % do total de carotenoides; no entanto, sua composição pode ser afetada por vários fatores, como o tipo de cultivar, grau de maturidade e condições de processamento (FARIA et al., 2009; RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008; GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1989).

A manga, assim como outras frutas, apresenta consideráveis perdas pós-colheita, o que está relacionado a fatores como sazonalidade, alto teor de umidade e rápida maturação (HOJO et al., 2009). Portanto, o emprego de técnicas de conservação é muito importante para essas frutas, e dentre os processos disponíveis está a secagem convectiva (DOYMAZ, 2004). No entanto, a secagem convencional, um processo muito utilizado pelas indústrias alimentícias para conservação de alimentos, pode depreciar a qualidade dos produtos devido à temperatura e à exposição ao oxigênio, principais meios de degradação de compostos bioativos, como os carotenoides. Além disso, a quantidade de energia utilizada pelas indústrias durante a secagem é bastante alta (KUMAR et al., 2014; KAYA; AYDIN; KOLAYLI, 2010).

Um possível modo de reduzir o consumo energético e os efeitos negativos da secagem convencional é aplicá-la em condições de intermitência térmica, na qual as condições de tempo e temperatura são modificadas no decorrer de uma mesma operação (KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014; KOWALSKI; PAWLOWSKI, 2011; CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003). É possível otimizar as condições de secagem e proteger mais os nutrientes, submetendo o produto inicialmente a uma temperatura maior, enquanto sua superfície encontra-se predominantemente saturada e, a partir da umidade crítica, quando a superfície se torna parcialmente insaturada, utilizar temperaturas menores, de tal maneira que a temperatura do produto nunca exceda o valor previamente especificado (TREYBAL, 1980; PAN; ZHAO; HU, 1999; MUJUMDAR, 2004). Dessa forma, é possível preservar propriedades do alimento e ao mesmo tempo economizar energia nas etapas mais avançadas da secagem, quando o produto já perdeu a maior parte de sua água.

Apesar da intermitência térmica ser amplamente utilizada na secagem de grãos e sementes, na qual utilizam-se períodos de têmpera para reduzir gradientes de umidade e evitar trincas nos mesmos (CHEN; WU, 2000; SHEI; CHEN, 2002; BON; KUDRA, 2007), observa-se uma lacuna na literatura em relação à secagem com intermitência térmica de produtos alimentícios com alta umidade. Dentre os trabalhos existentes, a maioria tem o foco na economia que a intermitência proporciona ao processo de secagem, sem a avaliação da qualidade do produto, o que pode ser considerado um problema quanto aos aspectos nutricionais dos alimentos. Diversos autores têm demonstrado que condições operacionais de intermitência aplicadas à secagem podem levar a reduções significativas do tempo de secagem e da demanda de energia. Por exemplo, Yang et al. (2013) secaram sementes de couve chinesa testando diversas configurações de intermitência com uma bomba de calor e obtiveram economia de 48,1% de energia, quando comparada à secagem contínua no mesmo equipamento. Váquiro et al. (2009) desidrataram fatias de manga aplicando intermitência e obtiveram aumento das taxas de secagem e redução do tempo global de operação, indicando queda no consumo de energia. No entanto, alimentos com elevado conteúdo de água são susceptíveis a muitas alterações devido a reações químicas e bioquímicas. Por essa razão é tão importante avaliar a qualidade através de parâmetros como cor, textura e retenção de nutrientes (FILIPPIN et al., 2015; AMADO et al., 2015; KOWALSKY; SZADZINSKA; LECHTANSKA, 2013).

Dentre os trabalhos encontrados sobre a influência da intermitência na qualidade de hortaliças desidratadas, está o de Kowalsky, Szadzinska e Lechtanska (2013), conduzido com cenoura. Os autores analisaram a influência da aplicação de diferentes temperaturas e de diversos ciclos de aquecimento e de resfriamento, regulares ou irregulares, no decorrer da secagem, sobre a qualidade de cenouras desidratadas, com base nas alterações de cor, na atividade de água e na retenção de β -caroteno, esta última considerada como parâmetro principal da qualidade. Os autores, ao final, concluíram que a aplicação de secagem convectiva intermitente, em relação à estacionária, influenciou positivamente a qualidade final do produto, e que a configuração com a maior frequência de resfriamentos/aquecimentos regulares melhorou a retenção, uma vez que manteve as temperaturas médias e os gradientes de umidade das amostras menores, contribuindo para a preservação dos nutrientes. Num estudo anterior, Pan et al. (1997) secaram cenouras em leito vibro-fluidizado, com temperaturas de ar elevadas (95 a 130 °C), que foram diminuídas ao longo das secagens para manter a temperatura das amostras abaixo de 80 °C. Também foi aplicado um período de

têmpera, de 9,5 até 15 horas à temperatura ambiente. O método mostrou uma economia de 30-40 % de energia, dependendo das temperaturas e do tempo de têmpera utilizados.

Dando continuidade a este trabalho, Pan, Zhao e Hu (1999) compararam a retenção de β -caroteno em secagem contínua e secagem intermitente. Embora a retenção tenha sido baixa devido às altas temperaturas de secagem e aos longos tempos de exposição, a intermitência contribuiu para a preservação de carotenoides.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar os efeitos da intermitência térmica sobre a cinética de secagem, as taxas de secagem, o consumo energético para aquecimento do ar e a qualidade de manga Palmer desidratada em pedaços. Para tanto, balanços de entalpia das secagens intermitentes e contínuas foram comparados com o intuito de avaliar a economia de energia. A retenção de cor e de carotenoides foi utilizada para mensurar a qualidade física e nutricional da fruta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Mangas (*Mangifera indica* L.) da cultivar Palmer (Figura 1) foram adquiridas de lavouras próximas à região de São José do Rio Preto - São Paulo, da safra de 2015/2016. Procurou-se escolher mangas com o mesmo grau de maturidade para todos os ensaios de secagem, sendo esta determinada pelo analista através do contato manual, escolhendo-se aquelas com a polpa ainda firme, e também visualmente, através da observação da cor da casca, optando pelas de cor vermelho-amarelada. Dois lotes foram necessários, sendo o primeiro adquirido no final do mês de fevereiro de 2016, com o qual se executaram 9 experimentos de secagem, e o segundo no final de março de 2016, utilizado para os 3 últimos experimentos. Os reagentes, grau PA, utilizados na análise de carotenoides foram da marca Synth.

Figura 1: Mangas utilizadas nos experimentos.



3.2 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO

Os experimentos de secagem foram conduzidos em dois secadores de leito fixo com convecção forçada de ar aquecido (Figura 2), equipados com ventilador centrífugo (Ventilador Siroco VSI 195, motor de 2.0 CV, 3400 rpm), com vazão de 42,9 m³/min, pressão máxima de 171 mm H₂O (motor de 1.5 CV), velocidade do ar controlada por um inversor de frequência (WEG, CWF10 - Brasil) conectado ao motor do ventilador. Nesse equipamento, o ar é aquecido com resistências elétricas. Um controlador tipo PID com um sensor de temperatura LM35 (Add Therm), é utilizado para controlar a temperatura do ar. A câmara de secagem tem área seccional de 13,9×10⁻² m², e o fluxo de ar incide paralelamente às amostras, dispostas sobre bandejas de metal construídas em tela. Um anemômetro de fio quente (Delta OHM, Itália) foi utilizado para determinar a velocidade média do ar dentro da câmara de secagem. Cada secador possui quatro sensores tipo PT100 e um sensor de umidade (Mod DO9861T-R1 - ImPac[®], Itália), que estão conectados a um sistema de aquisição de dados (ImPac[®]) para transmissão dos dados a um computador, no qual temperatura e umidade relativa foram registrados a cada dois segundos em um programa compatível com planilhas eletrônicas Excel da Microsoft.

Para os ensaios de secagem intermitente foram utilizados os dois secadores em paralelo, regulados para as duas temperaturas do teste. Em um dos secadores foi realizada a primeira etapa de secagem, na maior temperatura, e no outro foi conduzida a segunda etapa de secagem, à uma temperatura menor, utilizando sempre o mesmo secador para cada etapa.

Figura 2: Foto real dos dois secadores utilizados nos experimentos de secagem.



Medidas de temperatura superficial de amostras foram tomadas a partir de um dos módulos (Mod IP-7918, ImPac[®], Itália) do sistema de aquisição de dados dos secadores, que é configurado para leitura direta de termopares do tipo T (cobre-constantan) que foram construídos com ponta de 1,5 mm, permitindo que fossem facilmente inseridos nas proximidades da superfície de amostras de frutas. Os cabos dos termopares, de PVC, foram envolvidos com fita autoclavável para serem introduzidos nos secadores.

Para definição do tempo do primeiro estágio e temperaturas do segundo estágio das secagens intermitentes, acompanhou-se a temperatura superficial das amostras de manga nos noventa minutos iniciais da secagem, através de 9 termopares, previamente aferidos, e distribuídos em diferentes posições do secador, como mostra a Figura 3.

Os dados de temperatura foram registrados a cada 2 segundos, e cada ensaio foi realizado em triplicata.

Figura 3: Disposição das amostras de manga no secador para análise da temperatura de superfície no início da secagem.



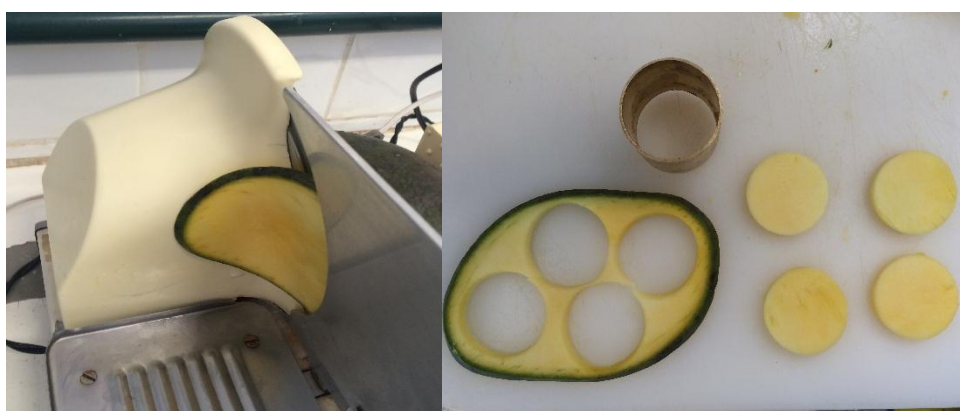
3.3 PROCEDIMENTO PARA SECAGENS

3.3.1 Obtenção de amostras para secagens e análises

Em cada ensaio de secagem foram utilizadas cerca de nove mangas (4,5 kg), escolhidas aleatoriamente de um total de aproximadamente cem delas (50,0 kg).

Para a higienização, cada manga foi lavada com água e detergente e sua superfície, esfregada manualmente. Em seguida, as mangas foram sanitizadas em solução de hipoclorito de sódio (100 mL de hipoclorito de sódio para 10 L de água) por 5 minutos, lavadas em água corrente e secas à temperatura ambiente. Após a higienização e sanitização, as mangas foram cortadas em fatias de espessura 0,54 cm ($\pm 0,03$) com o auxílio de um fatiador elétrico (Marca ECO, Brasil) e moldadas em círculos de 3,49 cm ($\pm 0,04$) de diâmetro, com auxílio de um molde afiado, construído em metal (Figura 4). A agilidade no preparo das amostras, sem necessidade de descascamento, foi adotado para otimizar o processo e possibilitar máximo conteúdo de nutrientes na amostra fresca, uma vez que os cortes e o tempo de espera durante o preparo podem causar degradações significativas nos carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). As amostras foram então selecionadas, aleatoriamente, para serem utilizadas nos ensaios de secagem, assim como para análises realizadas imediatamente após o processamento, sendo que uma parte delas foi congelada e posteriormente liofilizada para sua melhor conservação até a realização da análise de conteúdo de carotenoide.

Figura 4: Obtenção das fatias de manga (0,54 cm de espessura e 3,49 cm de diâmetro).



3.3.2 Ensaios de secagem

Realizaram-se ensaios preliminares para determinar o tempo do primeiro estágio e a faixa de temperaturas para o segundo estágio de secagem, avaliados em função das temperaturas medidas na superfície das amostras, durante o processo de secagem a 80 °C e 95 °C (item 4.1). As temperaturas escolhidas para o primeiro estágio de secagem foram altas, em relação às temperaturas estudadas para o segundo estágio, que foram de 60 °C e 70 °C. Estas temperaturas estão dentro do intervalo das típicas faixas de temperatura de secagem de produtos alimentícios, que vão de 40 a 80 °C (AVERSA et al., 2007), visto que apresentam razoável eficiência de secagem sem afetar exageradamente o conteúdo nutricional das frutas desidratadas. O tempo de parada da secagem foi estabelecido sob o critério de que as amostras atingissem uma umidade final de aproximadamente 9 % (± 2), apresentando atividade de água inferior a 0,6 e textura e sabor agradáveis. A umidade inicial das amostras foi previamente estimada e a parada foi baseada na massa das bandejas com as amostras, previamente calculado para a umidade final desejada. A velocidade do ar de ambos secadores foi de aproximadamente 1 m/s.

Para todas as condições testadas foram determinadas a cinética da secagem para as duas etapas, através de pesagens periódicas das amostras. Vinte e cinco amostras pesando cerca de 120 g foram colocadas em três das bandejas metálicas e dezesseis amostras em uma das bandejas para determinar a umidade de equilíbrio, a qual foi mantida no secador até atingir peso constante. As bandejas foram pesadas em balança semianalítica (marca Gehaka, modelo BK 4000, Brasil) a cada 10 minutos durante os 40 minutos iniciais da secagem, a cada 20 minutos até completar 2 horas e a cada 30 minutos durante o restante do tempo de secagem. Na Figura 5 é possível observar a disposição das amostras nas bandejas e no secador. Toda vez que as amostras foram pesadas, as bandejas dentro dos secadores foram alternadas para que não houvesse interferência do local das amostras dentro do secador, uma vez que a velocidade do ar de secagem apresenta pequenas variações nos diferentes pontos do secador.

Em todos os ensaios de secagem também foram determinados sólidos solúveis, sólidos totais, atividade de água, cor, e foi verificada a retenção de carotenoides.

Figura 5: Disposição das amostras em bandejas de alumínio (à esquerda no momento da pesagem e à direita dentro do secador).



3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.4.1 Determinação da espessura e diâmetro das amostras de manga

Foram determinados a espessura e o diâmetro de oito fatias de manga, em dois pontos diferentes, totalizando trinta e duas medidas por amostragem. Estas medidas foram realizadas nas amostras *in natura* e secas, e utilizadas para calcular a variação volumétrica das amostras durante o processo de secagem. A espessura foi medida por meio de um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25SB, Japão) e o diâmetro, pelo uso de um paquímetro (Stainless Hardened, 806178, Estados Unidos). As médias e desvios-padrão das espessuras e diâmetros iniciais e finais, para todas as secagens, estão apresentados na Tabela 1 do Apêndice A.

3.4.2 Determinação dos sólidos solúveis

Sólidos solúveis foram medidos em refratômetro digital portátil (HANNA instruments, HI 96801, Romênia), em quadruplicata, para controle do grau de maturação da fruta, com resultado expresso em °Brix.

3.4.3 Sólidos totais

Aproximadamente 3 gramas de amostra foram pesadas, em triplicata, em pesa-filtro de vidro com tampa esmerilhada. Sólidos totais das amostras *in natura* e secas foram determinados através de método gravimétrico, a 60 °C em estufa a vácuo (Tecnal, TE-395, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante (AOAC, 1995).

3.4.4 Determinação da Atividade de água

A atividade de água das amostras foi determinada em triplicata, a 25 °C, usando um higrômetro elétrico (Axair Ltd., Novasina, Aw Sprint, Suíça).

3.4.5 Determinação da Cor

As análises de cor foram realizadas para as amostras de manga *in natura* e secas, em todos os ensaios de secagem. Esta foi determinada através de espectrofotômetro de bancada (HunterLab, ColorFlex45/0, Estados Unidos). As amostras foram acomodadas em um copo de vidro em algumas camadas, de maneira a não sobrar espaços não cobertos. Em seguida o copo de vidro foi tampado e coberto com um copo plástico preto para a leitura da cor. O software Universal versão 4.10 foi o utilizado nas análises do ColorFlex, com as configurações: iluminante D65, observador a 10° e leitura dos valores absolutos de L* (lightness - claridade), a* (redness - avermelhado) e b* (yellowness - amarelado).

O modelo de cor uniforme definido pela CIE usa os valores conhecidos como L*, a* e b* e o sistema é chamado CIE L*a*b* (ou CIELAB). Este sistema proporciona diferenças de cor mais uniformes em relação à percepção humana, visto que o olho humano não apresenta tamanha sensibilidade (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). Dos parâmetros nele contidos L* é a dimensão da claridade, em que L*=100 representa o branco e L* = 0, o preto. O ponto a* representa o valor entre o verde (- a*) e o vermelho (+ a*), enquanto que o b* representa o valor entre o azul (- b*) e o amarelo (+ b*). As análises da cor foram realizadas em quadruplicata, sendo que para cada análise a leitura foi registrada em quatro posições para o copo de vidro, ou seja, nos ângulos de 0°, 90°, 180° e 270°.

Além dos parâmetros L*, a* e b*, os dados de cor foram analisados através do grau de intensidade ou saturação da cor, representada pelo croma (C*), e pelo grau de tonalidade,

representado pelo ângulo hue (h^*), definidos pelas equações 1 e 2, respectivamente (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013):

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

$$h^* = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2)$$

Os resultados dos parâmetros de cor foram normalizados para a análise estatística, visando diminuir a influência das condições iniciais da matéria prima. A normalização foi realizada dividindo-se os valores obtidos após secagem pelos valores das amostras antes da secagem.

3.4.6 Determinação de carotenoides e porcentagem de retenção

A análise de carotenoides foi realizada em triplicata no menor tempo possível e evitando ao máximo a exposição ao oxigênio, luz e temperaturas elevadas, visando evitar a degradação dos carotenoides durante esse procedimento. As vidrarias para análise foram cobertas com papel alumínio e as luzes do laboratório foram parcialmente apagadas. Para tal análise foram utilizadas amostras liofilizadas, trituradas e armazenadas em congelador, antes e após as secagens.

O teor de carotenoides totais foi determinado de acordo com o método descrito por Rodriguez-Amaya e Kimura (2004). Os carotenoides, em aproximadamente 1,0 g de amostra fresca liofilizada e 1,8 g de amostra seca e liofilizada, foram extraídos com acetona utilizando um homogeneizador Turrtec (TE-102, Tecnal, Brasil). O homogeneizado foi filtrado a vácuo em funil com placa de vidro sinterizado (porosidade G2) e as extrações prosseguiram até o resíduo se apresentar destituído de cor (3 a 6 extrações de aproximadamente 1 minuto).

Em um funil de separação contendo aproximadamente 10 mL de éter de petróleo, foi adicionada uma porção do extrato de carotenoides em acetona, seguido de adição cuidadosa de água destilada (aproximadamente 400 mL). Após a separação das fases, a fase inferior, constituída de água e acetona, foi descartada. Em seguida, a fase etérea foi lavada cinco vezes com água destilada para a remoção completa da acetona. Após o descarte da água da última lavagem, o extrato etéreo foi recolhido em um balão volumétrico de 25 mL, fazendo-o passar por funil de vidro contendo algodão e uma pequena porção de sulfato de sódio anidro (~ 2 g)

para remoção de eventual água residual. Após o ajuste do volume do extrato etéreo, a absorvância no comprimento de onda de 450 nm (β -caroteno) foi medida num espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, GENESYS 10S UV-VIS, EUA).

O teor de carotenoides totais das amostras, antes e após secagem, em $\mu\text{g/g}$ e expresso como β -caroteno foi calculado utilizando valor de absorvância ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$) de 2592 e a Equação (3).

$$C (\mu\text{g} / \text{g}) = \frac{\text{absorvância} \times \text{volume (mL)} \times 10^4}{A_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{massa da amostra (g)}} \quad (3)$$

A retenção de carotenoides ao longo do processo foi calculada levando em consideração a massa da amostra antes (inicial) e após (final) o processo, de acordo com Murphy et al. (1975), Equação 4.

$$\text{Ret}(\%) = \frac{C_f}{C_i} \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

em que *Ret* é a retenção de carotenoides durante o processo, C_f é o conteúdo final de carotenoides nas amostras, após o processo; C_i é o conteúdo inicial de carotenoides nas amostras, antes do processo, os últimos em micrograma de β -caroteno por grama de amostra; M_f representa a massa de amostras após o processo; M_i , a massa inicial de amostras, antes do processo, as últimas em base seca.

3.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SECAGEM

Na secagem de frutas a maior parte do processo transcorre no período de taxa decrescente; pois quando é detectado o período de taxa de secagem constante, este é muito curto comparado ao período total de secagem (NIETO; CASTRO; ALZAMORA, 2001; MOLINA FILHO; FRASCARELI; MAURO, 2016). Molina Filho et al. (2016) encontrou períodos de 20 a 30 minutos de taxa secagem constante de abóboras, hortaliça que apresenta conteúdo de água acima de 90 % em base úmida. Entretanto, Nieto, Castro e Alzamora (2001), investigando a secagem de mangas a 60 °C, reportaram a inexistência de taxa constante no processo de desidratação dessa fruta.

No presente trabalho, a análise de temperatura da superfície de pedaços de manga no primeiro estágio de secagem mostrou variação crescente da temperatura desde os instantes iniciais do processo. Posteriormente, gráficos de taxas de secagem também confirmaram a ausência de período de taxa constante. Diante disso, concluiu-se que essa etapa é caracterizada pela superfície parcialmente insaturada, em que algumas áreas da fruta em pedaços encontram-se saturadas, enquanto outras já se encontram insaturadas. Assumiu-se controle predominante interno de transferência de massa. Portanto, o modelo de difusão foi utilizado para descrever a cinética de secagem durante o primeiro e o segundo estágio de secagem.

Grande parte dos modelos matemáticos que descrevem os processos de secagem no período de taxa decrescente baseia-se na teoria da difusão líquida de água. Essa teoria é representada pela segunda lei de Fick (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2001; CREMASCO, 1998), apresentada na forma geral pela Equação 5, a seguir:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D \nabla^2 \rho_w \quad (5)$$

em que D é a difusividade ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ρ_w = concentração mássica de água ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e t é o tempo, em s.

A Equação de Fick, numa forma aproximada que assume concentração de sólidos constante, pode ser reescrita em termos de fração mássica em base seca, mediante a substituição da seguinte Equação:

$$\rho_w = \rho_s X_w \quad (6)$$

em que ρ_s é a concentração mássica de sólidos ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e X_w é a fração mássica da água em base seca ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de matéria seca).

O resultado é dado pela Equação a seguir:

$$\frac{\partial X_w}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 X_w \quad (7)$$

em que D_{ef} é uma difusividade efetiva ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), uma vez que a difusão da água ocorre em meio multifásico e multicomponente, que o sólido apresenta porosidade e tortuosidade e se deforma consideravelmente durante o processo.

Para o caso unidimensional, a Equação (7) foi sujeita à condição inicial e condições de contorno, considerando-se que a fatia de manga apresenta geometria de uma placa infinita, cuja espessura tem dimensão $-L < z < L$:

$$t \leq 0, \quad X_w = X_w^0 \quad (8)$$

$$t > 0, \quad z = 0, \quad \left. \frac{\partial X_w}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (9)$$

$$t > 0, \quad z = \pm L, \quad X_w = X_w^{eq} \quad (10)$$

A solução analítica da Equação de difusão integrada para uma placa infinita, cuja espessura é descrita segundo $-L < z < L$, é apresentada a seguir (CRANK, 1975; CREMASCO, 1998):

$$X = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\gamma_n^2} e^{(-\gamma_n^2 Fo)} \quad (11)$$

em que $\gamma_n = (2n+1)\frac{\pi}{2}$ e $Fo = D_{ef} t/L^2$; n é o número de termos da série; t é o tempo em (s); L é metade da espessura inicial da amostra (m).

Na forma expandida, a Equação anterior pode ser apresentada como (CRANK, 1975):

$$\mathbf{X} = \frac{\bar{X}_w(t) - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[- (2n-1)^2 \frac{\pi^2 D_{ef} t}{4L^2} \right] \quad (12)$$

em que: \mathbf{X} é o teor de água residual, em base seca (adimensional); \bar{X}_w é o teor de água médio, em $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de matéria seca, no tempo t (s); X_w^{eq} é o teor de água no equilíbrio, em $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de matéria seca; X_w^0 indica o teor de água inicial (para $t = 0$), em $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de matéria seca; D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo de umidade, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

O coeficiente de difusão foi determinado através do ajuste da Equação (12) aos dados experimentais, utilizando 12 termos da série. A aplicação de um método aproximado que incorpora espessuras que variam em função do teor de água ou mesmo espessuras médias, nas soluções analíticas integradas da Equação de Fick, tem sido uma alternativa para diminuir a influência do encolhimento na estimativa de coeficientes efetivos de difusão (GARCIA; MAURO; KIMURA, 2007).

No presente trabalho, primeiramente consideraram-se as medidas das espessuras das amostras, antes e após secagem, sendo que com estas medidas e as respectivas umidades, determinaram-se expressões lineares para descrever a espessura como uma função da umidade, em base seca ($e = a + bX$). A linearidade se baseia no fato de que coeficientes de encolhimento mostram comportamento bastante proporcional ao volume de água perdido em quase toda a extensão da secagem (LOZANO; ROTSTEIN; URBICAIN, 1980; MOLINA FILHO, 2011). Calculou-se, então, a difusividade efetiva, utilizando-se método aproximado no qual a espessura (e) é incorporada na Equação (12) no lugar de $2L$. No entanto, para as secagens contínuas, os valores preditos desviaram-se um pouco dos observados.

Por essa razão, ao invés de se utilizar a dimensão característica (e) medida experimentalmente, esta foi estimada a partir da variação volumétrica da fruta durante a secagem, assumindo-se que a variação de cada uma das dimensões do sólido ocorreria igualmente, na mesma proporção, conforme descrito pela Equação (13) (MOLINA FILHO; FRASCARELI; MAURO, 2016):

$$\frac{e}{e_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

em que e é a espessura (m) em um instante t (s), e_0 é a espessura no instante inicial ($t=0$), V é o volume (m^3) em um instante t e V_0 é o volume em $t = 0$.

Os volumes foram calculados com base nas medidas de espessura e diâmetro das amostras de manga, antes e após cada experimento de secagem. A variação unidimensional, de acordo com a Equação (13), foi descrita em função do teor de água, em base seca, para cada ensaio individual, e foi incorporada na equação de Fick (Equação 12), para ajuste do modelo aos resultados experimentais.

Para determinar as difusividades do segundo estágio, a umidade residual foi calculada com a umidade inicial correspondente à umidade com que a amostra deixou o primeiro estágio.

Para as condições de contorno de interface, foi atribuída uma condição constante de superfície em ambos estágios da secagem intermitente. O primeiro estágio de secagem, à temperatura de 80 e 95 °C, por 40 minutos, teve a condição de contorno aproximada, considerando que a temperatura da superfície manteve-se baixa e a umidade relativa, nas proximidades da interface, alta. Os valores corresponderam a conteúdos de umidade de equilíbrio próximos àqueles determinados para secagens a 60 °C, isto é, em torno de 6 a 8%.

Esse valor coincide com valores tomados de isotermas de mangas a 50 °C e a 60 °C (HUBINGER et al., 1992; TELIS-ROMERO et al., 2005; TALLA et al., 2005) em umidades relativas altas (30 – 50 %).

A condição de contorno do segundo estágio de secagem considerou a umidade de equilíbrio nas condições do ar de secagem, a qual foi obtida pelo método dinâmico. Para tanto, as amostras permaneceram no secador até atingirem o equilíbrio com as condições do ar de secagem (massa constante entre as pesagens) e, em seguida, seu conteúdo de água foi determinado analiticamente. Vale ressaltar que essa umidade foi determinada em cada ensaio de secagem.

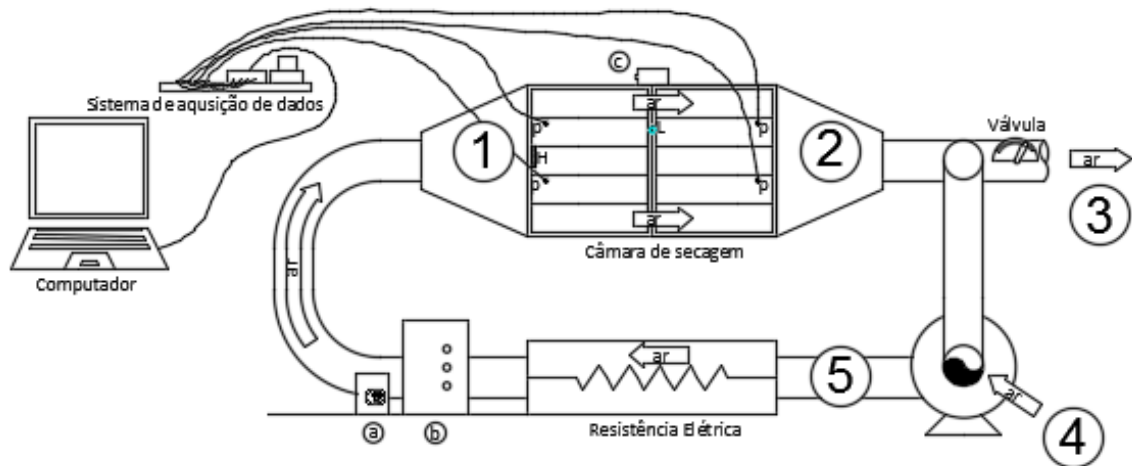
3.6 TAXA DE SECAGEM E BALANÇO DE ENERGIA

As taxas de secagem foram calculadas a partir das curvas de secagem, determinadas mediante umidade inicial e pesagens sucessivas das amostras durante a secagem. Em seguida, foram realizados balanços de energia considerando a secagem adiabática e partindo-se do princípio de um equilíbrio perfeito entre o ar removido do secador e o ar que realimenta o equipamento. Portanto, considerou-se a massa total de ar no interior do secador constante. As propriedades do ar ambiente e aquecido (entalpia e umidade absoluta) foram determinadas através de uma carta psicrométrica considerando a altitude de São José do Rio Preto (489 m). Os valores de entalpia e umidade absoluta do ar ambiente foram obtidos utilizando-se a média dos valores de temperatura e umidade relativa do ar registrados em cada dia de secagem. O volume úmido foi calculado de acordo com a Equação 14 (TREYBAL, 1980):

$$v_i = (0,00287 + 0,00462 \times Y) \times (T + 273) \quad (14)$$

em que: v é o volume úmido, em m^3 de mistura $\cdot \text{kg ar seco}^{-1}$; Y é a umidade absoluta do ar, em $\text{kg vapor} \cdot \text{kg ar seco}^{-1}$; T é a temperatura, em °C; i representa a posição dentro do secador conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6: Diagrama esquemático do secador. (a) inversor de frequência; (b) disjuntor geral e acionadores das resistências; (c) controlador de temperatura; (p) PT 100; (H) higrômetro; (L) sensor de temperatura acoplado ao controlador (FILIPPIN, 2015).



A vazão de ar seco na posição 1 (Figura 6) pode ser calculada baseada na velocidade do ar medida instrumentalmente dentro do secador, sua área transversal e o volume úmido, conforme a Equação (15):

$$\dot{m}_1 = \frac{v \cdot S}{v_1} = \frac{\dot{Q}_1}{v_1} \quad (15)$$

em que \dot{m}_1 é a taxa de ar seco que escoar na posição (1) do secador ($\text{kg ar seco} \cdot \text{s}^{-1}$), \dot{Q}_1 é a vazão de ar da mistura ($\text{m}^3 \text{ mistura} \cdot \text{s}^{-1}$) e v_1 é o volume úmido ($\text{m}^3 \text{ de mistura} \cdot \text{kg ar seco}^{-1}$) na posição (1) do secador.

Considerando que a massa de o ar seco que chega às bandejas seja a mesma que sai das bandejas, então:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (16)$$

em que \dot{m} é a taxa de ar seco que escoar pelo secador ($\text{kg ar seco} \cdot \text{s}^{-1}$) e o subíndice representa a posição no secador.

A umidade absoluta do ar que deixa as bandejas (posição 2) foi determinada segundo a Equação (17):

$$Y_2 = Y_1 + \frac{\dot{E}}{\dot{m}_1} \quad (17)$$

em que Y é a umidade absoluta do ar ($\text{kg vapor} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ar seco}$) e \dot{E} representa a taxa de água evaporada, em $\text{kg vapor} \cdot \text{s}^{-1}$, calculada a partir das curvas de secagem experimentais.

A massa de ar seco que sai do secador a uma taxa \dot{m}_3 (posição 3) pode ser encontrada através da Equação (18), resultante de um balanço de massa:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 \cdot \left(\frac{Y_2 - Y_1}{Y_2 - Y_4} \right) \quad (18)$$

A taxa de ar fresco que entra (posição 4) é equivalente à taxa de ar que deixa o secador (posição 3), logo:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 \quad (19)$$

em que \dot{m}_3 e \dot{m}_4 são as taxas de ar seco nas posições 3 e 4 respectivamente.

A porcentagem de ar reciclado em relação ao ar que deixa o secador, variou entre 96 e 97,5%, sendo estimada através da Equação (20):

$$\text{Reciclo (\%)} = \frac{(\dot{Q}_1 - \dot{Q}_3)}{\dot{Q}_1} = \frac{(\dot{m}_1 v_1 - \dot{m}_3 v_3) \cdot 100}{\dot{m}_1 v_1} \quad (20)$$

Considerando uma secagem adiabática, a entalpia do ar que passa pelas resistências pode ser calculada segundo:

$$H_5 = \frac{(\dot{m}_1 - \dot{m}_3) H_1 + \dot{m}_4 H_4}{(\dot{m}_1 - \dot{m}_3) + \dot{m}_4} \quad (21)$$

em que H é a entalpia do ar aquecido ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ar seco}$).

Dessa forma, a quantidade de energia necessária para aquecer o ar pode ser calculada pela diferença entre a energia antes e depois das resistências:

$$\dot{q} = \dot{m}_1 H_1 - \dot{m}_1 H_5 \quad (22)$$

Dado que a taxa de secagem decresce durante o processo, a energia requerida para aquecer o ar foi calculada para cada período entre pesagens sucessivas, sob a hipótese de que a evaporação ocorria em regime estacionário dentro de cada um dos períodos.

3.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As réplicas das análises foram expressas na forma de média \pm desvio, e algumas médias foram avaliadas estatisticamente usando o programa Minitab 16[®], mediante Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey, considerando-se um nível de significância de 0,05.

Os ajustes do modelo matemático da Lei de Fick às curvas experimentais de secagem foram realizados com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963) usado na estimativa dos parâmetros de modelos não lineares pelo critério dos mínimos quadrados. Para avaliar a capacidade do modelo matemático para representar a operação de secagem, foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2), sendo os melhores ajustes identificados por valores de R^2 próximos de 1; e também pelo erro relativo médio (P %) definido pela Equação (23) (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985).

$$P (\%) = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{|y^{\text{exp}} - y^{\text{cal}}|}{y^{\text{exp}}} \quad (23)$$

em que: y^{exp} representa o valor experimental; y^{calc} , o valor calculado; n é o número de observações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES DE SECAGEM – TEMPERATURA SUPERFICIAL

Ensaio preliminares de secagem foram realizados para determinação dos valores das variáveis de estudo. As temperaturas programadas no secador foram 80 °C e 95 °C e o tempo do primeiro estágio e temperaturas do segundo estágio foram definidos em função das curvas (Figura 7) e dos valores apresentados na Tabela 1, que correspondem ao acompanhamento da temperatura de algumas fatias de manga durante o início da secagem. Como descrito no item 3.2, as curvas foram obtidas através da média da temperatura de 9 termopares distribuídos em fatias dispostas em nove posições do secador, sendo cada ensaio realizado em triplicata.

As temperaturas limite presentes no gráfico correspondem às temperaturas estudadas para o segundo estágio, 60 °C e 70 °C. O critério de seleção do tempo para o primeiro estágio considerou o período necessário para que a temperatura do produto não ultrapassasse consideravelmente a temperatura do segundo estágio. Portanto, na Figura 7 e Tabela 1 é possível notar que a manga submetida à secagem a 95 °C demorou 40 minutos para apresentar temperatura igual a 60 °C, menor temperatura para o segundo estágio. Dessa forma, o tempo do primeiro estágio foi fixado em 40 min.

Figura 7: Aumento da temperatura média em função do tempo, da superfície de fatias de manga expostas a temperatura do ar da secagem de 80 °C e 95 °C, a $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

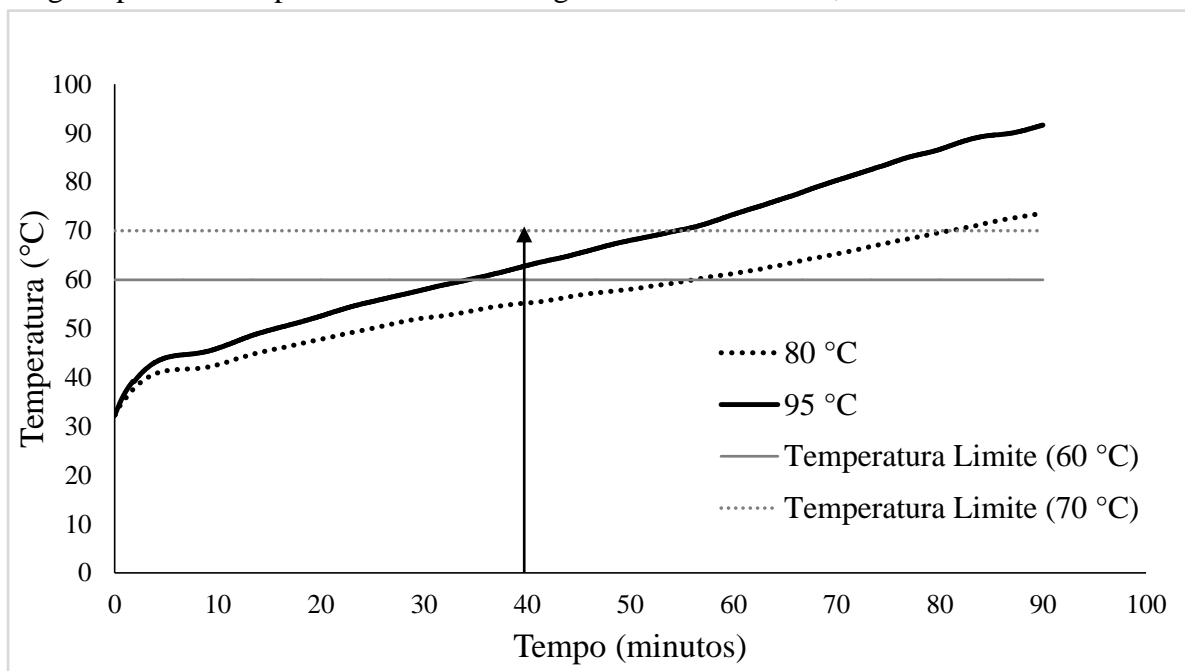


Tabela 1: Temperatura de superfície das fatias de manga como função do tempo de secagem a 80 °C e 95 °C.

Tempo de secagem (min)	T (80 °C)	T (95 °C)
0	32,3 ± 1,6	32,2 ± 1,8
10	42,6 ± 1,8	46,0 ± 2,3
20	47,8 ± 3,5	52,6 ± 4,2
30	52,2 ± 4,0	58,0 ± 4,1
40	55,2 ± 3,9	62,9 ± 5,1
50	58,1 ± 3,9	68,1 ± 6,2
60	61,2 ± 4,1	73,4 ± 7,0
70	65,3 ± 4,8	80,3 ± 7,1
80	69,6 ± 5,5	86,7 ± 6,2

4.2 SÓLIDOS SOLÚVEIS, TEOR DE ÁGUA E ATIVIDADE DE ÁGUA

Na Tabela 2 estão apresentados os valores dos sólidos solúveis, expressos em °Brix, para amostras *in natura* de cada secagem; o conteúdo de água (g/100 g amostra), obtidos nas amostras antes e após secagem; e a atividade de água (a_w), também para amostras *in natura* e secas.

Os teores de sólidos solúveis da manga *in natura* variaram de 8,6 a 12,9 °Brix. Segundo Lucena (2006), a evolução do teor de sólidos solúveis em manga varia de 7,0 a 17,4 °Brix, dependendo da variedade e do estágio de maturação do fruto, cuja tendência é de aumento com o avanço da maturação.

As umidades iniciais variaram pouco entre as secagens, de 81,78 a 85,95 %, sendo esses valores correspondentes ao maior e menor teor de sólidos solúveis, respectivamente, mostrando a perda de água com a maturação do fruto. As umidades finais também apresentaram-se próximas, variando de 7,23 % a 10,83 %.

As atividades de água da fruta, antes da secagem, variaram de 0,971 a 0,986, e após a secagem, de 0,345 a 0,465. A atividade de água quantifica a água disponível para crescimento de microrganismos e reações que causam deterioração dos produtos. Portanto, tendo em vista que ela possibilita prever a estabilidade dos alimentos, é considerada de grande importância para a indústria de alimentos (CELESTINO, 2010).

Todas as secagens ocasionaram diminuição da atividade da água a níveis seguros em relação ao desenvolvimento de microrganismos, uma vez que valores de atividade de água inferiores a 0,6 reduzem ou inativam o crescimento de microrganismos (YAN; SOUZA-GALLAGHER; OLIVEIRA, 2008).

Tabela 2: Temperatura e tempo das secagens contínuas e intermitentes, temperatura média no secador, umidade relativa nos secadores durante o processo, sólidos solúveis (°Brix) das mangas *in natura*, teor de água (g/100 g amostra) e atividade de água (a_w) das amostras antes e após as secagens. Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem.

Temperatura e tempo de secagem	T média no secador (°C)	UR (%) nos secadores	°Brix	Teor de água (b.u)		a_w	
				Antes secagem	Após secagem	Antes secagem	Após secagem
Secagens contínuas							
60 °C (360 min) – 1	60,03 ± 1,02	14,02 ± 0,73	12,75 ± 0,19	83,66 ± 0,78	8,96 ± 0,07	0,978 ± 0,001	0,394 ± 0,051
60 °C (360 min) – 2	60,10 ± 1,28	12,55 ± 0,70	10,03 ± 0,21	83,66 ± 0,06	8,33 ± 0,09	0,975 ± 0,001	0,423 ± 0,004
70 °C (300 min) – 1	70,04 ± 1,31	8,85 ± 0,33	12,93 ± 0,78	81,78 ± 0,05	7,23 ± 0,06	0,977 ± 0,002	0,345 ± 0,021
70 °C (300 min) – 2	70,14 ± 1,75	9,68 ± 0,43	10,50 ± 0,14	83,89 ± 0,04	7,29 ± 0,06	0,972 ± 0,002	0,345 ± 0,014
Secagens intermitentes							
80 °C (40 min) /	82,06 ± 3,50 /	7,27 ± 0,55 /	11,08 ± 0,21	82,41 ± 0,02	9,38 ± 0,35	0,986 ± 0,002	0,465 ± 0,017
60 °C (230 min) – 1	59,98 ± 0,95	13,36 ± 0,50					
80 °C (40 min) /	81,70 ± 2,50 /	6,84 ± 0,40 /	9,68 ± 0,15	82,87 ± 0,15	9,93 ± 0,20	0,971 ± 0,001	0,407 ± 0,004
60 °C (230 min) – 2	59,98 ± 1,24	13,19 ± 0,55					

80 °C (40 min) /	81,20 ± 3,37 /	7,23 ± 0,56 /	10,98 ± 0,10	82,77 ± 0,01	8,33 ± 0,11	0,976 ± 0,002	0,449 ± 0,006
70 °C (200 min) – 1	70,04 ± 1,46	10,14 ± 5,19					
80 °C (40 min) /	80,58 ± 2,44 /	6,91 ± 0,45 /	12,53 ± 0,10	83,52 ± 0,04	8,34 ± 0,13	0,985 ± 0,002	0,380 ± 0,019
70 °C (200 min) – 2	70,40 ± 2,12	8,32 ± 0,63					
95 °C (40 min) /	96,13 ± 2,54 /	5,44 ± 0,22 /	11,28 ± 0,15	83,91 ± 0,03	9,07 ± 0,13	0,981 ± 0,001	0,433 ± 0,002
60 °C (200 min) – 1	60,09 ± 1,37	13,34 ± 0,60					
95 °C (40 min) /	94,73 ± 1,72 /	5,01 ± 0,21 /	9,65 ± 0,13	83,12 ± 0,04	10,83 ± 0,12	0,980 ± 0,003	0,414 ± 0,023
60 °C (200 min) – 2	60,25 ± 1,92	10,69 ± 1,27					
95 °C (40 min) /	96,17 ± 3,22 /	5,11 ± 0,26 /	8,60 ± 0,12	85,95 ± 0,03	7,60 ± 0,14	0,977 ± 0,001	0,427 ± 0,025
70 °C (170 min) – 1	69,99 ± 1,72	9,02 ± 0,46					
95 °C (40 min) /	95,88 ± 3,15 /	4,96 ± 0,30 /	12,05 ± 0,24	83,61 ± 0,04	8,86 ± 0,10	0,986 ± 0,001	0,411 ± 0,017
70 °C (170 min) – 2	70,27 ± 2,05	8,24 ± 0,38					

4.3 CINÉTICA DE SECAGEM

A Tabela 3 apresenta os coeficientes de difusão da água (D_{ef}) e os valores de R^2 e P (%). As difusividades foram determinadas de acordo com a Equação (12), considerando o encolhimento da amostra a partir da variação volumétrica da água (Equação 13). As espessuras e diâmetros, iniciais e finais, medidos nas amostras de cada secagem e utilizados para calcular a variação volumétrica das amostras, assim como a espessura final calculada segundo a Equação (13), encontram-se na Tabela 1 do Apêndice A. A partir da determinação dos coeficientes, foram construídos os gráficos de umidade (base seca) em função do tempo (Figura 8), nos quais são comparados os dados experimentais e calculados, em base seca.

Os coeficientes de difusão do primeiro estágio de secagem apresentaram valores bem maiores do que no segundo estágio, o que era esperado devido à redução da temperatura. Valores de difusividade para o segundo estágio de secagem, nas mesmas temperaturas das secagens contínuas, mostraram-se próximos, evidenciando que o primeiro estágio não influenciou nos coeficientes de difusão.

Os coeficientes de determinação (R^2) e erro relativo médio (P %) mostram ótima eficiência dos ajustes, com valores de R^2 acima de 0,995 e P % menores que 2% para o primeiro estágio das secagens intermitentes. Para o segundo estágio, apesar dos valores de P % estarem acima de 10%, os valores encontrados para R^2 estão acima de 0,986, indicando ajustes razoáveis (Tabela 3).

Os gráficos de umidade (base seca) em função do tempo (Figura 8) mostram que os valores preditos resultaram próximos dos observados para as secagens contínuas e para ambos os estágios das secagens intermitentes. Pelas Figuras 8a e 8b constata-se que, quando as secagens foram contínuas, a repetição do ensaio ficou um pouco distante, principalmente para as secagens a 60 °C. Esse fato está relacionado a pelo menos duas causas, a diferença entre o conteúdo de água inicial das mangas e a diferença entre as umidades relativas dentro do secador. Isso pode ser verificado na Tabela 2: na primeira secagem a 60 °C a umidade relativa média no secador foi de 14,0 %, e sua repetição, 12,6 %. A 70 °C as diferenças foram menores, porém, afetaram ligeiramente a difusividade, sendo que na primeira secagem a UR no secador foi de 8,9 % e, em sua repetição, 9,7 %.

Corzo, Bracho e Alvarez (2008), ao calcularem a difusividade da água em secagens de manga em fase de maturação, às temperaturas de 60 e 70 °C e velocidade do ar de secagem de 1,8 m/s, obtiveram valores de 2,47 e $2,80 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente, resultados similares

aos encontrados no presente trabalho, que também revelaram aumento do coeficiente de difusão com o aumento da temperatura.

Com relação ao método aproximado de incorporação do encolhimento na Equação (12), quando se compara a utilização das medições experimentais de espessura com aquelas estimadas pela Equação (13), a qual considera variações proporcionais em todas as dimensões, essa última mostrou ser superior, tendo como critério a eficiência do ajuste do modelo aos dados das secagens contínuas. As medidas diretas também estimam coeficientes de difusão menores que aqueles calculados com a espessura da Equação (13). A menor difusividade se deve ao fato de que as espessuras finais medidas são menores do que as estimadas sob a consideração de que as variações ocorrem igualmente em todas as dimensões. Durante a secagem houve encolhimento preferencial da dimensão espessura (Tabela 1, Apêndice A), daí a inferioridade do seu valor medido experimentalmente. Uma análise da Equação (12) mostra que, quanto menor for a distância considerada para a difusão da substância, menor será seu coeficiente. Por outro lado, uma vez que o modelo de Fick (Equação 5) não considera a variação da área de transferência de massa durante o processo de secagem, a difusividade resultante do ajuste será sempre menor do que o valor que seria encontrado caso esse termo fosse considerado (MOLINA FILHO, 2011). Sendo assim, as dimensões da fatia afetam a estimativa da difusividade de maneira oposta, isto é, a não consideração da redução da espessura conduz a valores maiores de difusividade enquanto que a não consideração da redução da área de transferência conduz a valores menores.

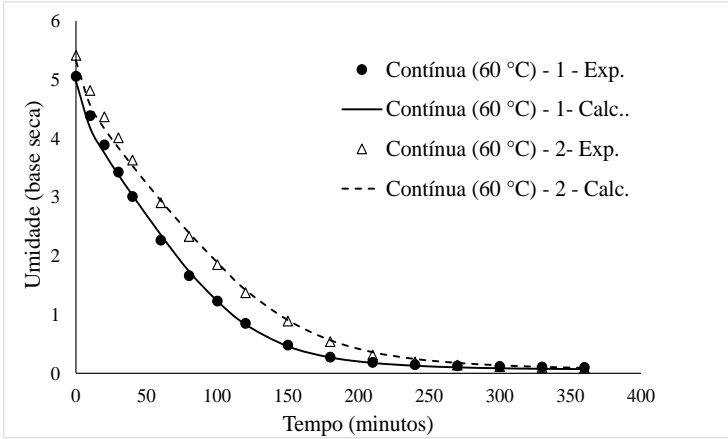
Portanto, o método de encolhimento utilizado, que considerou encolhimento similar em todas as dimensões, provou ser adequado para ajustar os dados experimentais de manga desidratada, provavelmente porque compensou o efeito de não se computar a redução da área superficial de transferência de massa durante a secagem. Garcia; Mauro e Kimura (2007) e Molina Filho; Frascareli e Mauro (2016) utilizaram esse mesmo método de incorporação do encolhimento volumétrico e também concluíram ser adequado para ajustar os dados experimentais de abóbora durante a secagem. Por outro lado, Filippin (2016), ao secar fatias de maçãs com casca, observou pouco encolhimento da área superficial, possivelmente porque a casca exerceu alguma resistência à deformação, além das características do tecido. A autora também utilizou o método aproximado para considerar a redução da espessura durante a secagem, porém, inserindo a medida experimental da mesma, conseguiu obter bons ajustes da equação de difusão aos dados experimentais. Conclui-se, portanto, que esse resultado deve-se à menor variação da área de transferência de massa das fatias de maçã com casca, em comparação com fatias de manga e fatias de abóbora.

Além da influência da casca da maçã sobre a resistência à deformação radial, a característica porosa do tecido da maçã deve ter influenciado na menor deformação em comparação com o tecido de manga e de abóbora, menos porosos. Garcia; Mauro e Kimura (2007) reportaram que a abóbora possuía densidade próxima de 1, sugerindo baixa porosidade, enquanto que em maçãs foram estimadas porosidades de cerca de 20 a 25 % de seu volume (AGUILERA; STANLEY, 1999).

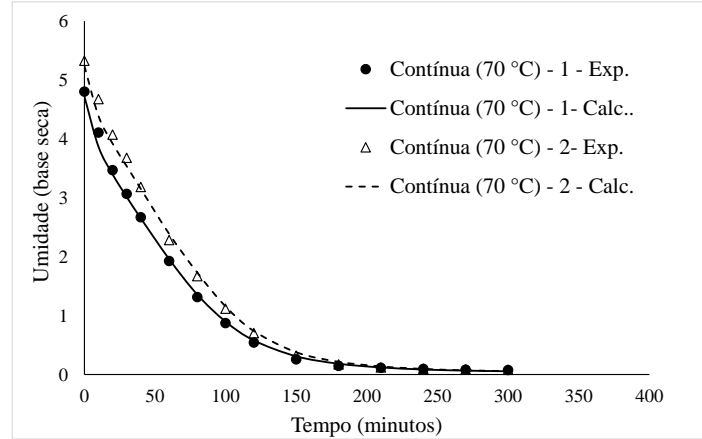
Tabela 3: Coeficientes de difusão da água determinados para secagens contínuas e intermitentes com respectivos coeficientes de determinação (R^2) e erro relativo médio ($P \%$). Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem.

Secagem	Total				1º Estágio Secagem				2º Estágio Secagem			
	$D_{ef} \times 10^{10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2	$P \%$	Média ± Desvio	$D_{ef} \times 10^{10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2	$P \%$	Média ± Desvio	$D_{ef} \times 10^{10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2	$P \%$	Média ± Desvio
Secagens contínuas												
Contínua (60 °C) – 1	2,4	0,998	17,8	2,2 ± 0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Contínua (60 °C) – 2	2,0	0,997	13,9		-	-	-	-	-	-	-	-
Contínua (70 °C) – 1	2,9	0,998	14,3	2,8 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Contínua (70 °C) – 2	2,8	0,997	13,3		-	-	-	-	-	-	-	-
Secagens intermitentes												
Intermitente (80 °C/60 °C) – 1	-	-	-	-	4,1	0,997	1,1	3,88 ± 0,27	2,4	0,992	14,0	2,1 ± 0,4
Intermitente (80 °C/60 °C) – 2	-	-	-	-	3,7	0,997	1,2		1,8	0,988	14,0	
Intermitente (80 °C/70 °C) – 1	-	-	-	-	3,9	0,995	1,4	3,78 ± 0,19	2,9	0,991	16,9	2,9 ± 0,1
Intermitente (80 °C/70 °C) – 2	-	-	-	-	3,7	0,997	0,9		2,8	0,992	25,7	
Intermitente (95 °C/60 °C) – 1	-	-	-	-	4,5	0,997	1,7	4,91 ± 0,52	2,4	0,992	13,0	2,4 ± 0,1
Intermitente (95 °C/60 °C) – 2	-	-	-	-	5,3	0,999	0,8		2,3	0,987	13,4	
Intermitente (95 °C/70 °C) – 1	-	-	-	-	5,6	0,998	1,3	5,16 ± 0,63	3,3	0,986	29,2	3,0 ± 0,4
Intermitente (95 °C/70 °C) – 2	-	-	-	-	4,7	0,997	1,2		2,7	0,986	23,1	

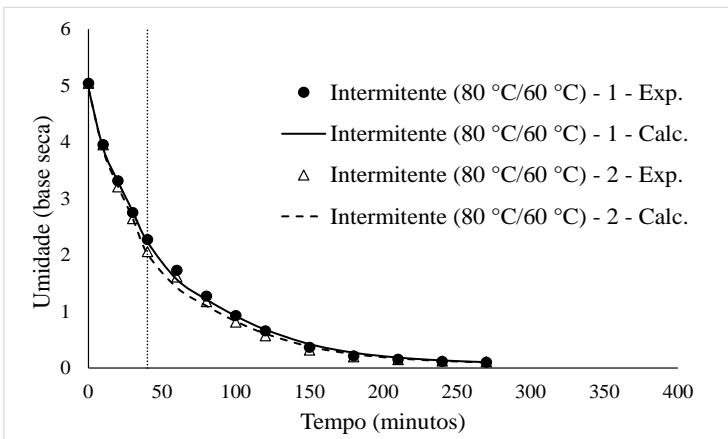
Figura 8: Comparação entre conteúdo de água (base seca) experimental (Exp.) e calculado (Calc.) de acordo com a Lei de Fick para as seguintes secagens: (a) contínua 60 °C, (b) contínua 70 °C, (c) intermitente 80 °C / 60 °C, (d) intermitente 80 °C / 70 °C, (e) intermitente 95 °C / 60 °C e (f) intermitente 95 °C / 70 °C; a linha pontilhada separa os estágios da secagem.



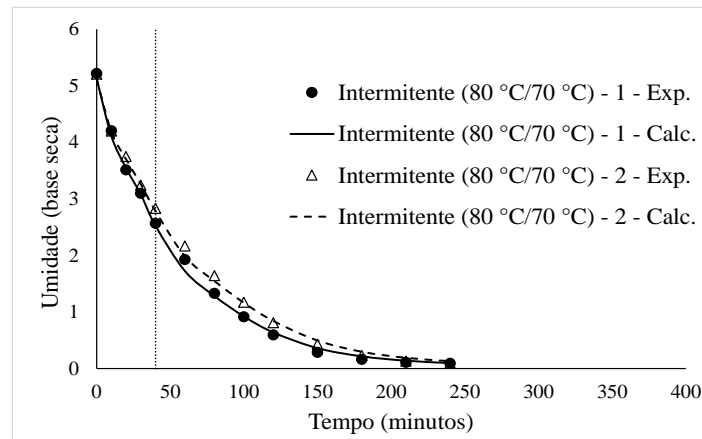
(a)



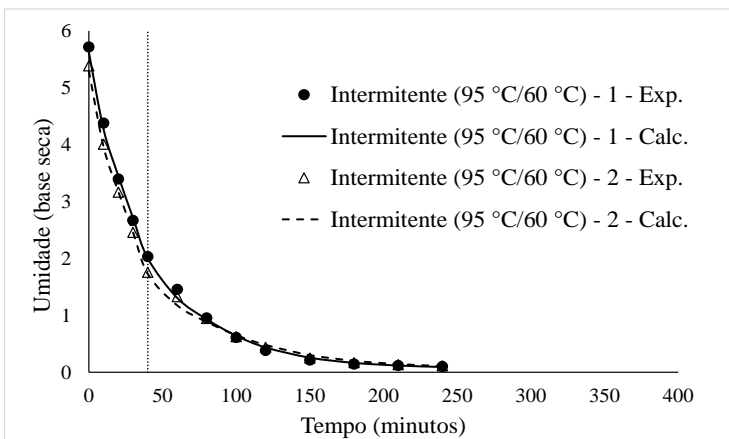
(b)



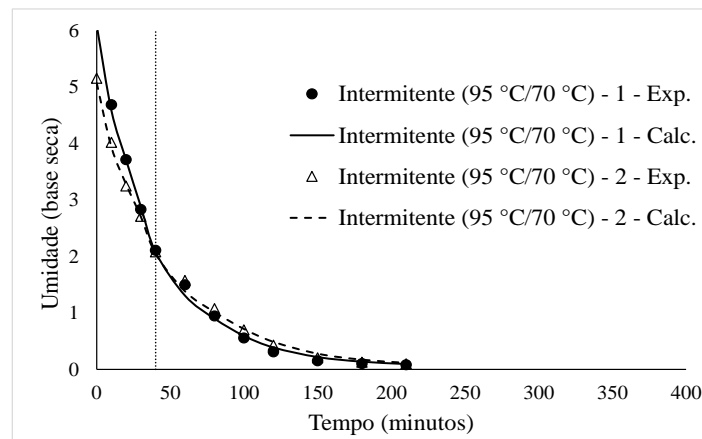
(c)



(d)



(e)



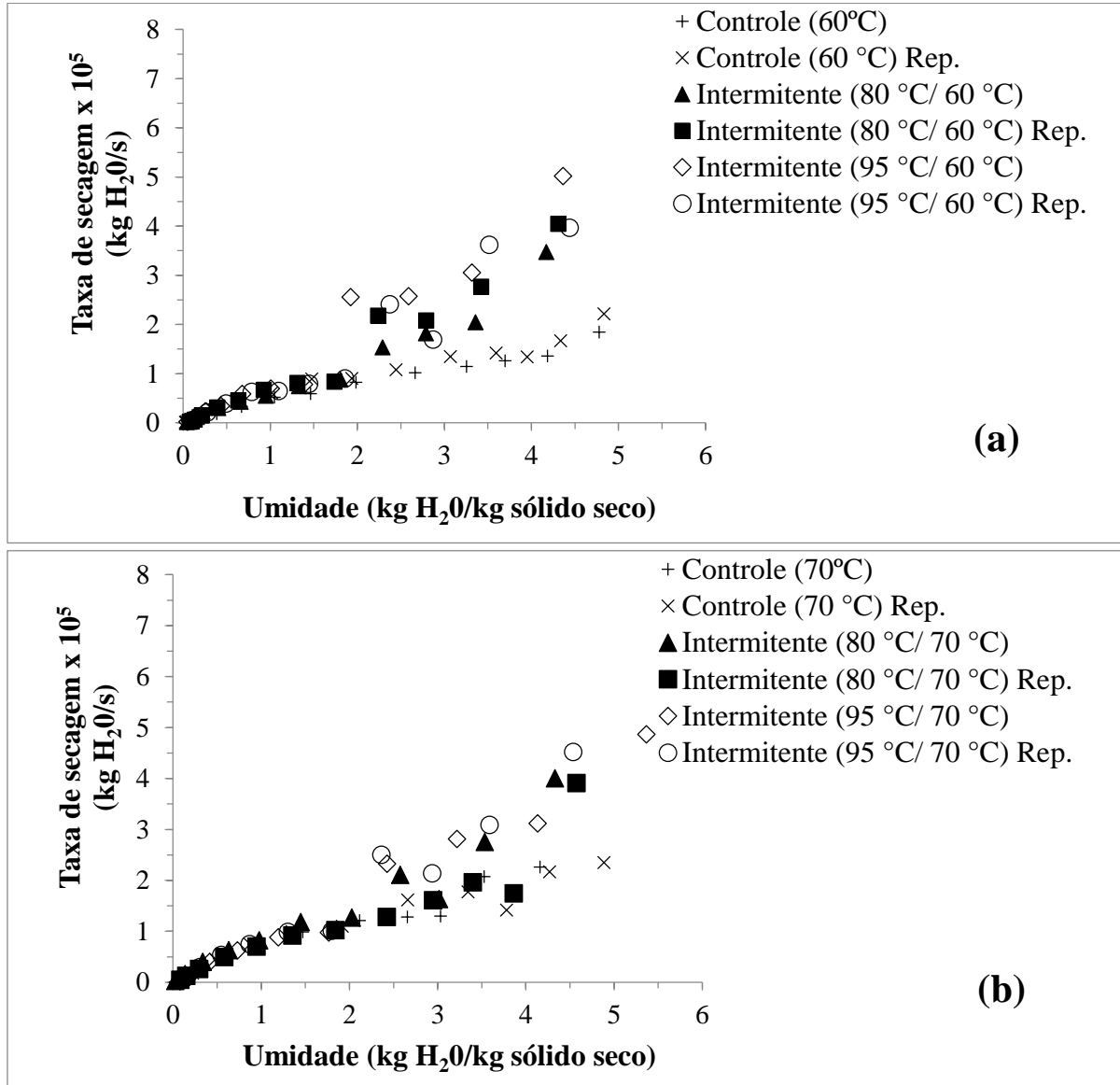
(f)

4.4 TAXAS DE SECAGEM

Na Figura 9 são apresentadas as taxas de secagem em função da umidade em base seca, para todos os ensaios de secagem realizados. Os resultados não evidenciam período de taxa de secagem constante no primeiro estágio das secagens intermitentes e também no início das secagens à temperatura constante. É possível verificar que as taxas de secagem dos primeiros estágios das secagens intermitentes são superiores às taxas do segundo, o que era esperado devido à maior temperatura do ar de secagem. Ao comparar as taxas das secagens contínuas com as dos segundos estágios de secagem intermitente, na mesma temperatura, verifica-se que estas são muito similares, mesmo fato verificado com os coeficientes de difusão efetivos (Tabela 3).

A temperatura do primeiro estágio de secagem influenciou as taxas de secagem, que mostraram a tendência de maiores valores na maior temperatura do primeiro estágio. Essa superioridade da taxa de secagem acarretou em redução de 30 minutos do tempo total das secagens intermitentes a 95 °C/70 °C, em comparação com as conduzidas a 80 °C/70 °C, o que correspondeu a 12,5% do tempo total da segunda. Redução similar, de 30 minutos, também foi constatada nas secagens a 95 °C/60 °C em relação às aquelas a 80 °C/60 °C, o que correspondeu a 11% do tempo total desta última.

Figura 9: Taxa de secagem das operações contínuas e intermitentes (a) comparação da contínua 60 °C com as intermitentes com segundo estágio na mesma temperatura (b) comparação da contínua a 70 °C com as intermitentes com segundo estágio também na mesma temperatura.



4.5 BALANÇO DE ENERGIA

Os dados de potência e consumo de energia para aquecimento do ar das secagens contínuas e das secagens intermitentes são mostrados na Tabela 4. Verificou-se redução significativa, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$), do consumo energético das secagens intermitentes quando comparados aos de ambas secagens contínuas (60 °C e 70 °C).

Comparando-se as secagens intermitentes com a mesma temperatura no primeiro estágio e com diferentes temperaturas no segundo estágio, foram verificados valores de consumo de

energia muito próximos, sugerindo que o acréscimo no consumo de energia correspondente a um aumento de 10 °C na temperatura do segundo estágio teria sido compensado por decréscimo no consumo total, de valor absoluto similar ao anterior, devido à redução de 30 minutos de processo .

Em relação às secagens intermitentes com variação da temperatura do primeiro estágio notou-se uma tendência de redução do consumo de energia total da secagem quando a maior temperatura inicial foi utilizada, indicando que a redução do tempo total de secagem (redução de 30 minutos utilizando temperatura de 95 °C) teria maior contribuição sobre o decréscimo do consumo do que a diminuição da potência elétrica das resistências devido ao decréscimo de 15 °C na temperatura, de 95 °C para 80 °C. No entanto, ressalta-se que o primeiro estágio de secagem durou apenas 40 minutos, o que mostra sua menor relevância no cômputo do valor total do consumo de energia das secagens (Tabela 4).

Tabela 4: Temperatura e umidade relativa média nos secadores e no ambiente, potência média e consumo de energia total das secagens intermitentes e contínuas. Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem e a última coluna apresenta o consumo médio das repetições.

Temperatura de secagem	Estágio	Tempo (min)	T média no secador (°C)	UR (%) nos secadores	T média ambiente (°C)	UR % ambiente	Potência média (kW)	Consumo por estágio (kWh)	Consumo total (kWh)	Consumo total médio (kWh)
Secagens contínuas										
60 °C – 1	-	360	60,03 ± 1,02	14,02 ± 0,73	29,62 ± 0,33	62,83 ± 3,13	0,201	-	1,173	1,160 ± 0,018 ^a
60 °C – 2	-	360	60,10 ± 1,28	12,55 ± 0,70	30,73 ± 0,51	52,04 ± 1,00	0,196	-	1,147	
70 °C – 1	-	300	70,04 ± 1,31	8,85 ± 0,33	28,55 ± 0,45	56,24 ± 0,42	0,245	-	1,211	1,140 ± 0,100 ^a
70 °C – 2	-	300	70,14 ± 1,75	9,68 ± 0,43	30,88 ± 0,23	60,89 ± 2,88	0,217	-	1,069	
Secagens intermitentes										
80 °C/ 60 °C – 1	1°	270	82,06 ± 3,50	7,27 ± 0,55	29,85 ± 0,12	61,37 ± 0,94	0,297	0,198	0,913	0,921 ± 0,012 ^b
	2°		59,98 ± 0,95	13,36 ± 0,50			0,188	0,715		
80 °C/ 60 °C – 2	1°	270	81,70 ± 2,50	6,84 ± 0,40	29,93 ± 0,53	58,58 ± 0,64	0,280	0,187	0,930	
	2°		59,98 ± 1,24	13,19 ± 0,55			0,195	0,743		
80 °C/ 70 °C – 1	1°	240	81,20 ± 3,37	7,23 ± 0,56	30,12 ± 0,19	57,95 ± 1,26	0,288	0,192	0,964	0,919 ± 0,063 ^b
	2°		70,04 ± 1,46	10,14 ± 5,19			0,234	0,772		
80 °C/ 70 °C – 2	1°	240	80,58 ± 2,44	6,91 ± 0,45	33,48 ± 1,26	43,94 ± 2,19	0,277	0,185	0,875	
	2°		70,40 ± 2,12	8,32 ± 0,63			0,210	0,390		
95 °C/ 60 °C – 1	1°	240	96,13 ± 2,54	5,44 ± 0,22	29,71 ± 0,55	60,72 ± 0,93	0,336	0,224	0,848	0,854 ± 0,008 ^b
	2°		60,09 ± 1,37	13,34 ± 0,60			0,182	0,599		
95 °C/ 60 °C – 2	1°	240	94,73 ± 1,72	5,01 ± 0,21	32,75 ± 0,93	36,95 ± 0,94	0,335	0,224	0,859	
	2°		60,25 ± 1,92	10,69 ± 1,27			0,193	0,635		
95 °C/ 70 °C – 1	1°	210	96,17 ± 3,22	5,11 ± 0,26	31,63 ± 0,15	51,97 ± 0,71	0,328	0,219	0,832	0,850 ± 0,025 ^b
	2°		69,99 ± 1,72	9,02 ± 0,46			0,218	0,613		
95 °C/ 70 °C – 2	1°	210	95,88 ± 3,15	4,96 ± 0,30	30,92 ± 0,39	48,00 ± 0,96	0,336	0,224	0,868	
	2°		70,27 ± 2,05	8,24 ± 0,38			0,229	0,644		

* Médias na mesma coluna com letras iguais não diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey.

4.6 CONTEÚDO E RETENÇÃO DE CAROTENOIDES

Na Tabela 5 estão apresentados os conteúdos de β -caroteno, em base seca, para as amostras *in natura* e secas, assim como as retenções encontradas para as secagens. Análise estatística foi realizada com as retenções, considerando a repetição da secagem.

Valores divergentes de carotenoides antes das secagens podem ter ocorrido devido ao estágio de colheita ou da maturação da fruta. Mercadante & Rodriguez-Amaya (1998), por exemplo, reportaram que durante o amadurecimento da manga os teores de carotenoides praticamente triplicaram. O conteúdo de carotenoides totais variou de 17,0 a 51,2 $\mu\text{g/g}$ na cultivar Tommy Atkins e de 12,3 a 38,0 $\mu\text{g/g}$ na cultivar Keitt. Ainda, os autores verificaram que as alterações ocorreram principalmente nos carotenoides mais importantes da manga, β -caroteno e violaxantina.

Para avaliar a retenção média e a repetibilidade dos ensaios de secagem, as retenções médias para cada experimento foram analisadas estatisticamente e se encontram na última coluna da Tabela 5. A maior porcentagem de retenção foi obtida na secagem intermitente de 95 °C /60 °C (68,22 %), seguida da secagem intermitente a 80 °C /60 °C (67,86 %), enquanto a menor foi encontrada na secagem de 95 °C /70 °C (54,73 %), apresentando diferença significativa ($p < 0,05$) entre elas. Portanto, é possível notar que a temperatura do segundo estágio teve forte influência sobre a retenção de carotenoides. Como os tempos de secagem foram relativamente parecidos (240, 270 e 210 minutos, respectivamente), nesse caso, a temperatura de secagem do segundo estágio apresentou maior influência do que o tempo total de operação.

A retenção de carotenoides durante as secagens contínuas (60 °C e 70 °C) não diferiram significativamente entre si e com as secagens intermitentes. No entanto, observou-se menor retenção para as secagens a 70 °C, quando comparada com a contínua a 60 °C, também indicando influência da temperatura de secagem. A única diferença significativa ($p < 0,05$) encontrada entre os experimentos foi na secagem a 95 °C / 70 °C, que diferiu significativamente das secagens 80 °C / 60 °C e 95 °C /60 °C.

É importante ressaltar que os tempos de exposição ao fluxo de ar aquecido foram relativamente baixos, variando de 3,5 h a 6 h. Pott et al. (2003), na secagem de fatias de mangas dos cultivares Kent e Tommy Atkins, com 8 mm de espessura, temperatura de ar de secagem de 75 °C, velocidade de 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, e com tempos de secagem ainda menores, de 3 h a 3,5 h, analisaram carotenoides por HPLC e encontraram retenções de *trans*- β -caroteno entre 69 % e 93 %, cujos valores foram maiores do que os encontrados no presente trabalho.

Guiamba et al. (2016) também secaram mangas em fatias (2 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura), a 50 °C (4,5 h) e 70 °C (2,7 h), e encontraram retenções de 83,0 % e 75,0 % respectivamente, mostrando a influência da temperatura e do tempo de processo na degradação do β -caroteno nessa fruta.

Tabela 5: Temperatura e tempo de secagem, conteúdo ($\mu\text{g/g}$ amostra seca) de β -caroteno, antes e após a secagem, e retenção durante o processo (Média de três replicatas, seguidas de desvio padrão).

Secagem	β -caroteno ($\mu\text{g/g}$) - 1			β -caroteno ($\mu\text{g/g}$) - 2			Retenção média de β -caroteno (%)
	Antes secagem	Após secagem	Retenção (%)	Antes secagem	Após secagem	Retenção (%)	
Secagens contínuas							
60 °C (360 min)	62,20 \pm 4,55	40,68 \pm 1,05	67,71	28,01 \pm 1,79	16,40 \pm 0,64	61,13	64,42 \pm 4,65 ^{ab}
70 °C (300 min)	37,22 \pm 2,51	21,60 \pm 1,16	59,51	26,12 \pm 2,07	15,64 \pm 0,44	62,03	60,77 \pm 1,78 ^{ab}
Secagens intermitentes							
80 °C (40 min) /60 °C (230 min)	36,16 \pm 1,94	24,60 \pm 2,38	70,27	40,18 \pm 0,88	25,33 \pm 1,18	65,46	67,86 \pm 3,40 ^a
80 °C (40 min) /70 °C (200 min)	34,03 \pm 0,99	18,82 \pm 1,47	57,09	47,61 \pm 1,26	27,38 \pm 1,37	60,09	58,59 \pm 2,12 ^{ab}
95 °C (40 min) /60 °C (200 min)	48,76 \pm 0,51	31,55 \pm 2,63	67,08	51,33 \pm 3,41	33,46 \pm 3,15	69,36	68,22 \pm 1,61 ^a
95 °C (40 min) /70 °C (170 min)	24,66 \pm 0,78	13,10 \pm 0,55	54,65	49,39 \pm 2,26	25,81 \pm 2,06	54,81	54,73 \pm 0,11 ^b

Médias na mesma coluna com letras iguais não diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey.

4.7 COR

Os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , C^* , h^*), para as amostras *in natura* e secas, assim como os valores normalizados em relação ao seu valor na manga *in natura*, estão apresentados na Tabela 6. Análise estatística foi realizada com os dados normalizados, considerando a repetição da secagem.

As amostras de manga *in natura*, apesar de diferirem entre as secagens, apresentaram claridade relativamente alta, intensidade da cor vermelha (a^*) baixa e intensidade da cor amarela (b^*) alta. As amostras desidratadas também mantiveram esse mesmo aspecto, ainda que tenham mostrado pequenas alterações.

Observou-se que, exceto para as secagens intermitentes de 95 °C/ 60 °C, todos os outros tratamentos resultaram em ligeiro decréscimo na média do parâmetro L^* , o que significa que houve leve escurecimento de algumas amostras, porém, sem apresentar tendências e diferenças significativas, a não ser a de que as amostras individuais mais claras ($L^* > 74$) dos experimentos tiveram decréscimos maiores de sua claridade ($\geq 7\%$) durante as secagens.

Chen, Tai e Chen (2007) secou com ar quente pedaços de manga Taiwanese de 3×9 cm, a 60 °C durante 20 horas e obteve valores de L^* de 67,68, a^* de 19,42 e b^* 65,97, enquanto que a mesma manga liofilizada apresentou valores de 70,13, 10,78 e 57,61, respectivamente. Esses resultados demonstram que a cor da manga Taiwanese utilizada pelos autores é comparável à da Palmer utilizada no presente estudo, uma vez que os parâmetros das amostras liofilizadas se assemelham aos da Palmer fresca. Entretanto, amostras da manga Taiwanese submetidas à secagem convectiva ficaram mais escuras e tenderam mais para o vermelho em comparação com as amostras do presente trabalho. Portanto, pode-se concluir que a longa secagem devido às dimensões grandes dos pedaços de manga deve ter propiciado mais a ação da polifenoloxidase (PPO), enzima que catalisa a oxidação de compostos fenólicos em frutas, sendo considerada a principal causa do escurecimento enzimático (STURM; VEGA; HOFACKER, 2014).

Com relação ao ângulo hue (h^*) notou-se decréscimo para todas as secagens, ou seja, todas as amostras tornaram-se ligeiramente mais alaranjadas após a secagem, ainda que muito mais amarelas que laranja, pois o ângulo hue resultou entre 77,6 e 80,6 graus.

Em geral, a cor das amostras sofreu pouca alteração com o processo de secagem, nas diferentes condições de operação, e observou-se que a tonalidade amarela foi mantida, com uma leve acentuação do alaranjado, em todas as secagens.

Comparando-se as diferentes condições de processo, através da normalização dos parâmetros de cor, notou-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as secagens, para todos os parâmetros. Entretanto, é possível constatar que as secagens que apresentaram as maiores variações nos parâmetros de cor normalizados foram as contínuas e as intermitentes com o segundo estágio a 70 °C, sugerindo que o tempo de secagem e a temperatura de 70 °C são fatores que podem afetar a coloração da manga.

Tabela 6: Parâmetros L^* , a^* , b^* , C^* (croma) e h^* (ângulo hue), das amostras de manga *in natura* e secas, para secagens contínuas (60 °C e 70 °C) e intermitentes (40 min a 80 °C ou 95 °C no início da secagem). (Média de quatro replicatas, seguidas de desvio padrão).

Secagem	L^*		L^*_{seca}/L^*_{nat}	a^*		a^*_{seca}/a^*_{nat}	b^*		b^*_{seca}/b^*_{nat}	Croma (C^*)		C^*_{seca}/C^*_{nat}	° Hue (h^*)		h^*_{seca}/h^*_{nat}
	Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.	
Secagens contínuas															
(60 °C) - 1	70,33 ±0,88	70,18 ±2,23	1,00	8,91 ±0,56	13,19 ±2,05	1,48	58,70 ±1,26	60,06 ±4,73	1,02	59,37 ±1,32	61,49 ±5,01	1,04	81,38 ±0,37	77,66 ±1,11	0,95
(60 °C) - 2	75,66 ±2,08	64,20 ±3,40	0,85	4,70 ±1,70	9,06 ±1,39	1,93	49,62 ±6,57	43,47 ±3,06	0,88	49,86 ±6,69	44,41 ±3,28	0,89	84,71 ±1,21	78,27 ±0,94	0,92
Média ± Desvio			0,92 ± 0,11 ^{ns}			1,70 ± 0,32 ^{ns}			0,95 ± 0,10 ^{ns}			0,96 ± 0,10 ^{ns}			0,94 ± 0,02 ^{ns}
(70 °C) - 1	73,68 ±2,28	71,39 ±0,83	0,97	8,48 ±0,96	9,93 ±1,61	1,17	56,15 ±2,53	51,02 ±6,20	0,91	56,79 ±2,61	51,97 ±6,39	0,92	81,43 ±0,69	79,02 ±0,47	0,97
(70 °C) - 2	76,01 ±1,86	67,88 ±2,92	0,89	3,64 ±1,00	9,59 ±0,75	2,64	44,24 ±2,40	52,80 ±4,01	1,19	44,39 ±2,47	53,67 ±4,03	1,21	85,34 ±1,03	79,69 ±0,66	0,93
Média ± Desvio			0,93 ± 0,05 ^{ns}			1,90 ± 1,04 ^{ns}			1,05 ± 0,25 ^{ns}			1,06 ± 0,21 ^{ns}			0,95 ± 0,03 ^{ns}
Secagens intermitentes															
(80 °C/60 °C) - 1	73,84 ±2,35	71,92 ±2,81	0,97	8,68 ±2,86	8,51 ±1,65	0,98	58,94 ±6,32	51,05 ±3,17	0,87	59,60 ±6,63	51,76 ±3,40	0,87	81,80 ±2,09	80,60 ±1,25	0,99
(80 °C/60 °C) - 2	74,76 ±1,50	69,88 ±3,53	0,93	7,15 ±1,57	10,32 ±0,82	1,44	56,14 ±3,10	53,25 ±4,95	0,95	56,61 ±3,24	54,25 ±4,83	0,96	82,78 ±1,27	78,96 ±1,44	0,95
Média ± Desvio			0,95 ± 0,03 ^{ns}			1,21 ± 0,33 ^{ns}			0,91 ± 0,06 ^{ns}			0,91 ± 0,06 ^{ns}			0,97 ± 0,02 ^{ns}

(80 °C/70 °C) - 1	74,68 ±2,90	68,91 ±3,77	0,92	5,24 ±1,34	9,89 ±3,03	1,89	52,05 ±3,06	50,21 ±3,27	0,96	52,32 ±3,16	51,22 ±3,65	0,98	84,31 ±1,21	78,95 ±2,79	0,94
(80 °C/70 °C) - 2	72,83 ±2,06	71,60 ±1,01	0,98	9,46 ±1,84	11,43 ±1,54	1,21	60,87 ±5,96	60,99 ±0,90	1,00	61,61 ±6,15	62,07 ±0,92	1,01	81,22 ±0,99	79,39 ±1,40	0,98
Média ± Desvio			0,95 ± 0,04 ^{ns}			1,55 ± 0,48 ^{ns}			0,98 ± 0,03 ^{ns}			0,99 ± 0,02 ^{ns}			0,96 ± 0,03 ^{ns}
(95 °C/60 °C) - 1	69,39 ±2,61	72,76 ±1,53	1,05	12,75 ±2,71	14,33 ±2,07	1,12	61,95 ±3,30	63,38 ±2,77	1,02	63,27 ±3,73	65,00 ±3,15	1,03	78,45 ±1,93	77,30 ±1,23	0,99
(95 °C/60 °C) - 2	72,37 ±1,60	73,02 ±0,90	1,01	10,58 ±1,37	12,04 ±1,37	1,14	62,55 ±2,82	63,65 ±3,41	1,02	63,44 ±2,99	64,79 ±3,59	1,02	80,43 ±0,85	79,31 ±0,70	0,99
Média ± Desvio			1,03 ± 0,03 ^{ns}			1,13 ± 0,01 ^{ns}			1,02 ± 0,00 ^{ns}			1,02 ± 0,00 ^{ns}			0,99 ± 0,00 ^{ns}
(95 °C/70 °C) - 1	75,76 ±3,60	69,64 ±0,75	0,92	4,08 ±2,91	8,13 ±1,58	1,99	48,72 ±10,1 2	43,27 ±2,11	0,89	48,92 ±10,3 6	44,04 ±2,32	0,90	85,54 ±2,10	79,41 ±1,64	0,93
(95 °C/70 °C) - 2	72,08 ±2,16	71,88 ±1,16	1,00	8,70 ±0,29	9,43 ±1,24	1,08	58,72 ±2,18	56,44 ±4,19	0,96	59,36 ±2,12	57,23 ±4,34	0,96	81,56 ±0,54	80,55 ±0,58	0,99
Média ± Desvio			0,96 ± 0,06 ^{ns}			1,54 ± 0,64 ^{ns}			0,93 ± 0,05 ^{ns}			0,93 ± 0,05 ^{ns}			0,96 ± 0,04 ^{ns}

* Médias na mesma coluna com letras iguais não diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey; ns=não significativo

5 CONCLUSÕES

A intermitência afetou positivamente a cinética de secagem, aumentando a taxa de secagem e diminuindo o tempo total do processo em comparação com secagens contínuas. Este efeito tornou o processo mais eficiente energeticamente, diminuindo o consumo de energia da secagem total. As secagens com temperatura de 95 °C no primeiro estágio apresentaram os menores consumos energéticos para o aquecimento do ar, que foram similares, independentemente da temperatura do segundo estágio de operação. Entretanto, no segundo estágio a temperatura de 60 °C acarretou em tempo de secagem 11% maior que a 70 °C.

No que concerne à retenção de carotenoides, a configuração da secagem intermitente a 95 °C/60 °C foi a que melhor protegeu esse nutriente, seguida da secagem intermitente a 80 °C/60 °C, e ainda da secagem contínua a 60 °C, demonstrando a termosensibilidade dos carotenoides na temperatura de 70 °C e destacando a importância de finalizar o primeiro estágio quando a temperatura das amostras está próxima de 60 °C.

Com relação à variação de cor da manga durante a secagem, os parâmetros normalizados não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes tratamentos de secagem, porém, foi possível constatar que as secagens que apresentaram as maiores variações foram as contínuas e as intermitentes com o segundo estágio a 70 °C, sugerindo que o tempo de secagem e a temperatura de 70 °C foram fatores que afetaram a coloração da manga.

Portanto, a aplicação da intermitência térmica na secagem convectiva de mangas Palmer pode ser considerada vantajosa em termos de economia de tempo total de secagem e de consumo energético. Ao mesmo tempo, a qualidade nutricional do produto desidratado foi melhorada pela intermitência devido à redução do tempo de exposição da fruta ao calor e ao oxigênio, quando comparada à secagem contínua. A seleção correta das condições de processo foi essencial para a retenção de carotenoides, que teve menor perda quando a temperatura do produto manteve-se próxima dos 60 °C ao longo dos dois estágios de secagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. In W. Horwitz (Ed.), Method 926.12 (Chapter 33, pp. 5). Arlington: A.O.A.C, 1995.

AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. **Microstructural principles of food processing and engineering**, (2nd ed., pp. 178). Gaithersburg, MD: Aspen Publishers, Inc.1999.

AMADO, L. R.; SILVA, K. S.; JANZANTTI, N. S.; MAURO, M. A. Two-stage heating temperature for carrot drying improves product characteristics and reduces total drying time. **Food Science Research and Innovation: Delivering sustainable solutions to the global economy and society**. In: 29th EFFoST International - Conference Proceedings, Volume II, p. 849-850, 2015.

AVERSA, M.; CURCIO, S.; CALABRO, V.; IORIO, G. An analysis of the transport phenomena occurring during food drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 922-932, 2007.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**, 2nd ed. New York, John Wiley and Sons, 2001.

BON, J; KUDRA, T. Enthalpy-driven optimization of intermittent drying. **Drying Technology**, v. 25, n. 4, p. 523–532, 2007.

CARDELLO, H. M. A. B.; MORAES, M.A.C. Análise sensorial de manga (*Mangifera indica* L.) var. Haden em pedaços, processada e congelada. **Alimentos e Nutrição**, v. 8, p. 27-38, 1997.

CELESTINO, S. M. C. Princípios de Secagem de Alimentos. **Embrapa Cerrados**, ISSN online 2176-5081, 2010.

CHEN, C.; WU, P.-W. The study of interrupted drying technique for rough rice. **Drying Technology**, v. 18, n. 10, p. 2381–2397, 2000.

CHEN, J.P.; TAI, C.Y.; CHEN, B.H. Effects of different drying treatments on the stability of carotenoids in Taiwanese mango (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**, v. 100, p. 1005–1010, 2007.

CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts – an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 285-295, 2003.

CORZO, O.; BRACHO, N.; ALVAREZ, C. Water effective diffusion coefficient of mango slices at different maturity stages during air drying. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 479 - 484, 2008.

CRANK, J. **The mathematics of Diffusion**. 2nd ed . Oxford: Claredon Press, 1975.

CREMASCO, M.A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1998.

DORTA, E.; GONZÁLEZ, M.; LOBO, M. G.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; ANCOS, B. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L.) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51–60, 2014.

DOYMAZ, I. Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 359-364, 2004.

FARIA, A. F.; HASEGAWA, P. N.; CHAGAS, E. A.; PIO, R.; PURGATTO, E.; MERCADANTE, A. Z. Cultivar influence on carotenoid composition of loquats from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p. 196–203, 2009.

FILIPPIN, A. P.; MOLINA FILHO, L.; FADEL, V.; MAURO, M. A. Effects of thermal intermittence on energy expenditure in convective drying of Fuji apple. **Food Science Research and Innovation: Delivering sustainable solutions to the global economy and society**. In: 29th EFFoST International - Conference Proceedings-Volume II, p. 775-780, 2015.

FILIPPIN, A. P. **Efeito da aplicação da intermitência térmica em secagem convectiva de maçã Fuji sobre parâmetros de qualidade e consumo de energia**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista - Campus São José do Rio Preto, 2016.

GARCIA, C. C.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Kinetics of osmotic dehydration and air-drying of pumpkins (*Cucurbita moschata*). **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 82, n. 3, p.284–291, 2007.

GODOY, H. T., RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of commercial mangoes from Brazil. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 22, p. 100–103, 1989.

GUIAMBA, I.; AHRNÉ, L.; KHAN, M. A. M.; SVANBERG, U. Retention of β -carotene and vitamin C in dried mango osmotically pretreated with osmotic solutions containing calcium or ascorbic acid. **Food and bioproducts processing**, v. 98, p.320–326, 2016.

HOJO, E. T. D.; ABREU, C. M. P. de; ASMAR, S. S. A.; HOJO, R. H.; CORRÊA, A. D.; VILAS BOAS, E. V. de B. Avaliação da qualidade de manga ‘Palmer’ tratada com 1-metilciclopropeno e armazenada sob refrigeração e condição ambiente. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 1, p. 028-038, 2009.

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. 2, p. 1405-1407, 1992.

KAYA, A., AYADIN, O., KOLAYLI, S. Effect of different drying conditions on the vitamin C (ascorbic acid) content of Hayward kiwifruits (*Actinidia deliciosa Planch*). **Food and Bioproducts Processing**, 88(2–3), p. 165–173, 2010.

KOWALSKI, S. J.; PAWLOWSKI, A. Energy consumption and quality aspect by intermittent drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, 384-390, 2011.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J.; LECHTANSKA. Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 393-399, 2013.

KUMAR, C.; KARIM, M. A. JOARDDER. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 48-57, 2014.

LOMAURO, C.J., BAKSHI, A.S., LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetables and meat products. *Lebensmittel- Wissenschaft und Technologie*, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.

LOZANO, J.E; ROTSTEIN, E.; URBICAIN, M.J. Total porosity and open-pore in the drying fruits. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 1403-1407, 1980.

LUCENA, E. M. P. **Desenvolvimento e maturidade fisiológica de manga ‘Tommy Atkins’ no Vale do São Francisco**. Fortaleza, 2006. 152p. Tese (Doutorado em Agronomia, área de Concentração em Fitotecnia), Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceara, 2006.

MARQUARDT, D.W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MERCADANTE, A.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. Effects of ripening, cultivar differences and processing on the carotenoid composition of Mango. **Journal of Food Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.46, n. 1 p.128–130, 1998.

MOLINA FILHO, L.; FRASCARELI, E. C.; MAURO, M. A. Effect of an Edible Pectin Coating and Blanching Pretreatments on the Air-Drying Kinetics of Pumpkin (*Cucurbita moschata*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 5, p. 859-871, 2016.

MOLINA FILHO, L. **Influência de variáveis de processo sobre a cinética de secagem de abóbora (*Cucurbita moschata*)**. 2011. 137 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.

MUJUMDAR, A. S. Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. **Drying Technology**, v. 22, p. 1-26, 2004.

MURPHY, E. W.; CRINER, P. E.; GRAY, B. C. Comparisons of methods for calculating retentions of nutrients in cooked foods. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 23, n.6, 1975.

NIETO, A.; CASTRO, M. A.; ALZAMORA, S. M. Kinetics of moisture transfer during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 175-185, 2001.

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; DONG, Z.X.; MUJUMDAR, A.S.; KUDRA, T. Effect of a tempering period on drying of carrot in a vibro-fluidized bed. **Drying Technology**, v. 15, p. 2037-2043, 1997.

PAN, Y.K.; ZHAO, L.J.; HU, W.B. The effect of tempering-intermittent drying on quality and energy of plant materials, **Drying Technology**, v. 17, n. 9, p. 1795-1812, 1999.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food Bioprocess Technol.**, v. 6, p. 36-60, 2013.

POTT, I.; MARX, M.; NEIDHART, S.; MUHLBAUER, W.; CARLE, R. Quantitative determination of beta-carotene stereoisomers in fresh, dried, and solar-dried mangoes (*Mangifera indica* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 16, p.4527–31, 2003.

RIBEIRO, S. M. R.; BARBOSA, L. C. A.; QUEIROZ, J. H.; KNODLER, M.; SCHIEBER, A. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Brazilian mango (*Mangifera indica* L.) varieties. **Food Chemistry**, v. 110, p. 620–626, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Screening method for sweetpotato and cassava. In: HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis, International Food Policy Research Institute (IFPRI), Washington, D. C., 58 p., 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenóides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenoides em Alimentos**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas. 100p, 2008.

SHEI, H.J.; CHEN, Y.L. Computer simulation on intermittent drying of rough rice. **Drying Technology**, v. 20, n.3, p. 615–636, 2002.

STURM, B.; VEGA, A. M. N.; HOFACKER, W. C. Influence of process control strategies on drying kinetics, colour and shrinkage of air dried apples. **Applied Thermal Engineering**, v. 62, p. 455-460, 2014.

TALLA, A.; JANNOT, Y.; NKENG, G.E.; PUIGGALI, J-R. Experimental determination and modeling of sorption isotherms of tropical fruits: Banana, mango, and pineapple. **Drying Technology**, v. 23, n. 7, p. 1477-1498, 2005.

TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M.N.; SILVEIRA JR, 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.

TREYBAL, R.E. Mass Transfer Operations. 3th edition. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.

VÁQUIRO, H. A.; CLEMENTE, G.; GARCIA-PEREZ, J. V.; MULET, A.; BON, J. Enthalpy driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 885-898, 2009.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z; WANG, J; LI, S. A comparative study on intermittent heat pump drying process of Chinese cabbage (*Brassica campestris L.ssp*) seeds. **Food and bioproducts processing**, v. 9 I, p. 381–388, 2013.

YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M.J.; OLIVEIRA, F.A.R. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 342-348, 2008.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DE FILMES COMESTÍVEIS DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E PECTINA DE ALTA METOXILAÇÃO OBTIDOS POR COACERVAÇÃO COMPLEXA

1 INTRODUÇÃO

Cientistas do mundo todo e de diversas áreas estão empenhados no desenvolvimento de materiais de embalagens constituídos de biopolímeros. Proteínas (como gelatina, caseína, glúten de trigo, proteína de soro de leite, proteína de soja, zeína) e polissacarídeos (como pectina, alginato, amido, celulose, quitosana, carragena), são os biopolímeros que tem recebido grande atenção para o desenvolvimento de filmes de embalagens. Os filmes formados com estes materiais causam baixo impacto ao meio ambiente por serem biodegradáveis e são considerados substituintes potenciais dos polímeros derivados do petróleo, que não são biodegradáveis (SONG et al., 2011; SILVA et al., 2016).

Para determinar o melhor emprego de cada biopolímero é preciso considerar, além do custo e disponibilidade, suas propriedades funcionais. Dentre as propriedades que devem ser analisadas estão as mecânicas, óticas, de barreira e sensoriais; e estas dependem do biopolímero usado, das condições de processamento e das condições ambientais em que são armazenados (SHIRAI, 2013). Para elaboração de filmes geralmente são utilizados plastificantes, que ajudam a reduzir as forças intermoleculares e promovem maior mobilidade na rede polimérica (HAN; GENNADIOS, 2005). O glicerol é um dos plastificantes mais utilizados na elaboração de filmes, devido as suas propriedades e características funcionais, como menor massa molecular, permitindo que seja mais facilmente incorporado na matriz proteica (PEREDA et al., 2008; KOKOSZKA et al., 2010).

Dentre as proteínas, a de soja tem recebido grande atenção devido a propriedade de barreira ao oxigênio (MILLER; KROCHTA, 1997); além disso, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja em grão, com 96 milhões de toneladas na safra de 2015/2016 (EMBRAPA, 2017). A proteína isolada de soja (SPI) é produzida a partir da farinha de soja e apresenta teor de proteínas de aproximadamente 90%, sendo as maiores frações β -conglucina (7S) e glicina (11S) (KEERATI-U-RAI; CORREDIG, 2010). Estudos sobre filmes à base de proteína isolada de soja (SPI) começaram a surgir com maior intensidade nos anos mais recentes e por essa razão ainda se desconhecem muitas de suas propriedades (KOSHY et al., 2015). Esses filmes vêm se mostrando promissores em muitas aplicações que visam melhoria de qualidade de alimentos, tanto pelo efeito protetor quanto pela capacidade de carregar e liberar substâncias de interesse, incluindo agentes antimicrobianos (PAN et al., 2015; LI et al., 2016) e antioxidantes (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2016; YUAN et al., 2017).

Pectinas (PEC) são os polissacarídeos mais complexos estruturalmente encontrados nas paredes celulares do tecido vegetal, sendo a comercial obtida da casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã. Elas possuem cargas negativas, são solúveis em água, e podem ser classificadas de acordo com o grau de esterificação, em baixo teor de metoxilas (25-50%) e alto teor de metoxilas (50-80%) (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). As pectinas são amplamente utilizadas em alimentos, principalmente para formação de géis. Entretanto, estão sendo bastante pesquisadas para aplicação em filmes, cápsulas e coberturas comestíveis, e bons resultados estão sendo obtidos (MAFTOONAZAD et al., 2007; MANRICH et al., 2017; NESIC et al., 2017).

Muitos estudos têm indicado que os complexos polissacarídeo-proteína exibem propriedades funcionais mais efetivas que os sistemas contendo proteínas ou polissacarídeos separadamente (ARVANITTOYANNIS et al., 1997; MURILLO-MARTINEZ et al., 2011; PIERRO et al., 2011; OSÉS et al., 2009; SILVA et al., 2016). Esta mistura em quantidades adequadas de cada componente e sob condições específicas de pH, temperatura e agitação podem formar complexos com alta estabilidade e funcionalidade (YOO; KROCHTA, 2011). Quando esses biopolímeros se associam excluindo o solvente para a vizinhança e formando duas fases aquosas e imiscíveis, sendo que uma das fases é rica em biopolímeros, denominado coacervado, e a outra é quase isenta desses compostos, chamada de solução de equilíbrio, ocorre o processo de coacervação. A coacervação complexa ocorre pela interação de dois biopolímeros de cargas opostas, distinguindo-se da coacervação simples que ocorre com apenas um polímero (DE KRUIF; WEINBRECK; VRIES, 2004). Braga (2013) comparou filmes compostos, ou seja, formados com dois ou mais biopolímeros fora do pH de neutralidade das cargas, com filmes coacervados, ou seja, formados no pH_{zeta} (pH que proporciona neutralidade das cargas), e constatou que a coacervação melhorou propriedades mecânicas, de permeabilidade à água e de solubilidade, de filmes à base de caseína e quitosana. Tal fato sugere que menos interações eletrostáticas formariam um filme com estrutura menos compacta e mais volume livre em seu interior, e em contrapartida, mais interações formariam uma matriz mais coesa. Pereda, Aranguren e Marcovich (2008) também relatam resultados promissores das propriedades de filmes à base de quitosana e caseinato elaborados por coacervação. Entretanto, ainda pouco se sabe a respeito de filmes formados pelo método de coacervação complexa.

2 OBJETIVOS

Investigar a elaboração de filmes biodegradáveis à base de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação pelo método de coacervação complexa, visando selecionar formulações com base na capacidade de formação de filmes homogêneos, contínuos e flexíveis e no potencial *zeta*; assim como caracterizar os filmes selecionados através da determinação de propriedades estruturais (FTIR e Raio X) e propriedades óticas, mecânicas, solubilidade, morfologia e permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

A proteína isolada de soja (SPI) utilizada na pesquisa foi fabricada pelo grupo Bremil. De acordo com as especificações do fabricante, o produto possui: teor de proteínas de 89,47 %; 5,48 % de substâncias voláteis a 130 °C; 3,59 % de cinzas; 0,04 % de lipídios e 0,12 % de fibra bruta. Foi utilizada pectina de alta metoxilação (GRINDSTED[®] PECTIN RS 461 – DM = 70 %), doada pela Danisco Brasil Ltda. Ainda para elaboração dos filmes, utilizou-se glicerol bidestilado, cloreto de sódio e ácido clorídrico, sendo todos de grau PA da marca Synth.

3.2 ELABORAÇÃO DOS FILMES COMPOSTOS DE SPI + PEC

Primeiramente prepararam-se soluções estoque de proteína isolada de soja e de pectina de alta metoxilação. Proteína isolada de soja foi dispersa em água destilada para obter solução com concentração 8 % m/m, seguida de adição de hidróxido de sódio a 40 % até atingir pH 11, utilizando-se pHmetro da marca Tecnoyon (MPA 210, Brasil). Posteriormente, essa suspensão foi aquecida até 65 °C em banho termostático (Simétrica, SI/6Aneis/18L, Brasil) para dissolução da SPI, sendo mantida por 10 minutos nessa temperatura, sob agitação (LAM; PAULSEN; CORREDIG, 2008; JARAMILLO; ROBERTS; COUPLAND, 2011). A seguir, a solução foi resfriada à temperatura ambiente (25 °C) e armazenada em frascos de vidro, com tampa, a 4 °C.

Pectina de alta metoxilação foi dissolvida em água destilada numa proporção de 6% (p/p) à temperatura de 50 °C (PLASCHINA; BRAUDO; TOLSTOGUZOV, 1978;

NGOUÉMAZONG et al., 2012), sendo mantida a essa temperatura por meio de um banho termostático até sua total dissolução. A seguir, a solução também foi resfriada à temperatura ambiente (25 °C) e armazenada em frascos de vidro, com tampa, a 4 °C.

O filme de Proteína Isolada de soja + Pectina de alta metoxilação foi preparado mediante mistura das duas soluções estoque, glicerol e solução aquosa de NaCl de tal forma que a composição final da solução filmogênica apresentou sempre conteúdos de 5 % m/m de proteína, 2 % m/m de glicerol e 50 mM de NaCl (20 % m/v), enquanto que variou-se o conteúdo de pectina conforme as concentrações: 0; 0,5; 1; 1,5 e 2 % m/m. A solução salina foi adicionada para garantir força iônica constante.

Na preparação, inicialmente, adicionaram-se as soluções estoque de proteína e pectina em quantidades adequadas para a formulação desejada. A seguir, o glicerol em uma proporção de 40 % da quantidade de proteína isolada de soja, a solução aquosa de NaCl e uma fração de água destilada. A solução foi então submetida a agitação mecânica constante por 3 horas em agitador magnético (Simétrica, SI AGMC/A, Brasil), em seguida reduziu-se o pH da solução com HCl (5,83 mol/L) até pH desejado, acrescentou-se água destilada até completar a quantidade de solução pretendida, deixando-se em agitação por mais 1 hora. Por fim, realizou-se um tratamento térmico em banho termostático (Simétrica, SI/6Aneis/18L, Brasil), que consistiu no aquecimento da mistura até 70 °C e da manutenção desta temperatura por mais 20 minutos (KOKOSZKA et al., 2010). Em seguida, a solução foi resfriada até temperatura ambiente, e então se utilizou o método *casting* para a elaboração dos filmes. Para tanto, a solução foi despejada em formas apropriadas, em quantidades adequadas para obtenção de filmes com espessuras semelhantes. As espessuras foram controladas pela fixação da quantidade de matéria-seca presente em cada forma (22,7 mg sólidos/cm²), estabelecida a partir de um filme com espessura de 0,3 mm.

Por fim, os filmes foram secos em câmaras de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) à temperatura de 35 °C por aproximadamente 36 horas, e armazenados em dessecadores de vidro (diâmetro de 30 cm) contendo solução saturada de nitrato de magnésio, que proporciona umidade relativa de 52,89 % à temperatura de 25 °C (GREENSPAN, 1977). Para otimizar o espaço de armazenamento foram confeccionados suportes de isopor e tela de plástico (Figura 1). Os filmes foram mantidos nos dessecadores para estabilizar o conteúdo de água dos mesmos.

Figura 1: Suportes confeccionados para armazenamento dos filmes comestíveis.



3.3 ANÁLISE DO POTENCIAL ZETA

O potencial zeta corresponde à diferença de tensão elétrica entre a superfície de um coloide e sua suspensão líquida. A análise do potencial zeta das soluções filmogênicas de SPI/PEC (5 % de SPI e 0,5; 1; 1,5; 2 de Pectina) foi utilizada para definir a condição de pH de coacervação dos filmes, que corresponde ao pH ótimo no qual ocorre o máximo de interações eletrostáticas entre as cargas opostas dos biopolímeros que compõem as soluções filmogênicas, sendo que, nessa condição, o potencial zeta é igual a zero.

O potencial zeta foi determinado experimentalmente tendo como referência o trabalho de Ducl et al. (2004). O equipamento utilizado foi o Malvern Zetamaster (Zetasizer Nano – ZS, Malvern, Reino Unido) e o software para coleta de dados, o Zetasizer. Para o cálculo utilizou-se o modelo de Smoluchoski (Equação 1):

$$\delta = \frac{\mu 4 \pi \eta}{\varepsilon} \quad (1)$$

em que δ é o potencial zeta, em V; μ é a mobilidade eletroforética, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$; η é a viscosidade do líquido, em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; e ε é a permissividade, em $\text{C}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$.

Para avaliar as alterações das cargas do isolado proteico de soja e da pectina de alta metoxilação com a variação do pH, foi utilizada solução estoque de proteína na concentração de 5 % e solução estoque de pectina, na concentração de 0,2 %. Para análise das soluções filmogênicas compostas de proteína e pectina, estas foram preparadas como descritas no item 3.2, porém sem adição de glicerol. Antes das medidas as soluções foram agitadas

vigorosamente para evitar precipitação. Os resultados foram obtidos em milivolt (mV), como média de 3 leituras.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Para a caracterização dos filmes foram realizadas análises estruturais (Raio X e Infravermelho), propriedades óticas, espessura, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao oxigênio, propriedades mecânicas, microscopia e isotermas de sorção. Previamente à realização de todas as análises, os filmes foram mantidos em dessecadores a umidade relativa constante (53 %) por pelo menos 4 dias.

3.4.1 Espessura dos filmes

O controle da espessura é importante para manter a uniformidade dos filmes e, assim, permitir que comparações mais realistas entre suas propriedades possam ser realizadas (MALI et al., 2002). A espessura do filme foi medida (média de várias medidas aleatórias sobre a área do filme), através de um micrômetro digital (MDC-25SB, Mitutoyo, Japão). Para se fixar a espessura de todas as formulações elaboradas, foram realizados testes preliminares de tal forma que a fixação da massa seca contida no volume de solução filmogênica a ser despejada na placa resultasse em filmes de aproximadamente 0,3 mm.

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

O método de espalhamento de raios X é uma técnica bastante utilizada para avaliar a estrutura de polímeros, sendo possível obter informações sobre as posições atômicas dentro do material (ALMEIDA, 2010). A análise de Difração de Raios-X em Alto Ângulo (WAXS – Wide Angle X-Ray Scattering) dos pós de SPI e PEC e dos filmes foi realizada utilizando-se um difractômetro de bancada (Rigaku, RINT 2000, Japão). As amostras foram cortadas em quadrados (3 x 3 cm) e os difratogramas foram determinados entre os ângulos de 5° e 60°, a uma velocidade de varredura de 0,02 °/min, usando radiação de Cu, linha K, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, voltagem de 50 kV e corrente de 30 mA.

3.4.3 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é de grande importância no estudo da estrutura molecular. Espectros de FTIR de polímeros puros são diferentes daqueles obtidos a partir de misturas, o que permite o estudo da compatibilidade entre polímeros (MAMANI, 2009). Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos de acordo com Mamani (2009), utilizando equipamento da marca Perkin Elmer (FT-IR Spectrum Two – UATR Two), em uma faixa espectral entre 450 e 4000 cm^{-1} .

3.4.4 Sólidos totais

Os sólidos totais dos filmes foram determinados, em triplicata, através de método gravimétrico, a 60 °C em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante.

3.4.5 Propriedades óticas

A incompatibilidade entre polissacarídeos e proteínas, que causa separação de fases, pode reduzir a transparência de filmes compostos. Sabe-se que a maioria dos consumidores preferem embalagens transparentes, ou seja, que permitam a visualização dos produtos (YOO; KROCHTA, 2011). No entanto, a transparência de filmes e coberturas pode indicar o nível de proteção que estas podem proporcionar ao alimento em relação a reações químicas induzidas pela luz, que alteram a aparência e o sabor e reduzem o valor nutricional do alimento.

Para determinar os parâmetros de cor dos filmes a serem caracterizados, foi utilizado um espectrofotômetro de bancada (HunterLab, ColorFlex, Estados Unidos). Os filmes foram cortados em formato circular com diâmetro de 4,2 cm e colocados na abertura de 3 cm do Hunter, que foi previamente calibrado. O sistema utilizado para determinação da cor foi o CIELAB, em que os parâmetros nele contidos são o L^* (dimensão da claridade, sendo que $L^* = 100$ representa o branco e $L^* = 0$, o preto), o a^* (valor entre o verde, $-a^*$, e o vermelho, $+a^*$), e o b^* (valor entre o azul, $-b^*$, e o amarelo, $+b^*$). As análises foram realizadas em quadruplicata, sendo que para cada amostra a leitura foi registrada em quatro posições, ou seja, nos ângulos de 0°, 90°, 180° e 270°. Utilizando-se os parâmetros do sistema, calculou-se

a diferença total de cor dos filmes com pectina em relação aos filmes sem acréscimo do polissacarídeo (Equação 2).

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L^{*'})^2 + (a^* - a^{*'})^2 + (b^* - b^{*'})^2} \quad (2)$$

em que: L^{*} , a^{*} , b^{*} se referem ao filme 0 % PEC pH 3.

A opacidade foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS (GENESYS 10S UV-VIS, Thermo Scientific, EUA). Os filmes foram cortados em retângulos e colocados na cubeta do espectrofotômetro. Em seguida, foi varrida a faixa do comprimento de onda da luz visível, de 200 a 800 nm. As medidas foram feitas em seis diferentes corpos de prova (4 x 1 cm), e a opacidade foi calculada usando a Equação 3.

$$Op. = \frac{A_{600}}{X} \quad (3)$$

em que: Op é a opacidade, em mm^{-1} ; A_{600} é a absorvância a 600 nm; X é espessura média dos filmes, em mm.

3.4.6 Solubilidade em água

A solubilidade de um biofilme é avaliada pela porcentagem de massa não solubilizado, após imersão da amostra em água destilada, sob agitação. É uma propriedade importante dos filmes e coberturas comestíveis, uma vez que direciona sua aplicação. Em alguns casos a insolubilidade em água é requerida para manter a integridade do produto, em outros se espera a total solubilidade em água, como no caso das coberturas comestíveis, na qual se deseja que, durante o consumo, a película seja dissolvida na boca (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2001).

Para determinação da solubilidade dos filmes foi utilizada a metodologia descrita por Cuq et al. (1996). A análise foi realizada a partir de três filmes diferentes de cada formulação, em triplicata para cada filme, totalizando 9 resultados por formulação. Os filmes foram cortados no formato de discos de 2 cm de diâmetro, pesados e secos a 60 °C em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante, para determinação da matéria seca inicial (W_0); em seguida foram imersos em 50 mL de água à temperatura ambiente e com agitação de 60 rpm. Transcorridas 24 horas, os discos foram retirados da solução e secos novamente a 60 °C em estufa a vácuo até peso constante (W_f). A solubilidade, S , foi calculada como a relação entre a matéria seca final e a matéria inicial, de acordo com a Equação 4.

$$S = \frac{W_0 - W_f}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

3.4.7 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor da água (PVA) é uma propriedade de barreira de materiais e pode indicar as melhores aplicações de filmes e embalagens. É definida como a quantidade de água que passa por unidade de área e espessura, com temperatura e umidade relativa específicas (YANG; PAULSON, 2000).

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes comestíveis foi determinada segundo o método ASTM E96/E96M (ASTM E96/E96M - 16) com adaptações, uma vez que foram utilizadas células com diferentes condições de umidade relativa (ASTM E104-85, 1996). A PVA foi determinada utilizando um grande gradiente de umidade relativa (UR), de 70 %, com CaCl_2 hidratado em pó (20 % UR) de um lado do filme e solução saturada de BaCl_2 (90 % UR) de outro, mas também utilizando gradientes menores de UR, em torno de 30%, cobrindo duas diferentes faixas, a saber: 32,8 a 64,5% e 64,5 a 90% (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010). O procedimento se justifica, pois pectina de alta metoxilação é hidrofílica e, portanto, espera-se que o valor absoluto das URs tenha influência sobre a permeabilidade, o que não ocorre com filmes hidrofóbicos, como os de polietileno e de polipropileno.

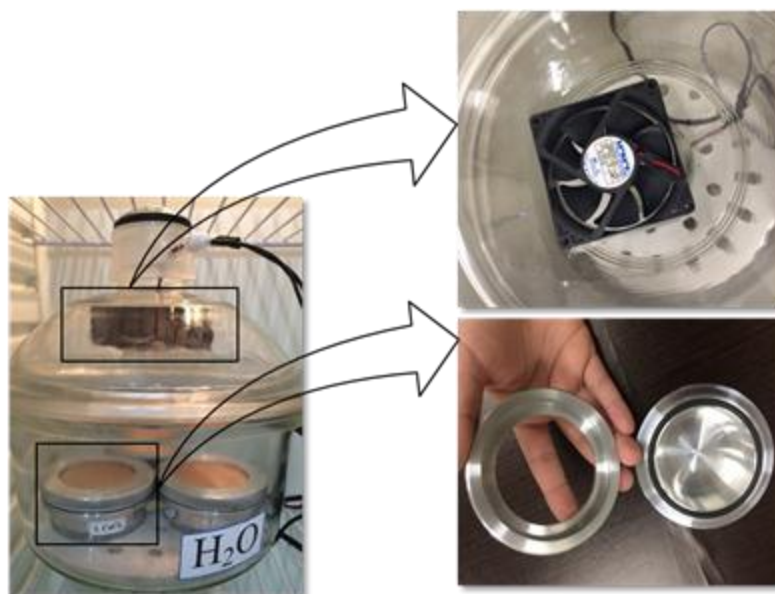
Corpos de prova foram cortados em círculos com 7 cm de diâmetro e condicionados a 53 % UR por 4 dias. Em seguida, foram colocados sobre cápsulas parcialmente preenchidas com CaCl_2 hidratado em pó (20 % UR) e com soluções saturadas de MgCl_2 (32,8 % UR) e de NaNO_2 (64,5 %). Os corpos de prova foram fixados na abertura circular da cápsula de alumínio (6 cm) através de um sistema de rosca com vedação de borracha (Figura 2), e estas foram inseridas em dessecadores que também continham, ao fundo, diferentes soluções salinas saturadas. No lado interno das tampas dos dessecadores foram acopladas ventoinhas do tipo *cooler* para aparelhos eletrônicos (Figura 2), ligadas a uma fonte alimentada com energia elétrica, com o intuito de promover agitação e homogeneizar rapidamente a fase gasosa no interior do dessecador, uma vez que seu volume é grande, propiciando grande heterogeneidade toda vez que o dessecador é aberto. Utilizaram-se dessecadores nas condições de UR de 32,8 %, 64,5 % e 90 %, a 25 °C. O sal (CaCl_2 hidratado) ou a solução salina (soluções saturadas de MgCl_2 e de NaNO_2) com menor umidade relativa foram colocadas dentro das células de difusão, enquanto que a solução de maior umidade relativa foi

disposta no fundo dos dessecadores, de modo que a permeação de vapor de água ocorresse no sentido do dessecador para dentro das cápsulas. Os dessecadores foram armazenados em incubadora (Tecnal, modelo TE-391, Brasil) a 25 °C, e as cápsulas foram pesadas 8 vezes em um intervalo de 48 horas. A determinação da PVA foi realizada em duplicata e calculada em $\text{g}\cdot(\text{m}\cdot\text{dia}\cdot\text{Pa})^{-1}$, utilizando a Equação 5.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{A \cdot P_s \cdot ((URE_1 - URE_2)/100)} \quad (5)$$

em que: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água, em $\text{g}\ \text{água}\cdot\text{dia}^{-1}$, δ é a espessura média dos filmes, em m, A é a área de permeação da cápsula ($28,14\cdot 10^{-2}\ \text{m}^2$); P_s é pressão de saturação do vapor de água a 25 °C (3169 Pa); URE é a umidade relativa de equilíbrio no interior do dessecador (sub índice 1) e no interior da cápsula (sub índice 2).

Figura 2: À esquerda, corpos de prova fixos nas cápsulas e dispostos nos dessecadores dentro de BOD a 25 °C, e à direita ventoinhas acopladas a dessecadores e cápsula de rosca com vedação de borracha.



3.4.8 Permeabilidade ao oxigênio

As taxas de permeabilidade ao oxigênio - TPO_2 - foram determinadas, em duplicata, por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma F 1927 (ASTM INTERNATIONAL, 2014), em equipamento OXTRAN, modelo 2/21, da MOCON, operando com oxigênio puro como gás permeante. Os ensaios foram realizados a 23 °C e a $50 \pm 10\%$ UR. A área efetiva de permeação de cada corpo de prova foi de $50\ \text{cm}^2$. Os resultados obtidos

foram corrigidos para 101325 Pa de gradiente de pressão parcial de oxigênio, entre as duas superfícies do filme. Este gradiente corresponde à força motriz para a permeação do oxigênio através do filme. Uma vez determinada a TPO_2 , calculou-se o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO_2) a partir da taxa de permeabilidade, seguindo a Equação 6:

$$PO_2 = \frac{TPO_2 \cdot \delta}{A \cdot p} \quad (6)$$

em que: PO_2 é o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, em $\text{g}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$; TPO_2 é a taxa de permeabilidade ao oxigênio, em $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$; δ é a espessura média do corpo de prova, em (m); p é a pressão parcial de oxigênio na câmara de gás permeante da célula de difusão (101325 Pa), visto que a pressão parcial de O_2 na câmara do gás de arraste ($N_2 + H_2$) é considerada nula.

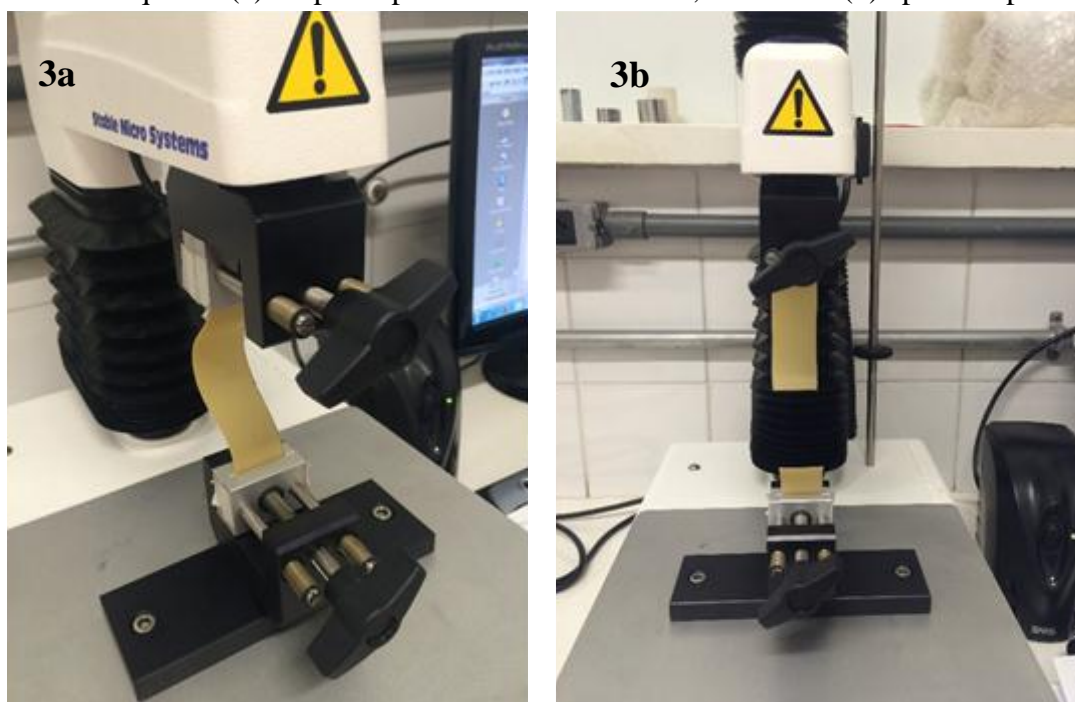
3.4.9 Propriedade mecânica

Assim como as propriedades óticas, as mecânicas são de grande importância na aceitabilidade do produto por parte do consumidor, associando-se à boa qualidade do alimento. As propriedades mecânicas de filmes também são primordiais para garantir a integridade dos mesmos. Para avaliar essa propriedade um dos testes mais utilizado é o de tração, através do qual é possível obter a tensão máxima de ruptura (medida através da força máxima de tração que o filme pode sustentar durante um teste elástico, dada em MPa) e a alongação máxima (obtida através do ponto de quebra do filme durante o teste, dada em %) (CUQ et al., 1996; McHUGH; KROCHTA, 1994).

As propriedades mecânicas do filme foram avaliadas em texturômetro (TA.XT Plus, Stable Micro Systems, Surrey, UK) de acordo com o método padrão ASTM D882-12 (ASTM D882-12, 2012), em pelo menos 10 corpos de prova de cada formulação. Amostras retangulares (130 mm x 25 mm) pré-condicionadas (53% UR) por no mínimo 4 dias foram cortadas e colocadas entre as garras dos *probes*, ficando as amostras aparentes na dimensão de 100 mm x 25 mm e os *probes*, com uma separação inicial de 80 mm (Figura 3.a). Durante os testes de tração a velocidade foi fixada em $0,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. O limite de resistência à tração foi calculado dividindo-se a força máxima obtida pela área original da amostra, obtida pela largura (25 mm) do corpo de prova multiplicada pela sua espessura média (10 replicatas). A porcentagem de alongação na ruptura foi calculada dividindo-se o alongamento do corpo de prova na ruptura (Figura 3.b) pelo seu comprimento inicial, e o módulo de Young foi

calculado a partir da tangente da parte linear inicial da curva, região na qual a deformação é elástica, através da razão entre a força e a deformação. A força máxima, o alongamento do corpo de prova na ruptura e o módulo de Young foram obtidos das curvas força versus deformação com a ajuda do software EXPONENT, versão 5.1.1.0.

Figura 3: A esquerda (a) corpo de prova no início do teste, e a direita (b) após rompimento.



3.4.10 Isotermas de sorção

A construção das isotermas foi baseada no método estático gravimétrico (RIZVI, 1995), onde as amostras foram expostas a ambientes com umidade relativa controlada por soluções salinas saturadas, correspondentes à faixa de atividade de vapor de água de 0,11 a 0,90. Os sais utilizados e os respectivos valores de atividade de água encontram-se na Tabela 1. Filmes cortados em pedaços pequenos (2×2 cm) foram pesados em cápsulas plásticas, sendo as mesmas dispostas acima das soluções salinas, sobre suportes de acrílico, dentro de recipientes com tampas herméticas (Figuras 4a e 4b), os quais foram acondicionados em câmaras de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) à temperatura de 25 °C. Pesagens periódicas das cápsulas foram realizadas até as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente (Figura 4c), cujo critério se baseou na variação do peso que, expresso em base seca, não deveria exceder 0,1 % (0,001 g/g sólidos secos) em um período de 72 horas, o que ocorreu após aproximadamente 30 dias. Sólidos totais foram analisados após as amostras

atingirem o equilíbrio. Os resultados foram ajustados pelo modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer) (Equação 7), cujos parâmetros do modelo não linear foram estimados pelo critério dos mínimos quadrados, com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963).

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (7)$$

em que: C e K são constantes; a_w é a atividade de água; X é o conteúdo de umidade em base seca (kg água/kg matéria seca); X_m é o conteúdo de umidade da mono-camada em base seca (kg água/kg matéria seca), ou seja, o conteúdo de água no momento da saturação de todos os sítios primários de sorção por uma molécula de água.

A eficiência dos ajustes foi avaliada com base no coeficiente de determinação do ajuste (R^2) e na raiz quadrada da média dos resíduos (RQMR) (Equação 8).

$$RQMR(\%) = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{X_{cal,n} - X_{exp,n}}{X_{exp,n}} \right)^2 \right\}^{1/2} \times 100 \quad (8)$$

em que: N é o número de dados experimentais; $X_{exp,n}$ é o n ésimo valor observado de um experimento; $X_{cal,n}$ é o valor calculado segundo modelo teórico, para o mesmo ponto experimental n .

Figura 4: (a) recipientes utilizados para análise; (b) amostras acondicionadas em cápsulas plásticas no interior dos recipientes (c) pesagem de amostra.



Tabela 1: Umidade relativa das soluções salinas saturadas a 25 °C.

Sal	Atividade de água (T = 25 °C)
LiCl	0,113
CH ₃ COOK	0,225
MgCl ₂	0,328
K ₂ CO ₃	0,432
NaBr	0,576
NaNO ₂	0,659*
NaCl	0,753
KCl	0,843
BaCl ₂	0,903**

Fonte: GREENSPAN, 1976; *LABUZA; KAAANANE; CHEN, 1985; **KITIC et al., 1986.

3.4.11 Análises morfológicas

A microestrutura superficial e transversal dos filmes foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, que é a mais utilizada para analisar a microestrutura de filmes biodegradáveis. Para isso, primeiramente as amostras de filme foram colocadas em estufa a vácuo a 35 °C (mesma temperatura utilizada na secagem das soluções filmogênicas) por 18 horas, em seguida foram fixadas em *stubs* de alumínio com fita de carbono e então, recobertas por evaporação de um fio de carbono, sob vácuo, por 3 minutos. Por fim, as imagens foram analisadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG-MEV JEOL – JSM7500F, Alemanha), operando com uma tensão de aceleração de elétrons de 2kV.

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As réplicas das análises foram expressas na forma de média \pm desvio padrão, e as médias foram avaliadas estatisticamente mediante Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey, considerando-se um nível de significância de 0,05.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FORMAÇÃO DE FILMES COMESTÍVEIS COMPLEXOS

Para a formação dos filmes (Figura 5) segundo metodologia apresentada no item 3.2, foram necessários diversos testes preliminares, uma vez que as primeiras tentativas levaram à obtenção de filmes com superfície descontínua, quebradiça e com muitas rachaduras (Figura 1 do Apêndice B).

Para a solubilização ideal da proteína, foram testadas alternativas como tempo de hidratação da proteína em água destilada, aquecimento e ajuste de pH. As formulações testadas tiveram variações no modo de elaboração da solução estoque de proteína isolada de soja, até que se obtiveram filmes com superfície contínua. A solução estoque de proteína foi elaborada de diversas maneiras, como descritas nos itens (a) a (e), abaixo, e todas as formulações seguiram o restante da metodologia descrita no item 3.2.

- a. Solução de SPI 8 % no pH normal da proteína (pH = 6,5), sem aquecimento;
- b. Solução de SPI 8 % no pH 8, sem aquecimento;
- c. Solução de SPI 8 % no pH 8 e aquecimento a 65 °C por 10 min;
- d. Solução de SPI 8 % no pH 11, sem aquecimento.
- e. Solução de SPI 8 % no pH 11 e aquecimento a 65 °C por 10 min;

O procedimento encontrado para a obtenção de um filme contínuo e homogêneo foi o (e). Com isso a solução de proteína isolada de soja foi solubilizada em pH 11 e aquecida a 65 °C por 10 minutos, resultado da adaptação dos procedimentos de Lam; Paulsen; Corredig (2008) e Jaramillo; Roberts; Coupland (2011).

Para a preparação das soluções formadoras de filmes, foi utilizada solução estoque de PEC 6 % (m/m). Entretanto, para o estabelecimento do procedimento completo, não bastou encontrar a solubilização ideal da solução de proteína. Houve ainda a busca pela combinação ideal de quantidades de pectina e proteína, bem como pelo pH, cujos valores testados foram 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5. Para isso, medidas de potencial *zeta* foram realizadas, como descrito detalhadamente no item a seguir (item 4.2).

Para a seleção de suportes para moldar a solução formadora de filmes (*casting*), inicialmente foram realizados alguns testes com suportes à base de silicone e suportes plásticos de polietileno. O suporte à base de silicone propiciou fácil descolamento do filme, no entanto, o filme apresentou algumas dobras em sua superfície durante a secagem. Portanto, foram selecionadas bandejas de polietileno para obtenção dos filmes.

Estabelecendo-se que as espessuras deveriam ser semelhantes entre os diferentes filmes, após diversos testes concluiu-se que a quantidade de matéria-seca presente em cada suporte deveria ser fixada em 22,7 mg sólidos/cm², o que resultou em filmes com espessura ao redor de 0,3 mm.

Por fim, para o estabelecimento da taxa de secagem, foram testadas diversas temperaturas em câmaras de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil). Cabe apontar que taxas de secagem muito baixas levaram ao desenvolvimento de bolores sobre os filmes. Taxas de secagem muito altas provocaram dobras e ressecamento da superfície do filme. Concluiu-se, portanto, que a secagem ideal desses filmes seria na condição de temperatura de 35 °C por aproximadamente 36 horas.

Figura 5: Filme de SPI 5 % + PEC 2 %, com a superfície contínua, flexível e sem presença de rachaduras.



4.2 POTENCIAL ZETA

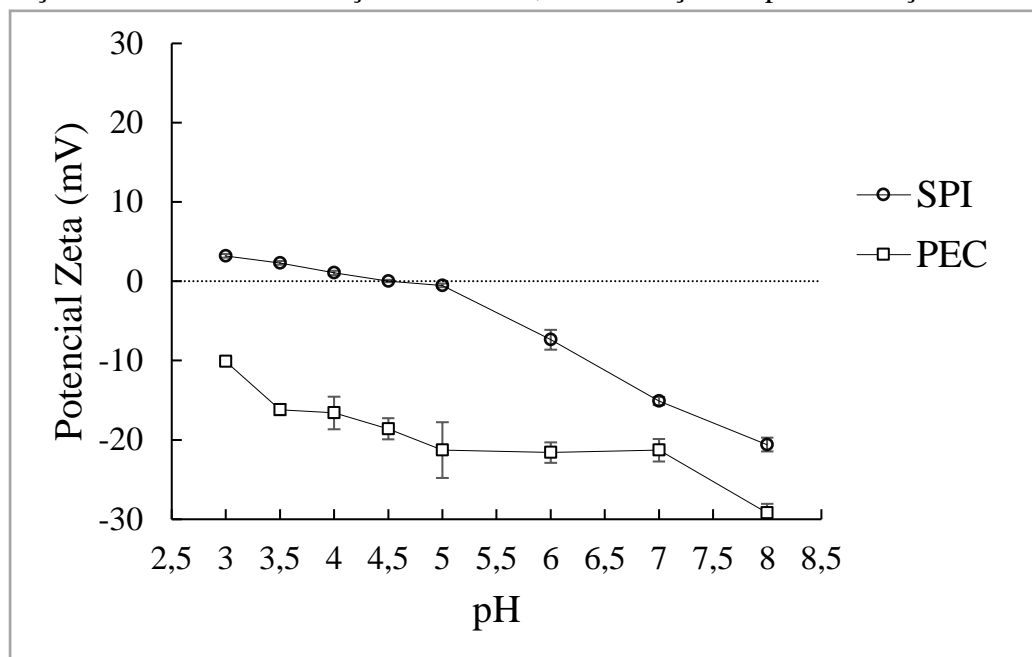
A medida do potencial *zeta* proporciona uma estimativa da carga líquida da solução e pode auxiliar na determinação de condições estáveis da solução formadora de filme, de tal modo que não ocorra formação de agregados. Para isso, as medidas do potencial *zeta* correspondem a um pH ajustado para cada solução testada. O pH_{zeta} é um pH de coacervação, que corresponde ao pH ótimo no qual ocorre o máximo de interações eletrostáticas entre as cargas opostas dos biopolímeros que compõem as soluções filmogênicas, sendo o potencial *zeta* igual a zero (BRAGA, 2013). No caso de uma solução de proteína e de pectina, as interações ocorrerão entre o grupo amina da proteína (NH_3^+) e o grupo carboxila livre da pectina (COO^-), sendo que o pH_{zeta} pode ser utilizado para controlar a estabilidade de soluções filmogênicas (SURH et al., 2006; SCRAMIN, 2013). Investigações com filmes à base de

caseína e quitosana têm mostrado que a coacervação melhora suas propriedades, em comparação com filmes simplesmente compostos, isto é, elaborados com base na mistura dos biopolímeros sem o ajuste do pH (BRAGA, 2013).

Primeiramente realizou-se uma varredura da solução de proteína isolada de soja e da pectina de alta metoxilação. Utilizou-se solução estoque de SPI 8 %, solubilizada em pH 11 e aquecimento à temperatura de 65 °C por 10 minutos, e solução estoque de PEC 6 %, solubilizada à 50 °C, com as quais elaboraram-se soluções diluídas em diferentes pHs para leitura do potencial *zeta*. Como pode ser observado pelos pontos do gráfico (Figura 6), o ponto isoelétrico (pI) da solução da proteína em estudo está entre 4,5 e 5. Valores bem próximos foram encontrados por Lam et al. (2008) e Jaramillo et al. (2011), utilizando condições de solubilização da proteína diferentes do presente trabalho. Também se observa que para pHs abaixo do ponto isoelétrico da proteína, valores positivos baixos (< +10 mV) foram encontrados para o potencial zeta, o que não foi observado por Lam et al. (2008) e Jaramillo et al. (2011). Ambos autores encontraram valor de +30 mV para proteína isolada de soja no pH 3. Tal fato, provavelmente, ocorreu devido ao tratamento prévio realizado com a SPI em estudo, ou seja, aumento do pH e aplicação de calor. Lam et al. (2008) solubilizou a proteína a 65 °C/10 min enquanto Jaramillo et al (2011) solubilizou em pH 11,0 e deixou descansar de um dia para o outro a 4 °C. No presente trabalho, SPI foi solubilizado em pH 11,0 com posterior aquecimento a 65 °C/10 min. Ao compararmos os resultados apresentados na Figura 6 com os dados dos autores, nota-se que mesmo para uma condição mais drástica de solubilização da proteína, o pI não foi alterado, mas o potencial zeta para valores abaixo do pI sofreram mudanças significativas. Sabe-se que a desnaturação da proteína, ocorrida tanto por agentes químicos quanto físicos, pode conduzir a estados estruturais diferentes (SGARBIERI, 1996) o que, provavelmente, está influenciando no valor de potencial zeta do filme em estudo.

Pela curva da pectina é possível notar o aumento das cargas negativas de aproximadamente -10 mv para -30 Mv com o aumento do pH de 3 a 8, respectivamente. Qiu, Zhao e McClements (2015), apresentam uma curva da pectina de alta metoxilação com valores levemente maiores, mas ainda negativos, em diferentes pHs, sendo próximos aos valores obtidos nesta pesquisa (Figura 6). A diferença observada pode ser devido à temperatura utilizada para solubilização da pectina e pelo grau de metoxilação das pectinas em estudo, uma vez que Krzeminski et al. (2014) verificaram que quanto maior o grau de metoxilação da pectina, menor a quantidade de cargas negativas presente na mesma, em diferentes pHs.

Figura 6: Varredura do potencial zeta da proteína isolada de soja e da pectina de alta metoxilação utilizadas na elaboração dos filmes, como função do pH da solução.



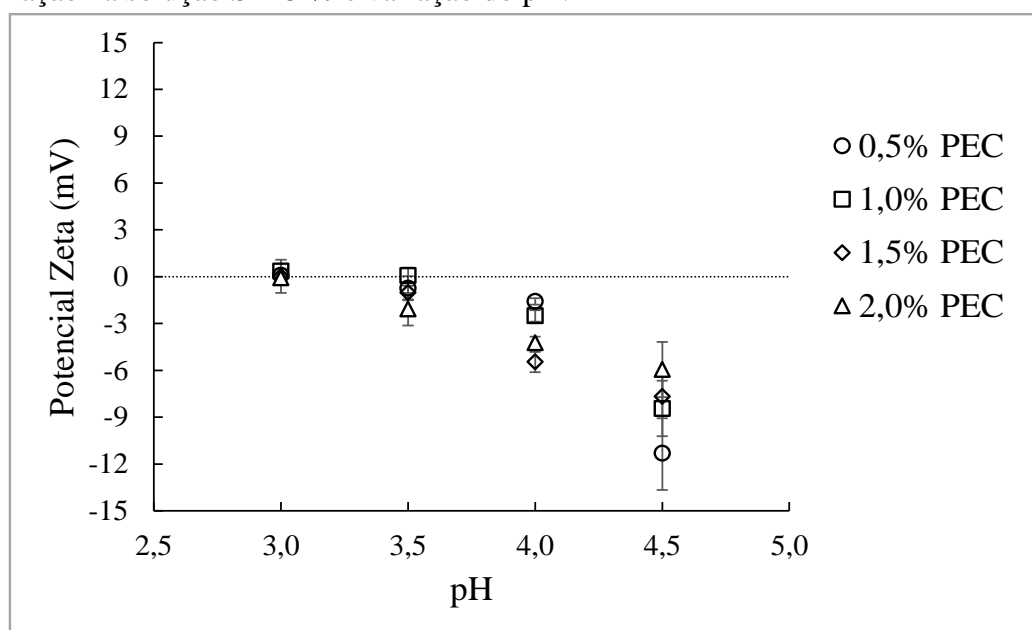
Em seguida, foram elaboradas soluções filmogênicas de SPI, adicionadas de PEC em quatro concentrações (0,5 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %), e em diferentes pHs (3, 3,5, 4 e 4,5), para verificar as condições de eletroneutralidade das cargas das soluções. Segundo Schmitt et al. (1998), a neutralização das cargas opostas entre as proteínas e polissacarídeos resulta na máxima interação eletrostática de atração e na formação de complexo. A faixa de pH estudada foi escolhida considerando como limite o ponto isoelétrico da SPI, uma vez que a pectina é um polissacarídeo aniônico e, portanto, interage eletrostaticamente com proteína em pH abaixo do seu pI. Em valores de pHs abaixo ao pI os grupamentos amina da proteína estão carregados positivamente ($-\text{NH}_4^+$) e, portanto, estas reagem com polissacarídeos aniônicos, como é o caso da pectina (BRAGA, 2013). A Figura 7 apresenta o potencial zeta como função da adição de diferentes quantidades de pectina, nos diferentes valores de pH.

Pela Figura 7 observou-se que valores próximos de zero foram encontrados para as soluções nos pHs 3 e 3,5. Também foi possível observar o distanciamento do potencial zeta nulo, para valores negativos, com o aumento do pH, para as diferentes concentrações de pectina utilizada. Tal fato evidencia a menor disponibilidade de carga elétrica positiva proveniente da proteína, que se aproxima de seu ponto isoelétrico no pH 4,5, juntamente com o aumento das cargas negativas da pectina (Figura 6).

Pela análise do potencial zeta, verificou-se que nos pHs de 3,0 e 3,5 foram identificadas condições de potencial zeta nulo. Isso significa que nessas condições é possível

obter-se filmes coacervados. Portanto, definiu-se que o pH para a elaboração dos filmes de SPI/PEC seria 3,0. Através da elaboração dos filmes notou-se que nessas condições, de fato, filmes coesos, uniformes e homogêneos foram obtidos, comprovando a capacidade de formação de filmes por coacervação complexa. Na Figura 8 e na Figura 2 do Apêndice B é possível notar a aparência dos filmes formados nessas condições.

Figura 7: Potencial zeta como função da adição de diferentes quantidades de pectina de alta metoxilação na solução SPI 5 % e variação do pH.



4.3 APARÊNCIA E ESPESSURA DOS FILMES COMESTÍVEIS

Após o processo de secagem, os filmes devem apresentar uma superfície contínua e homogênea, com ausência de partículas insolúveis e poros abertos, ausência de rupturas da rede e de zonas de opacidade ou diferenças de coloração (CARVALHO, 1997).

Os filmes comestíveis preparados com solução filmogênica contendo 5 % de SPI sem pectina, foram elaborados nos pHs 3 e 11, e os contendo 5 % de SPI acrescidos de 0,5; 1; 1,5 e 2 % de pectina de alta metoxilação foram preparados no pH 3. Na Figura 8 é possível verificar o aspecto visual desses filmes.

Após obtenção dos filmes, verificou-se a espessura, constatando-se que o método utilizado para calcular a quantidade de solução em cada suporte foi eficaz para assegurar uniformidade na espessura dos filmes. Na Tabela 2 é possível verificar a espessura dos filmes no pH 3, elaborados com 5% SPI e diferentes concentrações de pectina, e do filme 5% SPI no pH 11, todas apresentadas como média de 10 medidas. Observou-se também a continuidade

dos filmes, isto é, ausência de rupturas ou de zonas quebradiças. Através da elaboração dos filmes foi possível comprovar que a análise do potencial *zeta* foi eficaz para definir o pH ótimo, correspondente ao pH 3, uma vez que foram obtidos filmes com superfície homogênea e contínua, nas diferentes concentrações de pectina de alta metoxilação (Figura 8 e Figura 2 do Apêndice B).

Tabela 2: Espessura dos filmes 5% SPI elaborados no pH 3 e 11, e dos acrescidos de PEC, nas diferentes concentrações (*Média de dez replicatas, seguidas de desvio padrão*).

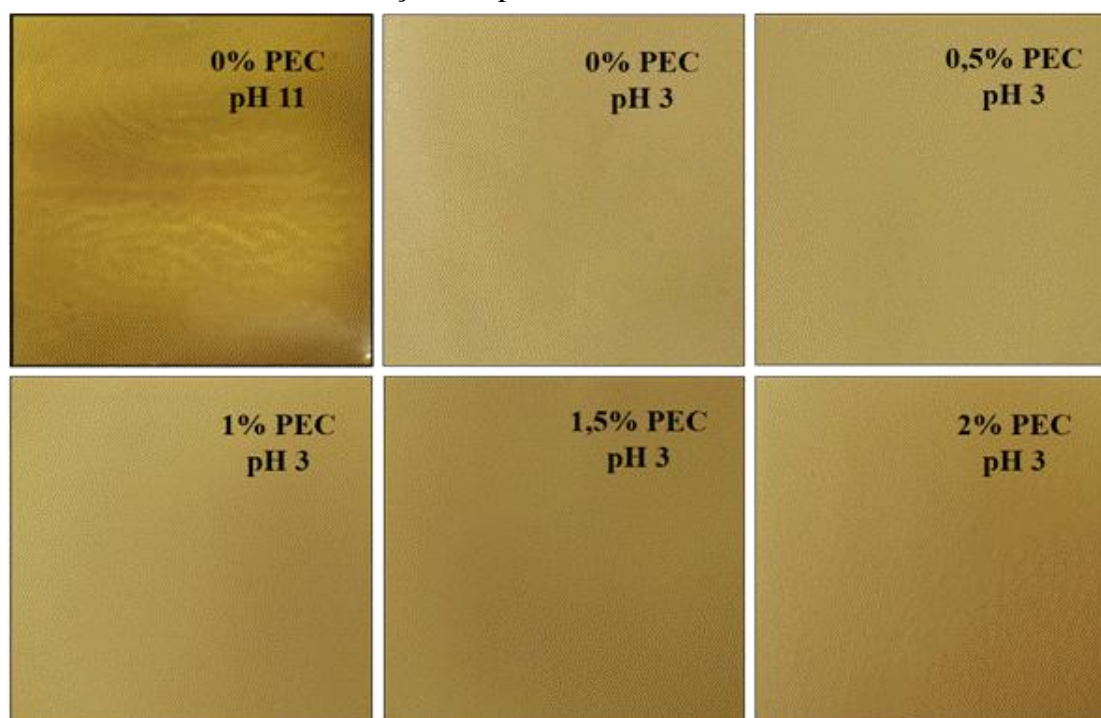
Formulação	0% PEC*	0% PEC	0,5% PEC	1% PEC	1,5% PEC	2% PEC
Espessura	295,80 ±	309,10 ±	295,10 ±	298,80 ±	321,40 ±	287,70 ±
(μm)	25,06 ^{ns}	19,20 ^{ns}	9,57 ^{ns}	38,77 ^{ns}	31,54 ^{ns}	26,89 ^{ns}

*pH 11

**Resultados expressos em (*média ± desvio padrão*)

***Médias na mesma linha com letras diferentes diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey; ns=não significativo

Figura 8: Aspecto visual dos filmes de SPI sem pectina (pH 11 e 3) e dos filmes de SPI acrescidos de diferentes concentrações de pectina.



4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Através da obtenção dos difratogramas de raios X é possível determinar a organização estrutural dos materiais. Quando estes apresentam picos agudos e bem definidos pode-se dizer que o material está no estado cristalino, e quando os picos não estão bem definidos o material

está no estado amorfo. A diferença dos picos está relacionada ao grau de ordenação das moléculas presentes no material, sendo que no estado cristalino estas estão distribuídas de forma ordenada, e no estado amorfo de maneira desordenada (CANO-CHAUCA et al., 2005).

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas do padrão de pectina de alta metoxilação, em pó, e da proteína isolada de soja, também em pó, que foram a base da matriz formadora dos filmes biodegradáveis em estudo. Na amostra de pectina em pó foram encontrados picos bem definidos e intensos ($9,8^\circ$, $18,9^\circ$, $20,3^\circ$ e $28,9^\circ$), relacionados à alta cristalinidade da pectina, como já observado por autores como Meneguín et al. (2017). Na amostra de SPI em pó verificou-se um pico de cristalinidade em $19,3^\circ$ e intensidade do pico em torno de 979.

Na Figura 10 estão apresentados os espectros de raios X dos filmes elaborados com 5% SPI, no pH 11 e 3, e dos filmes 5 % SPI adicionados de 0,5; 1; 1,5 e 2 % de pectina de alta metoxilação. É possível verificar que tanto a redução do pH como o acréscimo da PEC influenciaram na ordenação das moléculas, contribuindo para a formação de filmes em estado amorfo. Segundo Gutiérrez (2015), o estado de ordenação das moléculas em um material depende do tipo de substâncias que estão presentes e do tipo de processo a que ele foi submetido. Filmes com 1 e 2 % de pectina apresentaram-se mais amorfos do que o restante.

Nos espectros dos filmes (Figura 10) observou-se a amorfização da pectina e da proteína, perceptível pelo aparecimento de picos largos no lugar dos picos característicos dos biopolímeros isolados, mais especificamente, dos picos presentes em $9,8^\circ$ e próximos de 20° , existentes para ambos os biopolímeros em pó. Notou-se que o pico em $9,8^\circ$ praticamente desapareceu para o filme contendo 5 % SPI + 2 % PEC.

Figura 9: Espectro de raios X da pectina de alta metoxilação e da proteína isolada de soja usadas na elaboração dos filmes compostos.

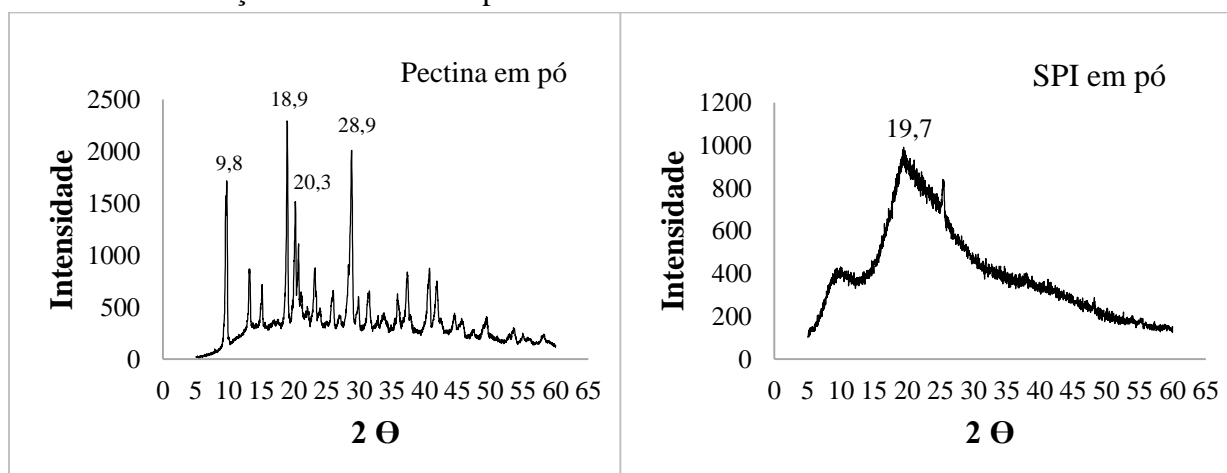
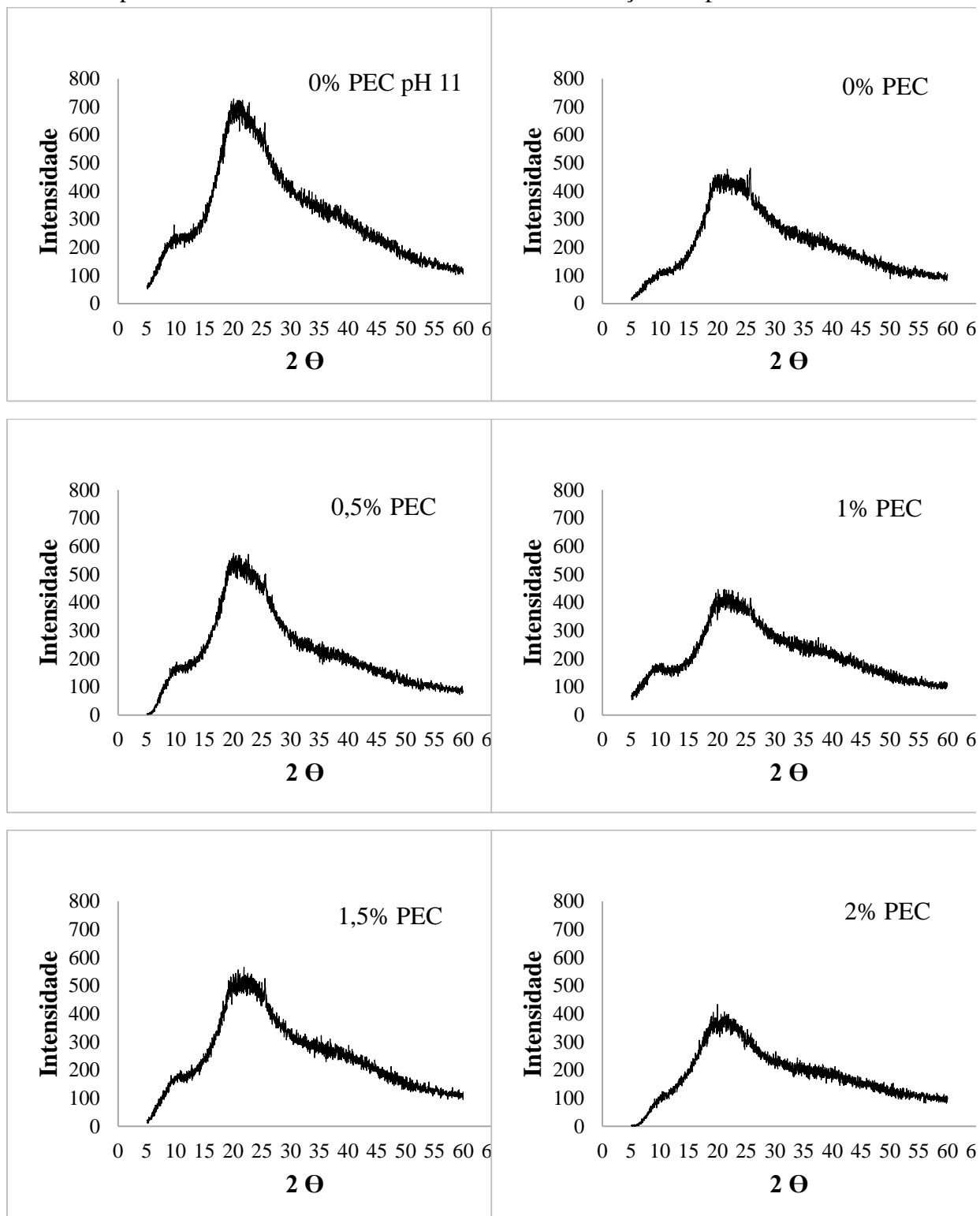


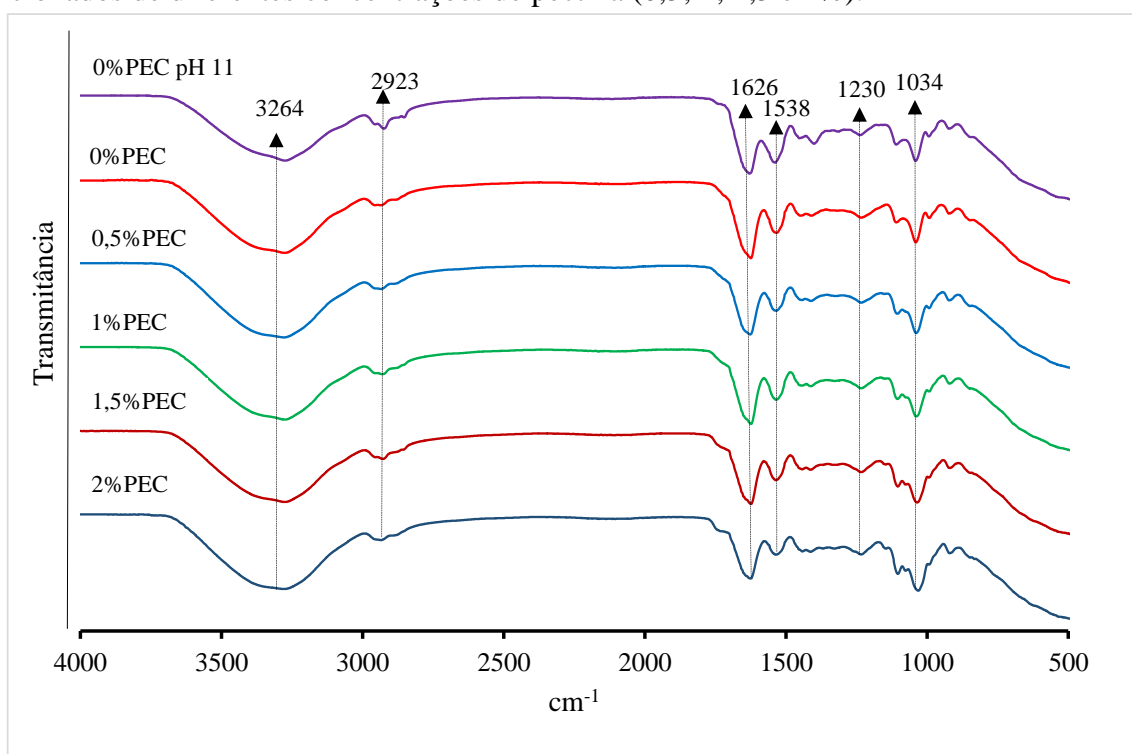
Figura 10: Espectros de raio X dos filmes formados somente de SPI, no pH 11 e 3, e dos filmes compostos de SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina.



4.5 ANÁLISE DE FTIR

Os espectros de infravermelho dos filmes de 5% SPI, pH 11 e 3, e 5% SPI com 0,5; 1; 1,5 e 2 % PEC estão apresentados na Figura 11. Esta análise pode complementar as informações obtidas a partir do potencial zeta no que se refere às interações que devem ocorrer entre a matriz de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação quando o filme é elaborado.

Figura 11: Espectros de infravermelho para filme de SPI, pH 11 e 3, e para os filmes de SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina (0,5; 1; 1,5 e 2%).



Os espectros de todos os filmes apresentaram bandas muito similares em relação ao posicionamento bem como à intensidade dos picos. De acordo com Santos et al. (2015) a intensidade dos picos pode variar de acordo com a quantidade das substâncias. Yakimets et al. (2005), por exemplo, comparam, visualmente, intensidades de bandas em filmes de gelatina em diferentes umidades. Bergo e Sobral (2007) detectaram aumento considerável da intensidade das bandas conforme a concentração de glicerol foi aumentada na formulação de filmes de gelatina.

A integração de bandas é usualmente conduzida no mesmo espectro, para estabelecer proporções de estruturas. Garrido et al. (2016), investigando filmes à base de SPI, apontaram que a banda de amida I (1630 cm^{-1}) encontrada apresentava a forma típica de estruturas

secundárias de proteína, a qual foi decomposta para estimar quantitativamente o número e a proporção das bandas que a compunham, através da integração das áreas.

No presente estudo, em todos os filmes foram encontrados 3 picos com maior intensidade, próximos de 1034 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} e 3264 cm^{-1} . O pico da primeira banda é relacionado ao plastificante glicerol e os dois seguintes, à proteína. As diferentes quantidades de pectina adicionada, aparentemente, não alteraram as ligações presentes, uma vez que bandas típicas de polissacarídeos coincidem com a região de ligações presentes em proteínas, bem como o glicerol.

Na Figura 11 é possível identificar picos comuns às proteínas, como apontam Garrido et al. (2016): um pico em aproximadamente 1630 cm^{-1} , que corresponde ao grupamento amida I, um segundo em aproximadamente 1540 , que corresponde ao grupamento amida II e um terceiro, bem mais discreto, em torno de 1230 , que corresponde à banda de amida III.

A pectina, por sua vez, tem picos característicos relacionados ao grupo carboxílico, com bandas em 1640 cm^{-1} , de acordo com Braga (2013) ou em 1610 cm^{-1} , conforme Yao et al. (1996). Outro pico muito característico é o referente aos seus grupos éster, identificados pelos autores em 1780 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} , respectivamente. O primeiro coincidiria com a banda de amida I, enquanto que o segundo não foi detectado. A ausência desses grupos sugere que houve formação de amidas a partir da interação entre grupos amina provenientes da proteína e grupos carboxílicos e seus ésteres, provenientes da pectina.

De acordo com Garrido et al. (2016), bandas de glicerol são detectadas entre 800 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} . As bandas em 850 cm^{-1} , 925 cm^{-1} e 995 cm^{-1} foram associadas à vibração do esqueleto C-C. A banda a 1045 cm^{-1} foi associada ao estiramento da ligação C-O nos carbonos das extremidades (C1 e C3) e 1117 cm^{-1} foi associada ao estiramento C-O do carbono C2.

Os mesmos autores referem-se à banda larga detectada em 1038 cm^{-1} , em ágar, que é comum a todos os polissacarídeos, a qual se relaciona com o acoplamento dos modos de estiramento da ligação C-O ou da ligação C-C com os modos de deformação angular das ligações de C-O-H. Portanto, o glicerol e a pectina apresentam bandas de absorção em regiões comuns a esses dois componentes.

Ainda em relação à banda larga entre 3500 e 3000 cm^{-1} , os autores a relacionaram a grupos O-H e N-H livres e ligados, capazes de formar pontes de hidrogênio com o grupo carbonil (C=O) da ligação peptídica das proteínas. Entretanto, uma banda larga arredondada detectada no ágar em 3300 cm^{-1} foi associada com o estiramento O-H, o que indicaria um

elevado potencial para ligações de hidrogênio intermoleculares entre grupos hidroxila do ágar e da proteína, bem como entre grupos hidroxila do ágar e grupos amino da proteína.

Durante a coacervação complexa, espera-se que ocorra interação entre o grupo amina da proteína (NH_3^+) e o grupo carboxila livre da pectina (COO^-), formando um complexo com ligação amida. Entretanto, as ligações entre os aminoácidos que formam as proteínas, ou seja, a ligação peptídica entre o grupo amina de um aminoácido e o grupo carboxila de outro resulta no grupo funcional amida. Portanto, as amidas são detectadas nos espectros das proteínas, o que pode dificultar a detecção de novos grupos amida provenientes da coacervação. A intensidade dos picos deveria aumentar devido à coacervação. Entretanto, a predominância da proteína nos filmes, juntamente com a presença do glicerol, quando comparados à quantidade de pectina, e o número de possíveis interações entre o grupo carboxila e o grupo amina da proteína não possibilitaram evidenciar a formação de novos grupos amida por meio da intensidade de bandas de amida. Em relação à pectina pura, utilizando outros trabalhos como referência (BRAGA, 2013; YAO et al., 1996), a ausência de picos característicos da pectina em 1736 cm^{-1} ou em 1780 cm^{-1} sugere ausência dos grupos metoxila devido à coacervação.

4.6 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

Na Figura 12 são mostradas imagens da superfície dos filmes, em aumentos de $250\times$. Nos registros, é possível notar superfícies homogêneas nos filmes elaborados nas diferentes formulações. Observou-se que a variação de pH dos filmes de SPI e o acréscimo de PEC influenciou a organização da rede proteica. O filme de SPI ajustado em pH 11 foi o que apresentou superfície mais homogênea. A redução do pH e adição de 0,5 e 1 % de PEC causou visíveis tortuosidades, reduzindo a homogeneidade dos filmes, o que fica mais evidenciado em aumentos maiores, na Figura 13 e na Figura 14. Há o aparecimento de algumas estruturas na forma de blocos, cujas imagens foram capturadas em aumentos de $1.000\times$ e $10.000\times$, na superfície do filme de SPI ajustado a pH 3 e dos filmes com pectina em 0,5 e 1 %. A estrutura em blocos deve estar associada à insolubilidade da proteína no pH 3, o que vai sendo amenizado com a adição da pectina, que passa a formar uma estrutura mais contínua e coesa em função das interações entre as duas substâncias. Portanto, o acréscimo de 1,5 e 2 % mostram ser as quantidades necessárias para a homogeneização do material.

Entretanto, os cortes transversais dos filmes mostraram uma estrutura diversa, bem menos irregular que a imagem da superfície e sem praticamente poros (Figura 15). O aumento

dessas imagens, no entanto, mostrou um aspecto menos denso no filme de SPI em pH 11 e os filmes com 1,5 e 2% de pectina deformaram-se em virtude do corte. Como os filmes foram submetidos a cortes, as diferenças podem ter, pelo menos em parte, alguma influência dos mesmos.

Figura 12: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5 %), em pH 11 e 3, e SPI (5 %) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 %), em pH 3. Vista superior. Aumento de 250 ×.

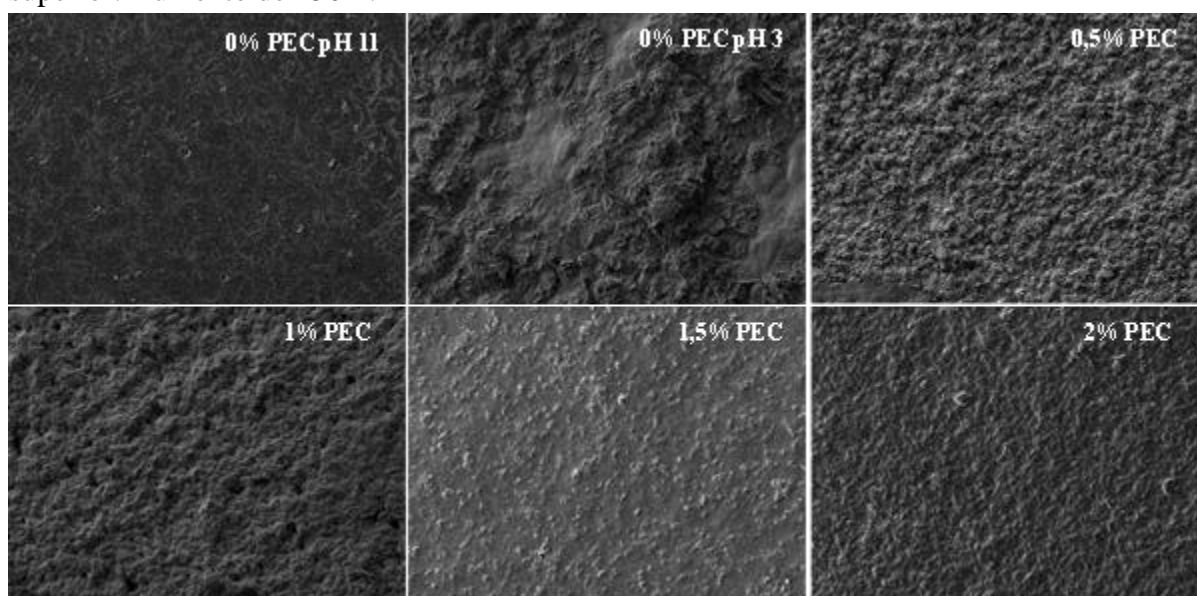


Figura 13: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5 %), em pH 11 e 3, e SPI (5 %) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 %), em pH 3. Vista superior. Aumento de 1.000 ×.

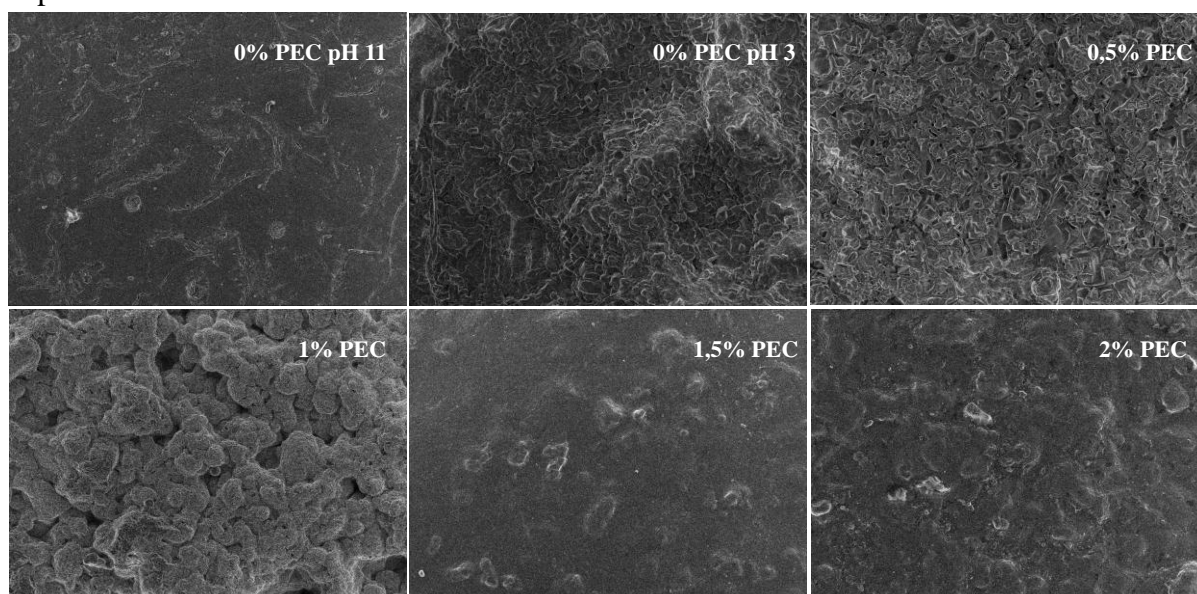


Figura 14: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5 %), em pH 11 e 3, e SPI (5 %) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 %), em pH 3. Vista superior. Aumento de 10.000 \times .

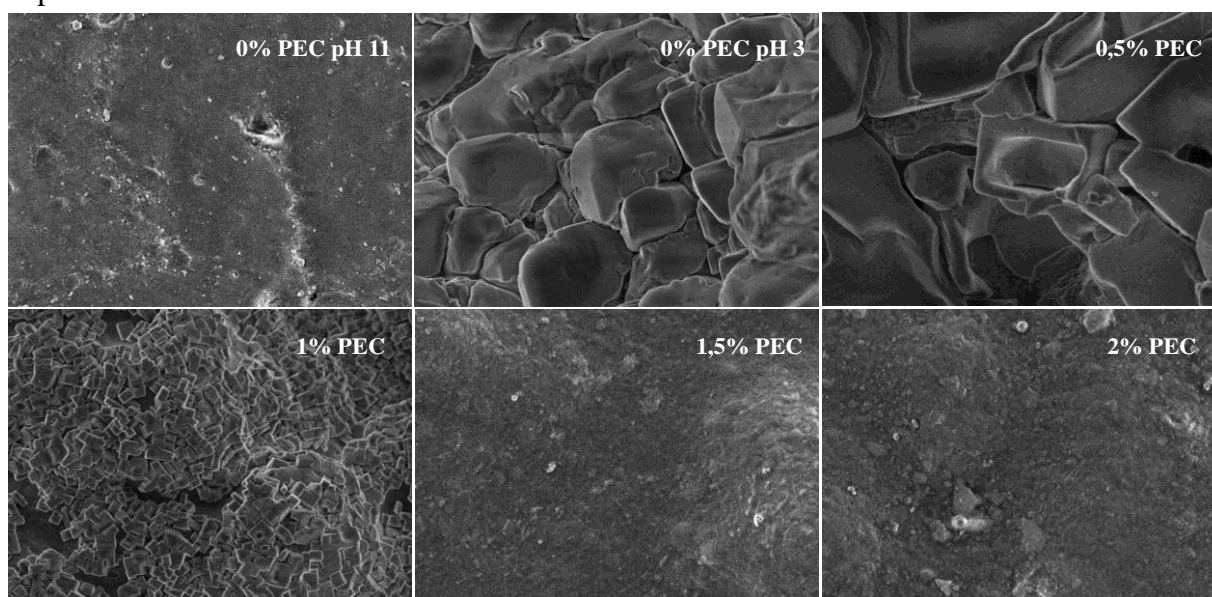


Figura 15: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5 %), em pH 11 e 3, e SPI (5 %) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 %), em pH 3. Corte transversal. Aumento de 250 \times .

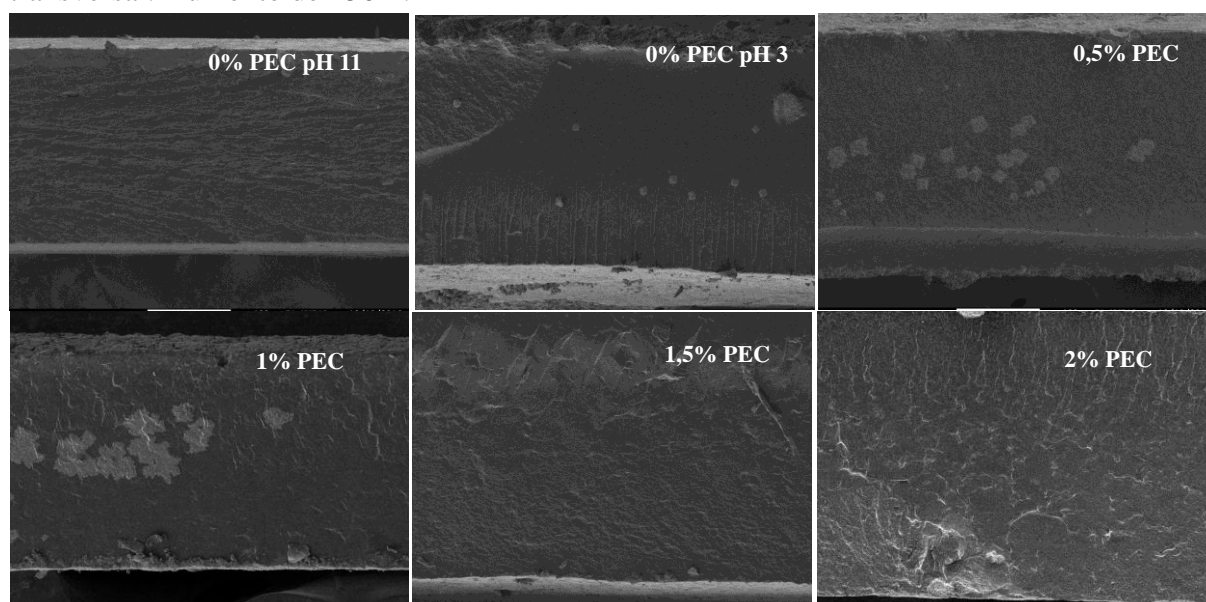
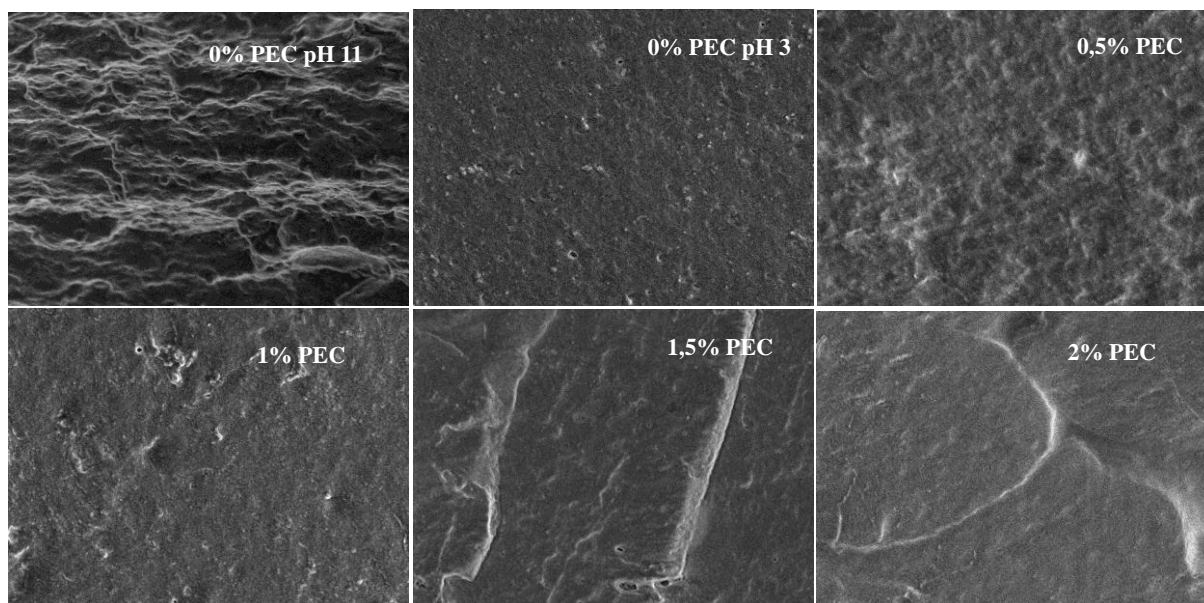


Figura 16: Estrutura dos filmes obtidos com SPI (5 %), em pH 11 e 3, e SPI (5 %) adicionados de diferentes concentrações de PEC (0; 0,5; 1; 1,5 e 2 %), em pH 3. Corte transversal. Aumento de 10.000 \times .



4.7 UMIDADE E SOLUBILIDADE

Os filmes acondicionados em umidade relativa 53% à temperatura de 25 °C foram analisados quanto à umidade e à solubilidade (Tabela 3), sendo possível notar que a umidade e a solubilidade dos filmes de SPI diminuíram com a redução do pH de 11,0 para 3,0, o que pode estar relacionado a maior presença de sólidos insolúveis na matriz filmogênica devido ao pH 3,0 estar próximo do pH do ponto isoelétrico (Figura 6). No ponto isoelétrico a repulsão eletrostática entre as moléculas é baixa, o que favorece a agregação e a precipitação das proteínas por meio de interações hidrofóbicas (proteína-proteína), que resultam em redução da solubilidade (PELEGRINE; GASPARETTO, 2005).

Em relação ao acréscimo de PEC à formulação dos filmes, observou-se redução significativa da umidade, da formulação 0,5 % PEC para concentrações maiores de PEC (1; 1,5 e 2 %). Esse fato pode estar relacionado com a água ser fracamente associada com a matriz do gel de pectina. Grosso (1992) demonstra em seu trabalho que a baixa absorção de água da pectina estaria associada a grupos metoxílicos que impediriam os grupos carboxílicos de se ligarem à água. Além disso, a pectina, ao interagir com a proteína, forma grupos amida, fazendo com que menor quantidade de grupos carboxílicos liguem-se à água.

A adição de PEC, todavia, resultou em maiores valores de solubilidade dos filmes. Embora a diferença observada não seja significativa estatisticamente ($p < 0,5$), houve um

aumento de 10,8 % na solubilidade do filme 2 % PEC em relação ao filme sem pectina, no pH 3. Geralmente, proteínas apresentam cargas positivas quando submetidas a pH abaixo do ponto isoelétrico (PI) e cargas negativas em pH acima do PI (DE KRUIF; WEINBRECK, VRIES, 2004). Em pH 3,0, SPI assume carga positiva que interage ionicamente com as cargas negativas da pectina (Figura 6), esse tipo de interação favorece a solubilidade dos filmes protéicos em água. Além desse fato, a estrutura molecular dos polímeros também determina a solubilidade dos mesmos. Estruturas cristalinas, geralmente, apresentam menores valores de solubilidade em soluções aquosas (SU et al., 2008). O acréscimo de PEC à matriz protéica reduziu visivelmente a cristalinidade dos filmes de SPI (Figura 10) o que refletiu em filmes que tendem a ser mais solúveis em água (Tabela 3).

Tabela 3: Umidade e solubilidade dos filmes 5 % SPI, pH 11 e 3, e dos filmes 5 % SPI adicionados de pectina, nas concentrações de 0,5, 1, 1,5 e 2 %.

Filme	Umidade (%)	Solubilidade (%)
0% PEC pH 11	18,92 ± 0,58 ^a	39,52 ± 0,88 ^a
0% PEC	16,54 ± 0,62 ^b	37,92 ± 0,98 ^a
0,5% PEC	15,65 ± 0,68 ^b	39,76 ± 5,04 ^a
1% PEC	12,93 ± 0,64 ^c	38,51 ± 1,29 ^a
1,5% PEC	13,14 ± 0,41 ^c	38,74 ± 3,89 ^a
2% PEC	12,84 ± 0,27 ^c	42,00 ± 3,61 ^a

*Resultados expressos em (média ± desvio padrão)

**^{a,b,c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

4.8 PROPRIEDADES ÓTICAS

Os valores de opacidade observados na Tabela 4 e da transmitância do filme na faixa de comprimento de onda correspondente à região do visível (350 – 800 nm) observados na Figura 17, demonstram que a redução do pH de 11,0 para 3,0 reduziu significativamente a transparência dos filmes de SPI. A proximidade do pH 3,0 com o pH do ponto isoelétrico pode ter aumentado a quantidade de partículas de proteína insolúveis no filme de SPI (Figura 6), o que resultaria no aumento da opacidade dos filmes em aproximadamente 48 %.

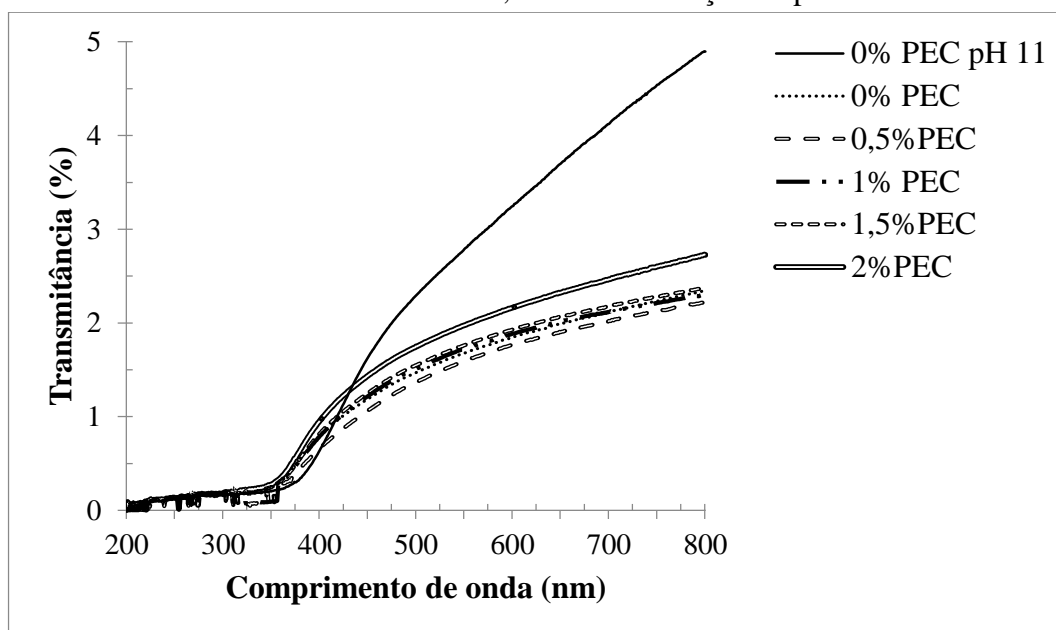
O acréscimo de pectina em filmes obtidos em pH 3,0, entretanto, aumentou a transparência dos filmes (Tabela 4). Esse aumento variou de 11 % (com acréscimo de 0,5 % de pectina) a 30 % (com acréscimo de 2 % pectina). O filme 2 % PEC apresentou-se

significativamente diferente das demais formulações em pH 3, aproximando-se da opacidade do filme 0 % PEC pH 11. A alteração da microestrutura do filme com o acréscimo de PEC pode estar influenciando na opacidade do mesmo. Observou-se na Figura 12 uma redução da rugosidade dos filmes de SPI com a adição de PEC, o que pode ter resultado na diminuição da dispersão da luz e, por consequência, no aumento da transparência dos filmes.

A transparência de um filme pode ser usada como indicador de compatibilidade entre os componentes, pois a separação de fases causada pela incompatibilidade termodinâmica entre polissacarídeos e proteínas resulta em aumento da opacidade dos filmes compostos (LIU; ZHANG, 2006; YOO; KROCHTA, 2011). Dessa forma, a redução da opacidade do filme indica que o SPI e a PEC foram compatíveis para a formação de filmes compostos. Essa característica pode ser usada de forma positiva para o acondicionamento de produtos, visto que filmes mais transparentes possuem a vantagem de facilitar a visualização do material que está embalado.

A Figura 17 apresenta a transmissão de luz de todos os filmes em diferentes comprimentos de onda. A baixa transmissão de luz observada na faixa 200 - 280 nm, indica excelente propriedade de barreira à luz ultravioleta (UV), responsável pela perda de nutrientes e cor pois acelera a degradação oxidativa de alimentos embalados (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2012). A excelente propriedade de barreira ao UV observada no filme está vinculada a sua composição. Filmes protéicos possuem grupos carbonílicos de ligações peptídicas que absorvem luz na faixa de 190 – 210nm, aminoácidos aromáticos que absorvem luz entre 250 – 320 nm e pontes dissulfeto que absorvem luz entre 250 – 300 nm (KOWALCZYK et al., 2016). Na Figura 17 observou-se que nem a redução do pH e nem a adição de PEC alteraram a excelente propriedade de barreira ao UV dos filmes de SPI.

Figura 17: Transmitância dos filmes 5% SPI, sem e com adição de pectina.



Com relação aos parâmetros de cor notou-se que o filme 0 % PEC pH 11 apresentou valor de b^* significativamente maior que das demais formulações, sendo portanto mais amarelados. A claridade (L^*) do filme 0 % PEC em pH 11 foi significativamente menor que os demais, entretanto não variou entre as formulações com adição de pectina, no pH 3. O valor a^* , que varia entre verde e vermelho, não foi significativamente alterado, o que era esperado uma vez que a pectina não apresenta coloração. A diferença total de cor, calculado dos filmes com adição de pectina em relação ao filme 0% PEC também no pH 3, demonstra maiores diferenças para os filmes 1,5 e 2%.

Tabela 4: Opacidade, parâmetros L^* , a^* e b^* , e diferença total de cor (ΔE) em relação ao filme sem pectina, no pH 3.

Filme	Op.	L^*	a^*	b^*	ΔE
0%PEC pH 11	$3,57 \pm 0,18^d$	$52,52 \pm 1,89^c$	$7,27 \pm 2,16^a$	$34,36 \pm 0,92^a$	-
0%PEC	$5,28 \pm 0,32^a$	$65,70 \pm 1,22^a$	$6,43 \pm 0,41^a$	$27,76 \pm 0,54^c$	-
0,5%PEC	$4,71 \pm 0,22^b$	$64,28 \pm 0,49^{ab}$	$5,91 \pm 0,23^a$	$27,61 \pm 0,85^c$	$1,74 \pm 0,28^{ab}$
1%PEC	$4,43 \pm 0,29^{bc}$	$64,53 \pm 0,57^{ab}$	$6,06 \pm 0,50^a$	$28,24 \pm 0,36^c$	$1,48 \pm 0,32^b$
1,5%PEC	$4,27 \pm 0,15^c$	$62,47 \pm 2,13^b$	$7,62 \pm 0,35^a$	$30,44 \pm 1,67^b$	$4,39 \pm 2,66^a$
2%PEC	$3,72 \pm 0,15^d$	$62,53 \pm 0,44^b$	$6,59 \pm 0,56^a$	$28,51 \pm 0,29^{bc}$	$3,30 \pm 0,40^{ab}$

*Resultados expressos em (média \pm desvio padrão)

** a,b,c,d Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

4.9 PERMEABILIDADE AO VAPOR DA ÁGUA (PVA)

A Tabela 5 apresenta a permeabilidade ao vapor da água dos filmes de 5 % SPI, pH 11 e 3, e 5 % SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina, no pH 3, condicionados sob 3 gradientes de umidade relativa (ΔUR). A maioria dos filmes apresentaram PVA maior que o do Polietileno de baixa densidade, $8,64 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot(\text{m}\cdot\text{dia}\cdot\text{Pa})^{-1}$ (ARVANITTOYANNIS et al, 1998). Os valores encontrados também foram maiores do que aqueles determinados por Ciannamea, Stefani e Ruseckaite (2014), para filmes de proteína concentrada de soja com diferentes concentrações de glicerol. No entanto, se comparados aos de filmes obtidos por Silva et al. (2016), que encontraram valor de $1,41 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})^{-1}$ para filme formado somente de WPI (proteína isolada do soro de leite) e valores próximos para filmes de WPI com adição de goma alfarroba.

A permeabilidade ao vapor de água nos filmes é influenciada por diversos fatores. Um deles é a natureza hidrofílica dos compostos que torna a rede proteica menos densa, afetando a reorganização da rede e aumentando o volume livre e a tortuosidade da estrutura, que facilita a difusão das moléculas de água e, por consequência, a permeabilidade ao vapor de água (CHENG; KARIM; SEOW, 2008; NAZURAH, HANANI, 2017). De acordo com a Tabela 5, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) na PVA das diferentes formulações, quando os filmes são comparados na mesma condição de umidade relativa. Tampouco se constata uma tendência clara em função da composição dos filmes. Entretanto, existe outro fator que pode influenciar a PVA dos filmes, que é a umidade relativa da atmosfera que o circunda. Nesse caso, maiores valores de PVA foram observados nos filmes submetidos a ambientes com maiores UR (média de 77,3 %), e tenderam a decrescer com sua diminuição. Entretanto, a influência da umidade relativa sobre a PVA não foi estatisticamente significativa, ($p < 0,05$), exceto no caso do filme com 0,5 % de PEC. Esse filme, quando submetido à UR média de 48,7, apresentou PVA significativamente inferior do que aquelas determinadas em URs mais altas. O aumento da UR aumenta a solubilidade da água na matriz do filme saturando os sítios de ligação para água e facilitando a permeabilidade ao vapor de água (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010). Dessa forma, se o filme em estudo for usado para acondicionar alimentos em ambientes com alta umidade relativa, haverá maior facilidade na permeação do vapor de água do que se forem submetidos a ambientes mais secos. Portanto, os resultados demonstram que não somente a hidroflicidade do material, mas também a UR que circunda esse filme, influencia a sua permeabilidade ao vapor de água.

Tabela 5: Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de 5 % SPI, pH 11 e 3, e 5 % SPI adicionados de diferentes concentrações de pectina, no pH 3, condicionados sob 3 gradientes de umidade relativa (ΔUR).

Filme	Espessura (mm)	ΔUR (%) (UR média)	PVA $\times 10^{-9}$ (g·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
0% PEC pH 11	0,292 \pm 0,012 ^a	64,5 – 90 (77,3)	1,73 \pm 0,35 ^{a, A}
	0,333 \pm 0,025 ^a	20,6 – 100 (60,3)	1,45 \pm 0,11 ^{a, A}
	0,301 \pm 0,024 ^a	32,8 – 64,5 (48,7)	1,07 \pm 0,28 ^{a, A}
0% PEC	0,356 \pm 0,021 ^a	64,5 – 90 (77,3)	1,80 \pm 0,39 ^{a, A}
	0,343 \pm 0,078 ^a	20,6 – 100 (60,3)	1,40 \pm 0,30 ^{a, A}
	0,310 \pm 0,001 ^a	32,8 – 64,5 (48,7)	1,24 \pm 0,22 ^{a, A}
0,5% PEC	0,337 \pm 0,020 ^a	64,5 – 90 (77,3)	1,79 \pm 0,14 ^{a, A}
	0,327 \pm 0,009 ^a	20,6 – 100 (60,3)	1,47 \pm 0,13 ^{a, AB}
	0,340 \pm 0,017 ^a	32,8 – 64,5 (48,7)	1,19 \pm 0,14 ^{a, B}
1% PEC	0,325 \pm 0,031 ^a	64,5 – 90 (77,3)	1,78 \pm 0,17 ^{a, A}
	0,372 \pm 0,030 ^a	20,6 – 100 (60,3)	1,62 \pm 0,29 ^{a, A}
	0,331 \pm 0,010 ^a	32,8 – 64,5 (48,7)	1,25 \pm 0,01 ^{a, A}
1,5 % PEC	0,349 \pm 0,030 ^a	64,5 – 90 (77,3)	1,96 \pm 0,22 ^{a, A}
	0,364 \pm 0,066 ^a	20,6 – 100 (60,3)	1,64 \pm 0,25 ^{a, A}
	0,368 \pm 0,029 ^a	32,8 – 64,5 (48,7)	1,13 \pm 0,10 ^{a, A}
2% PEC	0,354 \pm 0,028 ^a	64,5 – 90 (77,3)	1,93 \pm 0,25 ^{a, A}
	0,314 \pm 0,028 ^a	20,6 – 100 (60,3)	1,42 \pm 0,35 ^{a, A}
	0,322 \pm 0,019 ^a	32,8 – 64,5 (48,7)	1,11 \pm 0,02 ^{a, A}

*Resultados expressos em (média \pm desvio padrão)

**^{a,b,c} Médias com letras diferente indicam diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

***Letras minúsculas comparam a PVA dos diferentes filmes na mesma condição de ΔUR e letras maiúsculas comparam a PVA de um mesmo filme nas diferentes condições de ΔUR .

4.10 PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO (PO₂)

Em geral, filmes a base de proteínas e/ou polissacarídeo, devido à sua natureza hidrofílica, apresentam baixa permeabilidade a substâncias apolares, como o oxigênio (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995). Os valores determinados de PO₂ dos filmes 5 % SPI sem e com adição de diferentes concentrações de PEC, no pH 3, encontram-se na Tabela 6.

A proteína de soja é conhecida por apresentar boas propriedades de barreira ao oxigênio (MILLER; KROCHTA, 1997), fato que pode ser comprovado pelo filme 5 % SPI

em estudo ($1,7 \times 10^{-15} \text{ g}\cdot\text{m}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2)^{-1}$). Filmes obtidos com outras proteínas, como WPI (proteína isolada do soro de leite), embora também apresentem baixa PO_2 ($0,66 \times 10^{-13} \text{ g}\cdot\text{m}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2)^{-1}$), estes são significativamente maiores (SILVA et al., 2016).

A adição de PEC aos filmes de SPI favoreceu a redução da PO_2 . O filme 2% apresentou valor significativamente menor ao filme 0% PEC, indicando que a adição de PEC é vantajosa em termos da proteção que esses filmes podem proporcionar aos alimentos. Filmes com boas propriedades ao oxigênio apresentam controle da transferência de oxigênio e consequentemente protegem os alimentos contra degradação, melhorando sua qualidade e aumentando sua vida de prateleira (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014).

A estrutura dos filmes 1,5 e 2 %, observadas nas imagens do MEV (Figura 12), por serem mais homogêneas, sem tortuosidades, podem ter contribuído para os menores valores de PO_2 nesses filmes (Tabela 6).

Tabela 6: Espessuras (mm) e coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (PO_2) a 23 °C, a seco.

Filme	Espessura (mm)	$\text{PO}_2 \times 10^{-15} (\text{g}\cdot\text{m}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2)^{-1})$
0%PEC	$0,337 \pm 0,059^a$	$1,70 \pm 0,43^a$
0,5%PEC	$0,386 \pm 0,001^a$	$1,27 \pm 0,13^{ab}$
1%PEC	$0,347 \pm 0,040^a$	$0,91 \pm 0,24^{ab}$
1,5%PEC	$0,399 \pm 0,011^a$	$0,90 \pm 0,02^{ab}$
2%PEC	$0,365 \pm 0,028^a$	$0,73 \pm 0,07^b$

*Resultados expressos em (média \pm desvio padrão)

***a,b,c* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

4.11 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A redução do pH de 11,0 para 3,0, reduziu a tensão e a flexibilidade dos filmes de SPI, sugerindo que o método de processamento dos mesmos influencia na interação das moléculas dentro da matriz protéica. A formação de pontes de dissulfeto na matriz aumenta quando os filmes são produzidos em alto pH, o que favorece o aumento da tensão e deformação dos filmes SPI (CHO et al. 2007).

A tensão dos filmes aumentou aproximadamente 64 % com o acréscimo de 0,5 % PEC, sendo observadas reduções não significativas com o aumento da concentração do polissacarídeo acima de 0,5 %. Esse resultado indica que a PEC interagiu inter- e

intramolecularmente com a proteína. Essa interação também foi observada em outras análises como a transparência dos filmes e o potencial zeta.

A capacidade de deformação dos filmes, todavia, diminuiu aproximadamente 62% com o acréscimo de 0,5 % PEC, não apresentando variações significativas com o aumento da concentração do polissacarídeo. O acréscimo da PEC reduziu o conteúdo de umidade dos filmes (Tabela 3) o que pode ter reduzido a deformação dos mesmos, visto que a água funciona como plasticizante do meio. Além disso, nota-se que a pectina não agiu como plasticizante na matriz protéica, o que também contribuiu para a redução da flexibilidade dos filmes.

Tabela 7: Tensão (MPa), deformação (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes 5 % SPI, nos pHs 11 e 3, e acrescidos de diferentes concentrações de pectina, em pH 3.

Filme	Tensão (MPa)	Deformação (%)	M.Y (MPa)
0% PEC pH 11	2,16 ± 0,28 ^{ab}	132,06 ± 34,22 ^a	1,43 ± 0,23 ^b
0% PEC	1,58 ± 0,10 ^b	22,48 ± 6,81 ^b	2,21 ± 0,98 ^{ab}
0,5% PEC	2,60 ± 0,76 ^a	18,95 ± 9,43 ^b	2,44 ± 0,88 ^{ab}
1% PEC	2,20 ± 0,72 ^{ab}	16,01 ± 9,03 ^b	1,59 ± 0,96 ^b
1,5% PEC	2,59 ± 0,57 ^a	22,03 ± 9,93 ^b	3,27 ± 1,37 ^a
2% PEC	2,41 ± 0,48 ^a	19,54 ± 8,15 ^b	2,06 ± 1,06 ^{ab}

*Resultados expressos em (média ± desvio padrão)

**^{a,b,c} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

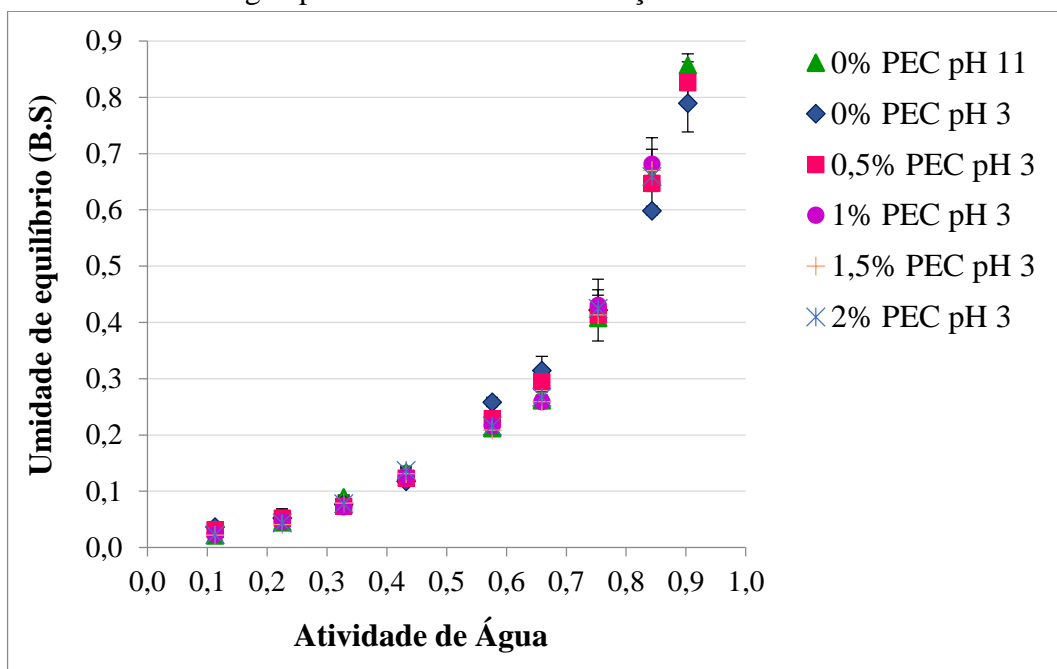
4.12 ISOTERMA

Na Figura 18 é possível observar que a umidade de equilíbrio dos filmes variou muito pouco em ambientes com até 50 % de umidade relativa, o que indica maior estabilidade dos mesmos quando armazenados nessas condições. Essa estabilidade não é alterada com a redução do pH e o acréscimo de PEC à matriz protéica.

Em ambientes com 60 a 70 % de UR, notou-se que filmes sem pectina obtidos em pH 3,0 apresentaram maior afinidade pela água. SPI contém muitos grupos amino ácidos polares (YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHMA, 2014) o que favorece a absorção de água em ambientes com elevada UR. A interação de SPI com a PEC diminuiu a afinidade de água da matriz quando os filmes foram armazenados nessa faixa de UR (Figura 18). Ambientes com UR acima de 80 %, entretanto, favorecem o aumento da umidade de equilíbrio de filmes com

adição de PEC. Possivelmente, em ambientes muito úmidos a higroscopicidade da pectina supera o decréscimo da afinidade da água pela proteína.

Figura 18: Valores experimentais do conteúdo de umidade no equilíbrio (base seca), em função da atividade de água para as diferentes formulações.



Os dados experimentais das isotermas de sorção foram ajustados ao modelo de GAB (Tabela 8). Excelentes ajustes foram obtidos, com valores de coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,997, sugerindo que o modelo de GAB foi adequado para ajustar os dados experimentais.

A umidade na monocamada indica o grau de higroscopia dos filmes. Verificou-se que essa umidade reduziu com o aumento da concentração de PEC. Esse resultado reforça o decréscimo da umidade de equilíbrio dos filmes armazenados em ambientes com 60 a 70% de UR (Figura 18).

Tabela 8: Parâmetros do ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção ao modelo de GAB, dos filmes de SPI, em pH 11 e 3, e SPI adicionados de diferentes concentrações de PEC.

Formulação	Parâmetros do modelo de GAB, R^2 e RMQR (%)				
	X_m	C	K	R^2	RMQR (%)
0%PEC pH 11	0,244	0,713	0,879	0,997	1,492
0%PEC	0,281	0,831	0,826	0,997	1,386
0,5%PEC	0,350	0,541	0,823	0,998	1,044
1%PEC	0,182	0,912	0,938	0,999	1,017
1,5%PEC	0,155	1,162	0,956	0,999	0,870
2%PEC	0,149	1,356	0,959	0,999	0,829

5 CONCLUSÕES

A partir de vários experimentos exploratórios e da análise do potencial *zeta* foi possível encontrar formulações adequadas para a obtenção de filme comestível à base de isolado proteico de soja e pectina de alta metoxilação. Buscando condições de eletroneutralidade das cargas (potencial *zeta* igual zero), foi estabelecido o pH 3 para o processamento dos filmes. A análise de FTIR foi realizada com o intuito de comprovar a formação de novos grupamentos de amida. Entretanto, a coincidência da vibração de diferentes ligações numa mesma região não permitiu afirmar que novos grupos amida realmente tenham sido formados.

A redução do pH de 11,0 para 3,0 nos filmes de SPI (5 %) reduziu a umidade, solubilidade, transparência, a tensão e a flexibilidade dos filmes, sugerindo que o pH de processamento influencia na interação das moléculas dentro da matriz protéica.

Em relação à adição de PEC aos filmes de SPI, observou-se, em geral, que o polissacarídeo não alterou significativamente a solubilidade e a permeabilidade ao vapor d'água, aumentou a transparência e reduziu a permeabilidade ao oxigênio.

Através de isotermas observaram-se condições de estabilidades de todos os filmes em estudo em ambientes de até 50 % de umidade relativa. Pela microscopia observou-se que a variação de pH dos filmes de SPI e o acréscimo de PEC influenciaram a organização da rede protéica, sendo que o filme de SPI em pH 11 foi o que apresentou superfície mais homogênea, e os filmes com adição de 0,5 e 1 % de PEC foram aqueles com mais tortuosidades, as quais praticamente esvaneceram-se com maiores concentrações de pectina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, C. B. (2010). **Características estruturais e funcionais de biofilmes produzidos com zeína e óleos vegetais comestíveis**. 2010. 92f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto.
- ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1 **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 89-104, 1998.
- ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.; YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. **Food Chemistry**, v. 60, p. 593-604, 1997.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM F 1927-14: **Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector**. Philadelphia, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E96-95: **Standard test methods of water vapor transmission of materials**. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E104-85: **Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions**, West Conshohocken, PA, 1996.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882-12, **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**, West Conshohocken, PA, 2012.
- BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1285–1289, 2007.
- BRAGA, A. H. F. **Elaboração e caracterização de filmes coacervados à base de gelatina/quitosana, gelatina/pectina e gelatina/goma arábica**. 244 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2013.
- BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102–1109, 2010.
- CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; VIDAL, J. C. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 6, n.4, p.420–428, 2005.

CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina**. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1997.

CHENG, L. H.; ABD KARIM, A.; SEOW, C.C. Characterization of composite films made of konjac glucomannan (KGM): carboxymethylcellulose (CMC) and lipid. **Food Chemistry**, v. 107, p. 411-418, 2008.

CHO, S. Y.; PARK, J. W.; BATT, H. P.; THOMAS, R. L. Edible films made from membrane processed soy protein concentrates. **LWT-Food Science and Technology**, v. 40, p. 418-423, 2007.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 193 – 204, 2014.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Properties and antioxidant activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 353-362, 2016.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Rheological Model for the Mechanical Properties of Myofibrillar Protein-Based Films. **Journal Agriculture Food Chemical**, v. 44, p. 1116-1122, 1996.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. **Active Food Packaging**. Editado por Rooney, M.L. Ed. Blackie & Professional, p. 122, 1995.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. **Química de Alimentos de Fennema**, 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DE KRUIF, C. G.; WEINBRECK, F.; VRIES, R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 9, p. 340-349, 2004.

DUCEL, V.; RICHARD, J.; SAULNIER, P.; POPINEAU, Y.; BOURY, F. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 232, p. 239-247, 2004.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2017).” Soja em números (safra 2015/2016)”. EMBRAPA SOJA – DADOS ECONÔMICOS. Acessado em 10/01/2017: <https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>.

GARRIDO, T.; ETXABIDE, A.; GUERRERO, P.; CABA, K. Characterization of agar/soy protein biocomposite films: Effect of agar on the extruded pellets and compression moulded films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 408–416, 2016.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry**, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1977.

GROSSO, C. F. **Efeito de diferentes açúcares, pectinas e ligações de água na formação de géis pécticos**. Campinas, 1992. 116 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

GUTIÉRREZ, A. M. C. (2015). **Desidratação de polpa de manga em leito de espuma com e sem intermitência térmica**. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

HAN, J. H.; GENNADIOS, A. Edible films and coatings: a review. **Innovations in Food Packaging**, 239-262, 2005.

JARAMILLO, D. P.; ROBERTS, R. F.; COUPLAND, J. N. Effect of pH on the properties of soy protein-pectin complexes. **Food Research International**, v. 44, p. 911-916, 2011.

KEERATI-U-RAI, M.; CORREDIG, M. Heat-Induced changes occurring in oil/water emulsions stabilized by soy glycinin and β -conglycinin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 16, p. 9171-9180, 2010.

KITIC, D.; JARDIM, D. C. P.; FAVETTO, G. J.; RESNIK, S. L.; CHIRIFE, J. Theoretical Prediction of the Water Activity of Standard Saturated Salt Solutions at Various Temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 4, p. 1037-1041, 1986.

KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; HAMBLETON, A.; LENART, A.; VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 503-510, 2010.

KOSHY, R. R.; MARY, S. K., THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Environment friendly green composites based on soy protein isolate – A review. **Food Hydrocolloids**, 50, 174 – 192, 2015.

KOWALCZYK, D.; GUSTAW, W.; ZIEBA, E.; LISIECKI, S.; STADNIK, J.; BARANIAK, B. Microstructure and functional properties of sorbitol-plasticized pea protein isolate emulsion films: Effect of lipid type and concentration. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 353-363, 2016.

KRZEMINSKI, A.; PRELL, K. A.; WEISS, J.; HINRICHS, J. Environmental response of pectin-stabilized whey protein aggregates. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 332-340, 2014.

LABUZA, T. P.; KAAANANE, A.; CHEN, J. Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 385-391, 1985.

LAM, M.; PAULSEN, P.; CORREDIG, M. Interactions of Soy Protein Fractions with High-Methoxyl Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4726-4735, 2008.

LI, S.; DONNER, E.; XIAO, H.; THOMPSON, M.; ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Preparation and characterization of soy protein films with a durable water resistance-adjustable and antimicrobial surface, **Materials Science and Engineering**, v. 69, p. 947–955, 2016.

LIU, H.; ZHANG, L. Structure and properties of soy protein plastics plasticized with acetamide. **Macromolecular, materials and engineering**, v. 91, p. 509-515, 2006.

MAFTOONAZAD, N.; RAMASWAMY, H. S.; MOALEMIYAN, M.; KUSHALAPPA, A. C. Effect of pectin-based edible emulsion coating on changes in quality of avocado exposed to *Lasiodiplodia theobromae* infection. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 341–349, 2007.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379-386, 2002.

MAMANI, H. N. C. (2009). **Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MANRICH, A.; MOREIRA, F. K. V.; OTONI, C. G. LOREVICE, M. V.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 83-91, 2017.

MARQUARDT, D.W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M.A. BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; SOUZA, B. W. S.; VICENTE, A. A. Synergistic effects between k-carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 280-289, 2012.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein based edible films and coatings. **Food Technology**, v. 48, p. 97–103, 1994.

MENEGUIN, A. B.; CURY, B. S. F.; SANTOS, A. M.; FRANCO, D. F.; BARUD, H. S.; FILHO, E. C. S. Resistant starch/pectin free-standing films reinforced with nanocellulose intended for colonic methotrexate release. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1013–1023, 2017.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. **Food Science and Technology**, v. 8, 1997.

MURILLO-MARTÍNEZ, M. M.; PEDROZA-ISLAS, R.; LOBATTO-CALLEROS, C.; MARTINEZ-PEREZ, A. VERNON CARTER, E. J. Designing $W_1/O/W_2$ double emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: rheological, mechanical and water vapour properties. **Food Hydrocolloids**, v. 25, 577-585, 2011.

NAZURAH, N. F. R.; HANANI, Z.A.N. Physicochemical characterization of kappa-carrageenan (*Eucheima cottoni*) based films incorporated with various plant oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, n. 10, p. 1479-1487, 2017.

NESIC, A.; ONJIA, A.; DAVIDOVIC, S.; DIMITRIJEVIC, S.; ERRICO, M. E.; SANTAGATA, G.; MALINCONICO, M. Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interactions between the components of films and assessment of their antimicrobial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 981-990, 2017.

NGOUÉMAZONG, D.; JOLIE, R. P.; CARDINAELS, R.; FRAEYE, I.; LOEY, A. V.; MOLDENAERS, P.; HENDRICKX, M. Stiffness of Ca²⁺ - pectin gels: combined effects of degree and pattern of methylesterification for various Ca²⁺ concentrations, **Carbohydrate Research**, v. 348, p. 69–76, 2012.

OSÉS, J.; FABREGAT-VÁZQUEZ, M.; PEDROZA-ISLAS, R.; TOMÁS, S. A.; CRUZ-OREA, A. & MATÉ, J. I. Development and characterization of composite edible film based on whey protein isolate and mesquite gum. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 56-62, 2009.

PAN, Y.; HUANG, X.; SHI, X.; ZHAN, Y.; FAN, G.; PAN, S.; TIAN, J.; DENG, H.; DU, Y. Antimicrobial application of nanofibrous mats self-assembled with quaternized chitosan and soy protein isolate. **Carbohydrate Polymers**, 133, 229–235, 2015.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. **Lebensmittel Wissenschaft & Technologie**, 38, 77-80, 2005.

PEREDA, M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Characterization of Chitosan/Caseinate Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 1080-1090, 2008.

PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**, v. 66, n.5, p. 705-710, 2001.

PIERRO, P.; SORRENTINO, A.; MARINIELLO, L.; VALERIA L. C.; PORTA, R. Chitosan/whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 2324 – 2327, 2011.

PLASCHINA, Z. G.; BRAUDO, E. E.; TOLSTOGUZOV, V. B. Circular-Dichroism Studies of Pectin Solutions. **Carbohydrate Research**, v. 60, p. 1-8, 1978.

QIU, C.; ZHAO, M.; McCLEMENTS, D. J. Improving the stability of wheat protein stabilized emulsions: Effect of pectin and xanthan gum addition. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 377-387, 2015.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Eds.). 2th ed. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, p. 223-309, 1995.

SCHMITT, C.; SANCHEZ, C.; DESOBRY-BANON, S.; HARDY, J. Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, p. 689-753, 1998.

SANTOS, M. G.; BOZZA, F. T.; THOMAZINI, M.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation of xylitol by double emulsion followed by complex coacervation. **Food Chemistry**, v. 171, p. 32–39, 2015.

SCRAMIN, J. A. **Desenvolvimento e avaliação toxicológica de filmes comestíveis hidrofóbicos com incorporação de nanopartículas de quitosana**. 2013. 121 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2013.

SGARBIERI, V. C. *Proteínas em Alimentos Protéicos. Propriedades – Degradações – Modificações*. Ed. Varela: São Paulo, 1996.

SHIRAI, M. A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli (ácido lático) produzidos por extrusão termoplástica**. 2013. 121 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

SILVA, K. S.; MAURO, M. A.; GONÇALVES, M. P.; ROCHA, C. M. R. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 179-188, 2016.

SONG, F.; TANG, D. L.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 10, p. 3369-3380, 2011.

SU, J-F.; HUANG, Z.; YANG, C-M; YUAN, X-Y. Properties of soy protein isolate/Poly (vinyl alcohol) blend “green” films: compatibility, mechanical properties and thermal stability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 3706 – 3716, 2008.

SURH, J.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by fish gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 596-606, 2006.

YAKIMETS, I; WELLNER; N.; SMITH, A. C.; WILSON, R. H.; FARHAT, I., MITCHELL, J. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, p. 12577–12585, 2005.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, 33, 571–578, 2000.

YAO, K.; LIU, J.; CHENG, G. X.; LU, X. D.; TU, H. L.; SILVA, J. A. L. Swelling Behavior of Pectin/Chitosan Complex Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 279-283, 1996.

YARIN, A.L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHMA, S. *Fundamentals and application of micro-and nanofibers*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2014.

YOO, S. R.; KROCHTA, J. M. Whey protein–polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. **Journal Science Food Agriculture**, v. 91, p. 2628-2636, 2011.

YUAN, Y.; KONG, Z.Y.; SUN, Y.E.; ZENG, Q.Z.; YANG, X.Q. Complex coacervation of soy protein with chitosan: Constructing antioxidant microcapsule for algal oil delivery. **LWT-Food Science and Technology**, v. 75, p. 171-179, 2017.

CAPÍTULO 4

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE COBERTURA COMESTÍVEL COMPOSTA DE
PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E PECTINA SOBRE A SECAGEM E QUALIDADE
NUTRICIONAL DE MANGAS CULTIVAR PALMER**

1 INTRODUÇÃO

A operação de secagem é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos, e até hoje muito utilizada pelas indústrias de alimentos, devido à sua simplicidade e capacidade de reduzir as perdas e aumentar a vida de prateleira dos alimentos. A secagem também permite reduzir custos de transporte e armazenamento devido à diminuição do peso e volume, e facilita a utilização dos produtos em processos industriais (WANG; XI, 2005; KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014). No entanto, as grandes inconveniências dessa técnica são a acentuada perda de nutrientes e as mudanças, algumas vezes indesejáveis, nas características físico-químicas e sensoriais do produto (MUJUMDAR, 1997; MAYOR; SERENO, 2004).

Melhorias da qualidade de alimentos desidratados podem ser alcançadas através de ajustes nas condições de processamento, como temperatura e tempo de secagem, e utilização de pré-tratamento. Uma maneira de reduzir os efeitos negativos da secagem com ar quente é aplicá-la em condições de intermitência térmica, na qual as condições de tempo e temperatura são modificadas no decorrer de uma mesma operação (KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014; KUMAR et al., 2014; KOWALSKI; PAWLOWSKI, 2011; CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003). É possível otimizar as condições de secagem e aumentar a retenção de nutrientes, submetendo o produto inicialmente a uma temperatura maior, enquanto sua superfície encontra-se predominantemente saturada e, a partir da umidade crítica, quando a superfície se torna parcialmente insaturada, utilizar temperatura menor, garantindo que a temperatura do produto não exceda valor previamente especificado e economizando energia no final da secagem, etapa na qual o produto já perdeu a maior parte de sua água (TREYBAL, 1980; PAN et al, 1999; MUJUMDAR, 2004). Entretanto, observa-se uma lacuna na literatura em relação à secagem com intermitência térmica de produtos alimentícios com alta umidade, o que pode representar economia de energia e melhoria da qualidade do alimento desidratado. A maioria dos trabalhos com intermitência se refere a produtos de baixa umidade, como grãos, e dentre aqueles com materiais de alta umidade e sensíveis ao calor, como frutas e hortaliças, a maioria estuda têmpera e avalia economia de secagem, sendo poucos os que avaliam economia e qualidade do produto desidratado. A intermitência térmica pode ser bastante explorada para redução do consumo energético das secagens, uma vez que já tem sido demonstrado que é capaz de reduzir significativamente o tempo de secagem (AMADO et al., 2015; FILIPPIN, 2016). Filippin (2016), trabalhando com maçã Fuji, obteve 17% de economia de energia com base em medidas de analisador de energia, conduzindo-se o

primeiro estágio de secagem à 95 °C por 45 minutos e o segundo estágio de secagem à 60 °C, além da redução de cerca de 150 minutos do tempo total de secagem, quando comparada a secagem contínua à 60 °C.

A adição de coberturas comestíveis também é uma alternativa para contornar os malefícios provocados pela secagem convectiva. Alguns estudos com aplicação prévia de cobertura comestível já foram conduzidos, e a grande maioria apresentou resultados promissores em relação à proteção de nutrientes e melhoria da aparência do alimento desidratado. Entre estes trabalhos estão os de Lago-Vanzela et al. (2013), conduzido em abóboras com aplicação de revestimentos compostos de amidos de milho; Garcia et al. (2014) e Canizares e Mauro (2015), com aplicação de cobertura a base de pectina em fatias de mamão e Todisco (2016), que aplicou cobertura a base de pectina e subprodutos da goiaba em pedaços de goiaba.

Em cubos de cenoura (ZHAO; CHANG, 1995) e fatias de abóbora (LAGO-VANZELA et al., 2013) cobertos com amido de milho previamente à secagem, foi observada maior retenção dos carotenoides das amostras pré-tratadas em comparação às frescas, o que foi atribuído à proteção que as coberturas exerceram em relação à oxidação dos pigmentos.

Diversas frutas, como mamão, abacaxi, goiaba e carambola também já foram estudadas com adição de coberturas comestíveis previamente à secagem convectiva. No entanto, não há trabalho com aplicação das soluções de cobertura e intermitência térmica concomitantemente.

A manga (*Mangifera indica* L.) é uma das frutas tropicais mais populares e apresenta ampla aceitação no mercado, devido às suas propriedades sensoriais e seu excelente valor nutricional, especialmente pelo conteúdo de antioxidantes como vitamina C, carotenoides e compostos fenólicos (KIM et al., 2010; NAGAI et al., 2014). Um dos fatores preocupantes é a grande perda da produção ocasionada pela sua sazonalidade e perecibilidade, sendo, portanto, necessário a aplicação de métodos de conservação, como coberturas comestíveis e secagem, que podem aumentar sua vida de prateleira (ANDRÉS et al., 2007).

2 OBJETIVOS

Investigar a aplicação do filme composto por SPI 5% e PEC 2% como cobertura comestível em pedaços de mangas, previamente à secagem convectiva, avaliando a influência da cobertura e da intermitência térmica sobre a cinética de secagem, taxa de secagem, gasto energético, cor e retenção de vitamina C e carotenoides do produto desidratado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Mangas (*Mangifera indica* L.) da cultivar Palmer foram adquiridas sempre de uma mesma lavoura na cidade de Fernando Prestes - São Paulo, da safra de 2016/2017. Foram utilizadas mangas maduras, com 15,8 - 17,5 °Brix. A proteína isolada de soja (SPI) utilizada na pesquisa foi fabricada pelo grupo Bremil, e a pectina de alta metoxilação (GRINDSTED® PECTIN RS 461), doada pela Danisco Brasil Ltda.

Os reagentes, grau PA, utilizados na análise de carotenoides foram da marca Synth, e para a quantificação da vitamina C, os reagentes ácido oxálico e 2,6 diclorofenolindofenol foram da Synth e Vetec, respectivamente; o padrão ácido ascórbico utilizado foi da Sigma.

3.2 ELABORAÇÃO DA COBERTURA COMESTÍVEL

Primeiramente prepararam-se soluções estoque de proteína isolada de soja e de pectina de alta metoxilação. Proteína isolada de soja foi dispersa em água destilada para obter solução com concentração 8 % m/m, seguida de adição de hidróxido de sódio a 40 % até atingir pH 11, utilizando-se pHmetro da marca Tecnoyon (modelo MPA 210, Brasil). Posteriormente, foi aquecida até 65 °C em banho termostático (Simétrica, SI/6Aneis/18L, Brasil) para sua dissolução, sendo então mantida por 10 minutos nessa temperatura, sob agitação (LAM; PAULSEN; CORREDIG, 2008; JARAMILLO; ROBERTS; COUPLAND, 2011). Pectina de alta metoxilação foi dissolvida em água destilada numa proporção de 6 % (p/p) à temperatura de 50 °C (PLASCHINA; BRAUDO; TOLSTOGUZOV, 1978; NGOUÉMAZONG et al., 2012), sendo mantida a essa temperatura por meio de um banho termostático até sua total dissolução. A seguir, ambas soluções foram resfriadas à temperatura ambiente (25 °C) e armazenadas em frascos de vidro, com tampa, a 4 °C.

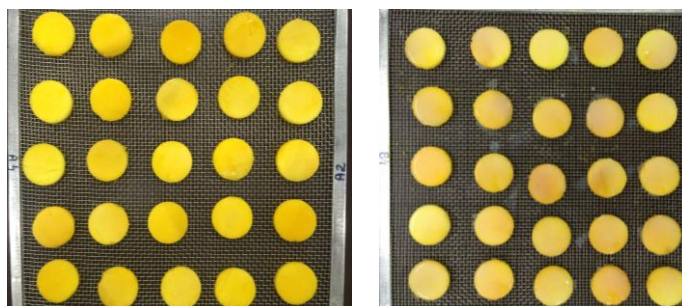
A cobertura comestível de Proteína Isolada de soja + Pectina de alta metoxilação foi preparada mediante mistura das duas soluções estoque, glicerol e solução aquosa de NaCl de tal forma que a composição final da solução apresentou conteúdo de 5 % m/m de proteína, 2 % m/m de pectina, 2 % m/m de glicerol e 50 mM de NaCl (20 % m/v), para garantir força iônica constante. Na preparação, inicialmente, adicionaram-se as soluções estoque de proteína e pectina, a seguir o glicerol, a solução aquosa de NaCl e uma fração do total de água destilada. A solução foi então submetida a agitação mecânica constante por 3 horas em

agitador magnético (modelo SI AGMC/A, marca Simétrica, Brasil), em seguida reduziu-se o pH da solução com HCl (5,83 mol/L) até pH 3, acrescentou-se água destilada até completar a quantidade de solução pretendida, deixando-se em agitação por mais 1 hora. Por fim, realizou-se um tratamento térmico em banho termostático (modelo SI/6Aneis/18L, marca Simétrica, Brasil), que consistiu no aquecimento da mistura até 70 °C e da manutenção desta temperatura por mais 20 minutos (KOKOSZKA et al., 2010).

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Em cada ensaio de secagem foram utilizadas cerca de nove mangas (4,5 kg). Estas foram lavadas em água corrente e secas à temperatura ambiente. Em seguida, foram cortadas em fatias de espessura 0,57 ($\pm 0,02$) cm com o auxílio de um fatiador elétrico (Marca ECO, Brasil) e moldadas em círculos de 3,5 cm de diâmetro, através de um molde afiado, construído em metal. Em seguida, para as secagens com aplicação prévia da cobertura comestível, as fatias de manga foram pesadas e dispostas em cestos retangulares de arame revestido com material plástico e imersas na solução formadora de cobertura, a 25 °C, durante 2 minutos. A seguir, noventa e uma fatias foram transferidas para as bandejas teladas do secador, sendo estas pesadas a fim de determinar a porcentagem de cobertura aderida à fruta. As amostras foram selecionadas, aleatoriamente, para os ensaios de secagem, para preparação de análises realizadas imediatamente antes e após o processamento e para congelamento e posterior liofilização, para a condução de análises de compostos bioativos nos dias seguintes. Na Figura 1 pode-se observar as amostras antes e após adição da cobertura, anteriormente ao início da secagem.

Figura 1: À esquerda amostras antes da aplicação da cobertura e à direita após imersão na cobertura comestível.



3.4 ENSAIOS DE SECAGEM

A secagem das fatias de manga sem e com coberturas comestíveis à base de proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação foram realizadas em dois secadores idênticos de leito fixo com convecção forçada de ar aquecido com velocidade de ar de $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, equipados com ventilador centrífugo (Ibran, Siroco VSI 195, São Paulo, Brasil), com motor de 2.0 CV, 3400 rpm, vazão máxima de $42,9 \text{ m}^3/\text{min}$, pressão máxima de $171 \text{ mmH}_2\text{O}$ e velocidade do ar controlada por um inversor de frequência (modelo CWF10, marca WEG, Santa Catarina, Brasil) conectado ao motor do ventilador. Nos equipamentos o ar é aquecido através de resistências elétricas, sendo que um controlador tipo PI é utilizado para controlar a temperatura do ar de secagem. A câmara de secagem tem área seccional de $13,86 \times 10^{-2} \text{ m}^2$, e o fluxo de ar incide paralelamente às amostras, dispostas entre as bandejas teladas construídas em aço inox.

Para avaliar os efeitos da intermitência e da cobertura comestível sobre a eficiência da secagem e a qualidade da manga desidratada, foram conduzidos ensaios de secagem intermitente e de secagem contínua, com e sem aplicação de cobertura, todos em duplicata. Os valores de temperatura do primeiro e segundo estágios de secagem e do tempo do primeiro estágios estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de temperatura e tempo de secagem intermitente e contínua, para amostras sem e com aplicação de cobertura comestível. Os números 1 e 2 na primeira coluna indicam a repetição do tratamento de secagem.

Ensaio	Sigla	Temperatura 1° Estágio	Tempo	Temperatura 2° Estágio
Intermitente – sem cobertura	I-SC 1	95 °C	40 min	60 °C
Intermitente – sem cobertura	I-SC 2	95 °C	40 min	60 °C
Intermitente – com cobertura	I-CC 1	95 °C	40 min	60 °C
Intermitente – com cobertura	I-CC 2	95 °C	40 min	60 °C
Contínua – sem cobertura	C-SC 1	60 °C	-	60 °C
Contínua – sem cobertura	C-SC 2	60 °C	-	60 °C
Contínua – com cobertura	C-CC 1	60 °C	-	60 °C
Contínua – com cobertura	C-CC 2	60 °C	-	60 °C

As bandejas de secagem foram pesadas em balança semi analítica (Gehaka, BK 4000, Brasil) a cada 10 minutos durante os 40 minutos iniciais da secagem, a cada 20 minutos até completar 2 horas e a cada 30 minutos durante o restante do tempo de secagem, até as fatias de manga atingirem a umidade desejada ($9\% \pm 1\%$, em base úmida).

3.5 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA AVALIAÇÃO DA MANGA

3.5.1 Determinação da espessura e diâmetro das amostras de manga

Foi determinada a espessura, para amostras *in natura* e seca, e o diâmetro final das amostras secas, em dois pontos diferentes de oito fatias de manga. Estas medidas foram utilizadas para calcular a variação volumétrica das amostras durante o processo de secagem. A espessura foi medida por meio de um micrômetro digital (MDC-25SB, Mitutoyo, Japão) e o diâmetro, pelo uso de um paquímetro (Stainless Hardened, 806178, Estados Unidos). As

médias e desvios-padrão das medidas, para todas as secagens, estão apresentados na Tabela 2 do Apêndice A.

3.5.2 Sólidos solúveis, teor de água e atividade de água

Sólidos solúveis foram medidos em refratômetro digital portátil (HI 96801, HANNA instruments, Romênia), em quadruplicata, para controle do grau de maturação da fruta, com resultado expresso em °Brix. Conteúdo de água foi determinado através de método gravimétrico, a 60 °C em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante. Atividade de água foi medida, a 25 °C, em higrômetro elétrico da marca NOVASINA, modelo Aw Sprint, fabricado pela Axair Ltd., Suíça. Sólidos totais e atividade de água foram conduzidos em triplicata.

3.5.3 Cor

Foi determinada através de espectrofotômetro de bancada modelo ColorFlex45/0 (HunterLab, Estados Unidos) operando no sistema CIE (L^* , a^* e b^*). As análises da cor foram realizadas em quadruplicata, sendo que para cada análise a leitura foi registrada em quatro posições, ou seja, nos ângulos de 0°, 90°, 180° e 270°. Além dos valores de L^* (luminosidade), a^* (intensidade da cor verde a vermelho) e b^* (intensidade da cor amarela a azul), a cor foi avaliada em coordenadas esféricas, através da cromaticidade, representada por C^* , e do grau de tonalidade, representado pelo ângulo hue (h^*), definidos pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

$$h^* = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2)$$

Os resultados dos parâmetros de cor foram normalizados para a análise estatística, visando diminuir a influência das condições iniciais da matéria prima. A normalização foi realizada dividindo-se o valor obtido na amostra após secagem pelo valor da amostra antes da secagem.

3.5.4 Determinação dos Compostos Bioativos

O conteúdo de carotenoides totais foi determinado, em duplicata, nas fatias de manga sem e com cobertura antes e após secagem, de acordo com a metodologia descrita por Rodriguez- Amaya e Kimura (2004), baseada na extração de carotenoides com acetona, seguida por separação em éter de petróleo, diluição e posterior leitura em espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, modelo GENESYS 10S UV-VIS, EUA). Para a quantificação foi utilizado o espectro de absorção registrado no comprimento de onda de 450 nm.

A determinação do conteúdo de ácido ascórbico nas fatias de manga sem e com cobertura antes e após a secagem foi realizada, em duplicata, utilizando o método descrito na AOAC (1984) modificado por Benassi; Antunes (1988). Amostras de 2,5 g de manga liofilizada e seca com ou sem cobertura foram homogeneizadas com 50 mL de solução extratora (ácido oxálico 2 % p/v) por 1 minuto. Alíquotas de 20 g foram diluídas em balão de 50 mL com solução extratora de ácido oxálico 2 % (p/v). A solução foi filtrada a vácuo e três alíquotas de 10 mL do filtrado foram tituladas com solução de 2,6 – diclorofenolindofenol a 0,01 % (p/v).

3.6 CÁLCULOS

3.6.1 Coeficientes de difusão

Os coeficientes de difusão efetivos de água foram determinados de acordo com a Lei de Fick, aplicada a uma placa plana infinita. A solução analítica da equação de difusão, já integrada, é apresentada pela Equação 3 (CRANK, 1975):

$$\mathbf{X} = \frac{\bar{X}_w(t) - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 D_{ef} t}{e^2}\right] \quad (3)$$

em que: \mathbf{X} é o teor de água residual, em base seca (adimensional); \bar{X}_w é o teor de água médio, em base seca, no tempo t (s); X_w^{eq} é o teor de água no equilíbrio (base seca); X_w^0 indica o teor de água inicial (para $t = 0$), em base seca; D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo de umidade ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); e é a espessura da amostra (m); e n é o número de termos da série.

O coeficiente de difusão foi determinado segundo ajuste da Equação (3) aos dados experimentais, com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963) usado na estimativa dos parâmetros não lineares pelos mínimos quadrados. Para considerar o encolhimento da amostra, foi aplicado um procedimento simplificado que incorporou a contração volumétrica de uma forma aproximada na Equação (3), através da dimensão característica (e) em função do teor de água (GARCIA et al., 2007). A partir da variação do volume da fruta durante a secagem, as espessuras finais das amostras foram estimadas segundo a hipótese de que o encolhimento ocorreu na mesma proporção, em cada uma das dimensões do sólido, conforme descrito pela Equação (4) (MOLINA FILHO; FRASCARELI; MAURO, 2016):

$$\frac{e}{e_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

em que: e é a espessura, em (m), em um instante t (s); e_0 é a espessura, em (m), no instante inicial ($t = 0$); V é o volume, em (m^3), em um instante t ; V_0 é o volume, em (m^3), em $t = 0$.

Os volumes foram calculados com base nas medidas de espessura e diâmetro realizadas nas amostras de manga, antes e após cada experimento de secagem (Apêndice A, Tabela 2). A espessura foi então descrita em função do teor de água, em base seca, e incorporada na equação de Fick (Equação 3), para ajuste do modelo aos resultados experimentais. Considerando-se que a variação de volume é proporcional ao volume de água evaporada durante a secagem, tal aproximação é válida (MOLINA FILHO; FRASCARELI; MAURO, 2016).

3.6.2 Taxa de secagem e balanço de energia

As taxas de secagem foram calculadas a partir da cinética de secagem, determinada mediante umidade inicial e pesagens sucessivas das amostras durante a secagem.

O consumo de energia para aquecimento do ar de secagem foi determinado considerando a secagem adiabática e utilizando balanços de energia, partindo-se do princípio de um equilíbrio perfeito entre o ar removido do secador e o ar que realimenta o equipamento, portanto considerou-se constante a massa total de ar seco no interior do secador. Com as propriedades do ar ambiente e aquecido (entalpia e umidade absoluta), determinadas através de uma carta psicrométrica considerando a altitude de São José do Rio Preto (489 m), e com a

porcentagem de ar reciclado, procedeu-se ao balanço de entalpia (TREYBAL, 1980), de acordo com as equações 14 a 22 do capítulo 2.

3.6.3 Retenção dos compostos bioativos

O conteúdo de carotenoides totais foi determinado em $\mu\text{g/g}$ de matéria seca e os resultados de vitamina C, expressos em mg de ácido ascórbico/ 100 g de matéria seca. A retenção de ambos nutrientes foi determinada de acordo com Murphy et al. (1975), Equação (5).

$$\text{Ret (\%)} = \frac{C_f}{C_i} \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (5)$$

em que: Ret é a retenção do composto durante o processo, C_f é o conteúdo final do composto nas amostras, após o processo; C_i é o conteúdo inicial, antes do processo; M_f representa a massa de amostras após o processo; M_i , a massa inicial de amostras, antes do processo, ambas em base seca.

3.6.4 Análises estatísticas

As réplicas das análises foram expressas na forma de média \pm desvio, avaliadas por meio de Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey (Minitab 16[®]), considerando-se um nível de significância de 0,05.

A determinação dos coeficientes de difusão foi realizada através do ajuste da solução analítica da equação de Fick utilizando algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963) para estimativa de constantes de modelos não lineares pelo critério dos mínimos quadrados. Para avaliar a eficiência dos ajustes, foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2) e também o erro relativo médio ($P\%$) definido pela Equação (6) (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985).

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{|y^{\text{exp}} - y^{\text{calc}}|}{y^{\text{exp}}} \quad (6)$$

em que: y^{exp} representa o valor experimental; y^{calc} o valor calculado; n é o número de observações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÓLIDOS SOLÚVEIS, TEOR DE ÁGUA E ATIVIDADE DE ÁGUA

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de cobertura aderida na manga em cada secagem com cobertura; os valores dos sólidos solúveis, expressos em °Brix, para amostras *in natura* de cada secagem; o conteúdo de água (g/100 g amostra), obtidos nas amostras antes e após secagem; e a atividade de água (a_w), também para amostras *in natura* e secas.

As mangas utilizadas nos experimentos estavam no estágio maduro. Considerando-se que a quantidade de sólidos solúveis variou de 15,83 a 17,53 °Brix pode-se dizer que durante o processo foram utilizadas matérias primas de maturidade semelhante, visto que este é um parâmetro difícil de ser controlado na fruta, podendo variar desde 7,0 °Brix até valores superiores a 17 °Brix (LUCENA, 2006). As umidades iniciais variaram de 80,83 a 82,05% nas mangas sem cobertura e de 82,59 a 84,48% nas mangas cobertas. Esse aumento na umidade era esperado uma vez que as coberturas apresentam aproximadamente 93% de água em sua composição. A umidade final variou de 8,46 a 10,73%, podendo inferir que atingiram uma umidade final média, entre todos os ensaios, de $9,15 \pm 0,75$ %, e a atividade de água variou de 0,354 a 0,444, apresentando um valor médio de $0,408 \pm 0,03$. Através dos resultados de atividade de água das amostras secas é possível dizer que as mangas desidratadas obtidas são seguras do ponto de vista microbiológico, uma vez que atividades de água menores de 0,6 reduzem ou inativam o crescimento da maioria dos microrganismos (YAN; SOUSA-GALLAGHER; OLIVEIRA, 2008).

Tabela 2: Porcentagem de adição de cobertura comestível, sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix) das mangas *in natura*, teor de água e atividade de água das amostras antes e após secagem.

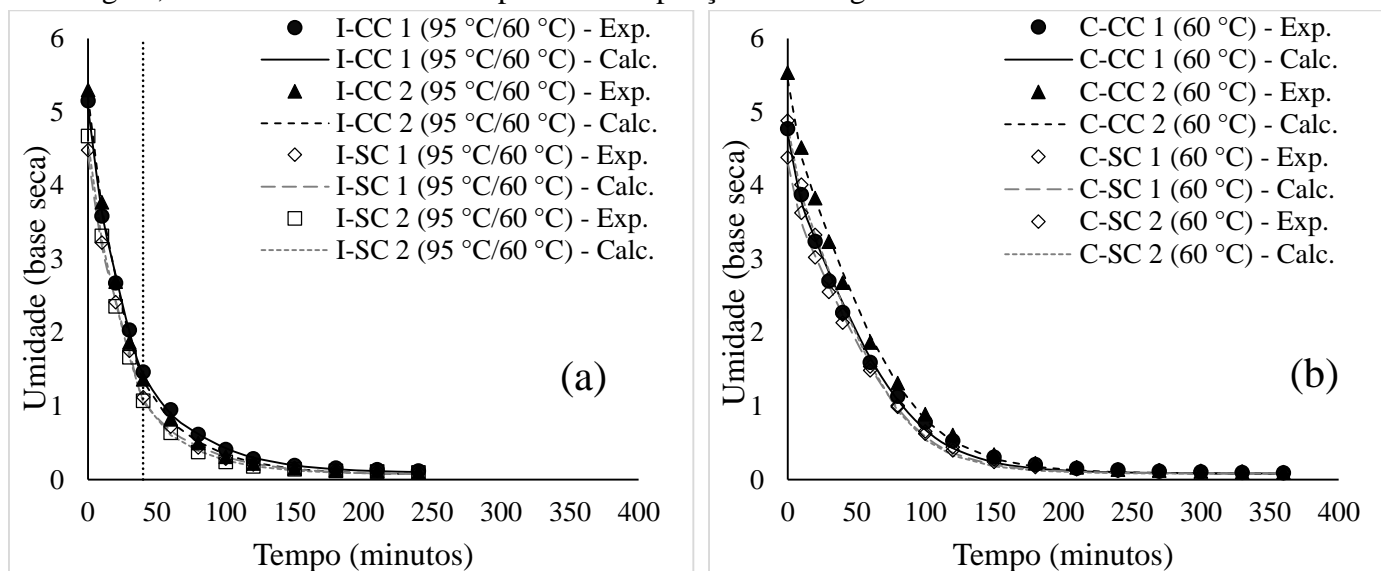
Ensaio	% de adição de cobertura	$^{\circ}$ Brix	Teor de água (g/100 g amostra)		Atividade de água (a_w)	
			Antes secagem	Após secagem	Antes secagem	Após secagem
I-SC 1	-	15,83 \pm	81,58 \pm	9,67 \pm	0,991 \pm	0,420 \pm
		0,17	0,02	0,38	0,004	0,029
I-SC 2	-	16,98 \pm	81,04 \pm	8,97 \pm	0,994 \pm	0,354 \pm
		0,10	0,02	0,17	0,003	0,026
I-CC 1	14,41 \pm 1,42	16,28 \pm	84,74 \pm	10,73 \pm	0,980 \pm	0,444 \pm
		0,44	0,36	0,20	0,004	0,025
I-CC 2	21,98 \pm 1,84	16,95 \pm	83,50 \pm	9,20 \pm	0,990 \pm	0,433 \pm
		0,10	0,17	0,11	0,002	0,018
C-SC 1	-	17,53 \pm	80,83 \pm	9,33 \pm	0,987 \pm	0,385 \pm
		0,10	0,07	0,33	0,005	0,006
C-SC 2	-	15,88 \pm	82,05 \pm	8,16 \pm	0,994 \pm	0,388 \pm
		0,10	0,02	0,05	0,001	0,034
C-CC 1	18,86 \pm 1,07	17,43 \pm	82,59 \pm	8,46 \pm	0,992 \pm	0,409 \pm
		0,10	0,30	0,10	0,005	0,017
C-CC 2	19,77 \pm 1,49	16,50 \pm	84,48 \pm	8,65 \pm	0,996 \pm	0,430 \pm
		0,27	0,37	0,04	0,001	0,018

4.2 CINÉTICA DE SECAGEM E COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO

A Figura 2 mostra as curvas experimentais de secagens intermitentes e contínuas bem como as curvas construídas com os valores calculados de acordo com a segunda Lei de Fick (Equação 3). Pelos gráficos é possível observar que os valores preditos encontram-se próximos aos observados, tanto para as secagens contínuas (Figura 2b) quanto para ambos os estágios das secagens intermitentes (Figura 2a).

Comparando as curvas de secagem para os ensaios com e sem cobertura, verificou-se pouca influência da cobertura, tanto para a secagem intermitente quanto para a contínua. No entanto, comparando as Figuras 2a e 2b percebe-se a aplicação da intermitência térmica acelerou significativamente a redução da umidade, o que acarretou na redução de 2 horas de secagem.

Figura 2: Comparação entre conteúdo de água (base seca) experimental (Exp) e calculado (Calc.) de acordo com a Lei de Fick para as seguintes secagens: (a) intermitente (95 °C (40 min)/60 °C) com e sem cobertura e (b) contínua (60 °C) com e sem cobertura; a linha pontilhada separa os estágios de secagem, e os números 1 e 2 correspondem a repetição da secagem.



Na Tabela 3 estão apresentados os coeficientes de difusão da água (D_{ef}) e os valores dos coeficientes de variação (R^2) e erros relativos (P %). Como descrito no item 3.6.1, as difusividades foram calculadas considerando o encolhimento da amostra a partir da variação volumétrica da água. Os valores de espessura e diâmetro no início da secagem e a espessura final calculada segundo Equação 4 encontram-se na Tabela 2 do Apêndice A.

Avaliando o ajuste dos dados experimentais foram observados valores de P (%) altos para o segundo estágio da secagem intermitente e para secagem contínua (acima de 10 %), pois a medida de erro, de acordo com a Equação (6), torna os desvios relativos muito altos quando o conteúdo de água é baixo, devido ao denominador ser muito pequeno. No entanto, os coeficientes de variação (R^2) foram todos maiores que 0,993, indicando ajustes satisfatórios.

Comparando as médias dos coeficientes de difusão com e sem aplicação de cobertura constatou-se que não houve diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$), para ambos estágios da secagem intermitente e para a secagem contínua. Tal fato indica que a cobertura não influenciou a eficiência do processo. Resultados similares foram encontrados por Silva et al. (2015) ao aplicar coberturas de pectina e de proteína isolada de soro de leite com goma alfarroba em pedaços de abacaxi, e por Canizares e Mauro (2015) ao aplicar cobertura de pectina em fatias de mamão.

Em relação à intermitência, os coeficientes de difusão do primeiro estágio de secagem apresentaram-se bem maiores do que os do segundo estágio, tanto para as secagens sem cobertura quanto para secagens com aplicação prévia de cobertura, o que ocorreu devido à dependência das difusividades com a temperatura. Comparando o segundo estágio das secagens intermitentes com as secagens contínuas, observaram-se coeficientes de difusão das secagens contínuas ligeiramente superiores, no entanto, este não foi significativo, indicando que o primeiro estágio não influenciou nos coeficientes de difusão.

Tabela 3: Coeficientes de difusão da água determinados para as secagens intermitentes e contínuas com os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e erro relativo médio (P %).

Ensaio	Tempo (min)	1° Estágio secagem			2° Estágio secagem			Secagem contínua					
		$D_{ef} \times 10^{10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2	P %	Média \pm Desvio	$D_{ef} \times 10^{10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2	P %	Média \pm Desvio	$D_{ef} \times 10^{10}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2	P %	Média \pm Desvio
I-SC 1	240	7,1	0,999	0,94	7,0 \pm 0,2 ^a	3,5	0,993	12,39	3,6 \pm 0,1 ^a	-	-	-	-
I-SC 2	240	6,9	0,998	2,09		3,7	0,996	10,44		-	-	-	-
I-CC 1	240	7,1	0,995	2,48	7,1 \pm 0,1 ^a	3,3	0,997	11,09	3,6 \pm 0,4 ^a	-	-	-	-
I-CC 2	240	7,2	0,997	3,20		3,9	0,996	12,50		-	-	-	-
C-SC 1	360	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8	0,998	38,28	4,0 \pm 0,3 ^a
C-SC 2	360	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	0,998	38,69	
C-CC 1	360	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	0,998	34,74	3,8 \pm 0,3 ^a
C-CC 2	360	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	0,998	31,88	

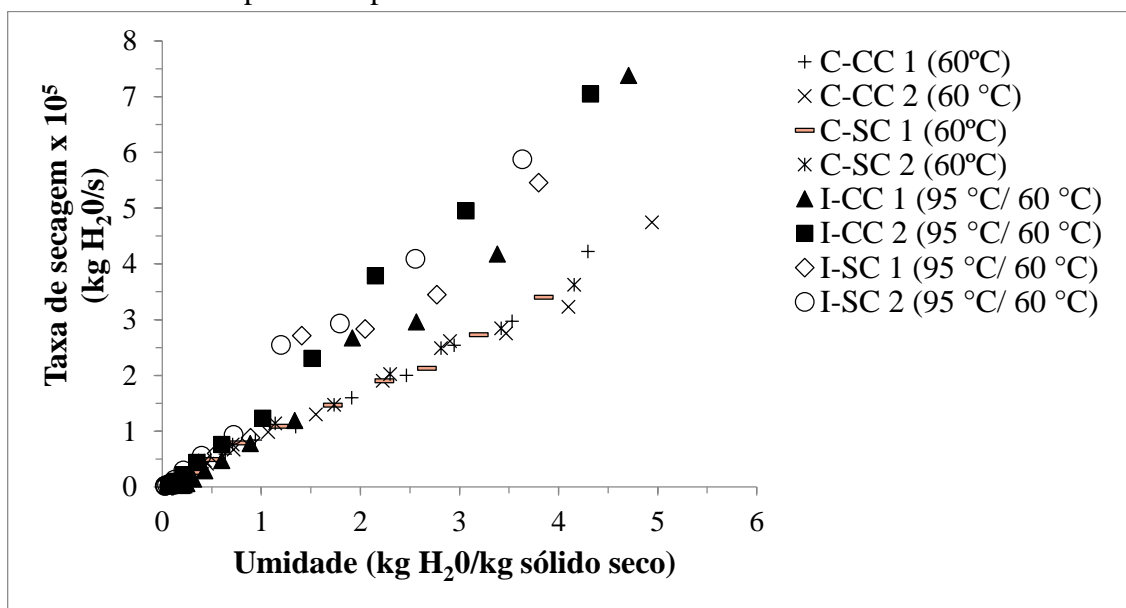
*médias na mesma coluna com letras iguais não diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey.

4.3 TAXA DE SECAGEM E BALANÇO DE ENERGIA

Na Figura 3 são apresentadas as taxas de secagem em função da umidade em base seca, para secagens contínuas e intermitentes, sem e com aplicação de cobertura 5 % SPI + 2 % PEC. Com relação à intermitência térmica é possível verificar elevadas taxas no primeiro estágio, o que era esperado devido à utilização da alta temperatura (95 °C). Esta superioridade da taxa de secagem promoveu uma redução de 2 horas de secagem em comparação com a secagem contínua conduzida a 60 °C. Comparando-se o segundo estágio da secagem intermitente com a secagem contínua, que foram conduzidas na mesma temperatura, foram constatadas taxas muito similares, em concordância com os coeficientes de difusão determinados (Tabela 3).

Comparando as taxas das secagens sem e com aplicação de cobertura observaram-se valores similares, indicando que a cobertura não influenciou nas taxas de secagem.

Figura 3: Taxa de secagem das secagens contínuas e intermitentes, com e sem aplicação de cobertura comestível prévia ao processo.



Na Tabela 4 pode-se observar a potência e o consumo energético de cada ensaio de secagem, obtidos por balanços de energia (Equações 14 a 22 do Capítulo 2). Notou-se que as secagens intermitentes consumiram menor quantidade de energia quando comparadas às secagens contínuas, conduzidas na mesma temperatura do segundo estágio da secagem intermitente. Embora não tenha apresentado diferença significativa ($p < 0,5$), a redução do

consumo das secagens intermitentes em relação as contínuas foi de 23,3 % para secagem sem cobertura e 19,6 % para secagem com cobertura.

Ainda comparando-se os consumos de energia para o aquecimento do ar das secagens intermitentes e contínuas, é possível inferir que o fato da potência requerida a 95 °C ser praticamente o dobro daquela a 60 °C, foi, em contrapartida, compensado pela redução do tempo de secagem, de 2 horas. Portanto, nesse caso a redução do tempo total de secagem apresentou maior influência sobre o consumo de energia, ocasionando sua diminuição nas secagens intermitentes, como pode ser visualizado na Tabela 4.

Em relação à aplicação prévia da cobertura 5 % SPI + 2 % PEC, observaram-se consumos de energia bem próximos entre as secagens sem cobertura e as secagens com cobertura, o que indica baixa influência da película sobre o gasto energético do processo de secagem.

Tabela 4: Temperatura e umidade relativa médias, nos secadores e no ambiente, potência média e consumo de energia total das secagens intermitentes e contínuas, sem e com aplicação prévia de cobertura comestível à base de SPI e PEC.

Ensaio	Estágio	Temp. média no secador (°C)	UR % nos secadores	Temp. média ambiente (°C)	UR % ambiente	Potência média (kW)	Consumo por estágio (kWh)	Consumo total (kWh)	Consumo total médio (kWh)
I-SC 1	1°	94,80 ± 1,71	5,35 ± 0,21	34,62 ± 0,10	43,23 ± 0,81	0,614	0,409	1,469	1,485 ± 0,023 ^a
	2°	60,51 ± 0,52	12,07 ± 0,27			0,317	1,060		
I-SC 2	1°	95,16 ± 2,14	5,61 ± 0,10	33,48 ± 0,67	50,58 ± 3,45	0,632	0,421	1,502	
	2°	60,66 ± 0,52	12,96 ± 0,32			0,325	1,080		
I-CC 1	1°	94,32 ± 1,71	5,41 ± 0,14	33,45 ± 0,49	44,79 ± 1,20	0,621	0,414	1,513	
	2°	60,56 ± 0,64	11,72 ± 0,36			0,329	1,099		
I-CC 2	1°	94,66 ± 2,75	5,80 ± 0,17	32,76 ± 0,16	57,37 ± 2,18	0,619	0,412	1,547	
	2°	60,72 ± 0,73	14,13 ± 0,42			0,342	1,134		
C-SC 1	-	60,62 ± 0,63	12,38 ± 0,71	35,08 ± 0,51	46,15 ± 4,34	0,276	-	1,704	1,831 ± 0,180 ^a
C-SC 2	-	60,56 ± 0,61	11,32 ± 0,26	33,02 ± 0,45	45,61 ± 2,54	0,324	-	1,958	
C-CC 1	-	60,53 ± 0,63	12,15 ± 0,53	34,30 ± 0,13	46,85 ± 2,32	0,297	-	1,772	1,830 ± 0,082 ^a
C-CC 2	-	60,48 ± 0,67	13,34 ± 0,39	32,14 ± 0,25	58,52 ± 1,79	0,310	-	1,888	

4.4 RETENÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM MANGAS DESIDRATADAS

O efeito da cobertura e da intermitência térmica sobre a retenção de nutrientes de pedaços de manga durante a secagem convectiva pode ser verificado na Tabela 5. Análise estatística foi realizada com as retenções, considerando a repetição da secagem.

Em relação aos carotenoides observou-se diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) entre a secagem intermitente com cobertura (I-CC) e a contínua sem cobertura (C-SC), evidenciando que os métodos, quando utilizados concomitantemente, podem melhorar a qualidade de frutas desidratadas, uma vez que a maior retenção foi determinada para a secagem intermitente com cobertura (I-CC). Diferenças, embora não significativas a $p < 0,05$, também foram observadas com a aplicação de cobertura nas mesmas condições de secagem, nas quais maiores retenções foram encontradas para secagens com aplicação do revestimento. Lago-Vanzela et al. (2013) desidratou fatias de abóbora cobertas com amido de milho previamente à secagem, e observou maior retenção dos carotenoides nas amostras cobertas em comparação com as amostras sem cobertura, atribuindo tal fato à proteção que os revestimentos exerceram em relação à oxidação dos pigmentos.

Em relação à retenção de vitamina C, ao contrário do observado nos carotenoides, a intermitência apresentou retenções menores que as secagens contínuas. Entretanto, constatou-se diferença significativa somente entre a secagem intermitente sem cobertura (I-SC) e a contínua com cobertura (C-CC), sendo as maiores retenções para secagem a 60 °C com revestimento (C-CC). Avaliando as retenções de vitamina C sem e com aplicação de cobertura prévia à secagem observou-se que, embora não significativamente, a cobertura aumentou a retenção da vitamina C, sendo a diferença mais expressiva para a secagem contínua (60 °C). Silva et al. (2015), com abacaxi e Canizares e Mauro (2015) e Garcia et al. (2014) com mamão Formosa, avaliaram a retenção de vitamina C em pedaços das frutas com coberturas a base de pectina previamente à secagem a 60 e 70 °C, e os três autores obtiveram maior retenção da referida vitamina em pedaços de frutas secas com adição de cobertura quando comparadas às amostras sem revestimento, indicando que a aplicação de coberturas à base de pectina podem ser bastante eficientes para preservação desse nutriente.

Comparando as secagens intermitentes com as contínuas notou-se que a intermitência melhorou a retenção de carotenoides e reduziu a retenção de vitamina C. O efeito da intermitência sobre a retenção de β -caroteno também foi avaliado por Pan, Zhao e Hu (1999) e Kowalski, Szadzinska e Lechtanska (2013) em cenouras, e ambos trabalhos verificaram que a intermitência contribui para a preservação de carotenoides. Em relação à retenção de

vitamina C, embora não tenham sido encontrados trabalhos que avaliaram esse parâmetro nutricional em secagem intermitente, sabe-se que a referida vitamina é bastante termosensível. A seleção dos parâmetros de secagem foi determinada a partir de ensaios prévios de monitoramento da temperatura superficial das amostras, sendo que no primeiro estágio de secagem a temperatura atingia cerca de 62-63 °C aos 40 minutos (capítulo 2). Por outro lado, o início da secagem contínua mantém a temperatura abaixo de 60 °C por muito mais tempo. Isso faz com que as amostras, nas secagens contínuas, atinjam menores conteúdos de água ainda com temperaturas inferiores a 60 °C do que as secas por intermitência térmica, que em 40 minutos atingem 60 °C com valores maiores de umidade. Uma vez que reações de oxidação são muito dependentes da água (MRAD et al., 2012), é possível que a degradação tenha sido um pouco mais intensa. De qualquer maneira, as retenções sempre foram muito elevadas, o que é compatível com temperaturas de 60 °C.

Silva et al. (2015) secaram pedaços de abacaxi impregnados de vitamina C, a 60 °C e 70 °C, e observaram maiores retenções de vitamina C à temperatura de 60 °C. As autoras mencionaram que a temperatura apresentou maior efeito na degradação da vitamina quando comparada ao tempo de secagem, resultado similar ao presente trabalho. Por outro lado, em mamão, Canizares e Mauro (2015) não encontraram diferenças significativas entre essas duas temperaturas, em amostras sem revestimento e com revestimento de pectina adicionado de vitamina C. Entretanto, em amostras apenas revestidas com pectina, a retenção foi alta e superior em temperatura de 60 °C. Além disso, após armazenamento de 30 dias, as perdas foram maiores em amostras desidratadas a 60 °C sem cobertura. As amostras com cobertura somente de pectina mantiveram elevadas retenções, independente da temperatura de secagem, e quando adicionada de vitamina, a temperatura de secagem de 60 °C também foi vantajosa.

Tabela 5: Conteúdo de β -caroteno ($\mu\text{g/g}$ amostra seca) e Vitamina C (mg/100 g amostra seca), antes e após secagem intermitente e contínua, e retenção durante o processo.

Ensaio	β -caroteno ($\mu\text{g/g}$ amostra seca)			Vitamina C (mg/100 g amostra seca)		
	Antes secagem	Após secagem	Retenção (%)	Antes secagem	Após secagem	Retenção (%)
I-SC 1	210,10 \pm 3,29	172,96 \pm 1,04	88,80	260,67 \pm 4,61	213,50 \pm 20,75	88,35
I-SC 2	142,06 \pm 5,42	107,93 \pm 5,00	80,24	237,17 \pm 3,06	201,54 \pm 2,93	89,75
Média \pm Desvio			84,52 \pm 6,05 ^{ab}			89,05 \pm 0,99 ^b
I-CC 1	175,18 \pm 9,91	154,96 \pm 0,47	96,75	213,57 \pm 6,16	178,48 \pm 2,86	91,40
I-CC 2	143,62 \pm 3,05	126,97 \pm 4,25	94,15	245,55 \pm 9,07	206,91 \pm 3,81	89,74
Média \pm Desvio			95,45 \pm 1,84 ^a			90,57 \pm 1,17 ^{ab}
C-SC 1	157,48 \pm 14,08	121,39 \pm 1,56	81,85	237,70 \pm 3,69	203,21 \pm 14,17	90,77
C-SC 2	162,42 \pm 1,49	122,56 \pm 1,62	79,24	285,25 \pm 5,12	259,32 \pm 1,54	95,47
Média \pm Desvio			80,54 \pm 1,85 ^b			93,12 \pm 3,32 ^{ab}
C-CC 1	179,46 \pm 2,41	156,33 \pm 0,93	91,67	218,84 \pm 5,04	202,51 \pm 2,71	97,38
C-CC 2	139,64 \pm 18,98	118,46 \pm 15,68	90,52	218,35 \pm 5,46	209,27 \pm 0,30	102,27
Média \pm Desvio			91,09 \pm 0,81 ^{ab}			99,82 \pm 3,46 ^a

*médias na mesma coluna com letras iguais não diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey.

4.5 COR

Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , C^* e h^*), para as amostras *in natura* e secas, sem e com cobertura, assim como os valores normalizados em relação ao valor na manga *in natura*. A análise dos parâmetros de cor normalizados mostra que não houve diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) para os diferentes tratamentos aplicados a pedaços de manga, ou seja, a intermitência térmica e a cobertura 5 % SPI + 2 % PEC não alteraram significativamente a cor da manga. Até certo ponto, isso reflete a variabilidade das amostras em relação à cor. Entretanto, foi possível constatar algumas tendências, como descritas a seguir.

As amostras de manga *in natura* apresentaram claridade relativamente alta ($L^* > 65$), podendo-se observar que a adição das coberturas nas amostras proporcionaram um ligeiro aumento nesse parâmetro, indicando que a cobertura tornou as amostras *in natura* mais claras. Através dos parâmetros a^* e b^* notou-se moderada intensidade da cor vermelha (a^*), que foi reduzida com a secagem, e altos valores de b^* , indicando amostras bem amareladas.

Os valores normalizados mostram aumento do L^* e do ângulo hue, para todas as secagens realizadas, indicando que as amostras tornaram-se ligeiramente mais claras e mais amareladas com os tratamentos de secagem.

De maneira geral, quando se observam os valores normalizados, constata-se que o parâmetro que mostrou maior alteração foi o a^* . Quanto à aplicação da intermitência, esse é o único parâmetro que sugere uma tendência, isto é, que a intermitência provoca uma diminuição maior da intensidade da cor vermelha do que a secagem contínua.

Assim, as pequenas variações, especialmente as relacionadas à presença de cobertura, podem representar um resultado promissor sob o ponto de vista do consumidor, uma vez que as coberturas nas mangas desidratadas não afetariam sua percepção em relação ao quesito cor.

Tabela 6: Parâmetros L*, a*, b*, C* (croma) e h* (ângulo hue), das amostras *in natura* e secas, para secagens intermitentes, 95 °C (40 min) / 60 °C, e contínuas (60 °C), sem e com aplicação prévia de cobertura ao processo de secagem.

Ensaio	L*		L*seca/ L* ^{nat}	a*		a*seca/ a* ^{nat}	b*		b*seca/ b* ^{nat}	Croma (C*)		C*seca/ C* ^{nat}	° Hue (h*)		h*seca/ h* ^{nat}
	Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.		Antes sec.	Após sec.	
I-SC 1	67,61 ± 1,06	69,78 ± 2,11	1,03	23,73 ± 0,79	17,02 ± 3,20	0,72	76,32 ± 1,54	71,15 ± 3,95	0,93	79,92 ± 1,64	73,19 ± 4,46	0,92	72,73 ± 0,40	76,60 ± 1,87	1,05
I-SC 2	68,93 ± 1,79	73,69 ± 2,93	1,07	19,18 ± 2,87	15,32 ± 1,54	0,80	73,01 ± 4,19	67,82 ± 1,67	0,93	75,51 ± 4,59	69,54 ± 1,87	0,92	75,32 ± 1,67	77,29 ± 1,06	1,03
M ± D			1,05 ± 0,02 ^a			0,76 ± 0,06 ^a			0,93 ± 0,00 ^a			0,92 ± 0,00 ^a			1,04 ± 0,02 ^a
I-CC 1	69,53 ± 0,42	70,36 ± 6,70	1,01	21,18 ± 0,16	14,86 ± 5,90	0,70	77,28 ± 0,59	59,43 ± 2,39	0,77	80,13 ± 0,59	61,41 ± 3,94	0,77	74,67 ± 0,10	76,18 ± 4,53	1,02
I-CC 2	69,47 ± 1,62	71,79 ± 2,65	1,03	19,49 ± 0,39	15,41 ± 2,04	0,79	60,93 ± 0,45	63,97 ± 0,82	1,05	63,97 ± 0,52	65,82 ± 1,00	1,03	72,26 ± 0,27	76,47 ± 1,72	1,06
M ± D			1,02 ± 0,01 ^a			0,75 ± 0,06 ^a			0,91 ± 0,20 ^a			0,90 ± 0,19 ^a			1,04 ± 0,03 ^a
C-SC 1	65,27 ± 1,46	69,74 ± 1,66	1,07	23,83 ± 1,97	20,26 ± 2,77	0,85	81,71 ± 2,64	74,21 ± 2,57	0,91	85,13 ± 2,96	76,97 ± 2,36	0,90	73,75 ± 0,99	74,72 ± 2,19	1,01
C-SC 2	65,07 ± 1,31	70,58 ± 2,05	1,08	21,40 ± 1,43	18,39 ± 2,66	0,86	72,86 ± 3,51	66,00 ± 5,47	0,91	75,94 ± 3,75	68,54 ± 5,58	0,90	73,64 ± 0,42	74,42 ± 1,98	1,01
M ± D			1,08 ± 0,01 ^a			0,85 ± 0,01 ^a			0,91 ± 0,00 ^a			0,90 ± 0,00 ^a			1,01 ± 0,00 ^a
C-CC 1	69,64 ± 0,50	72,15 ± 0,83	1,04	18,62 ± 0,29	14,91 ± 2,40	0,80	71,06 ± 0,38	68,34 ± 7,19	0,96	73,46 ± 0,31	69,96 ± 7,49	0,95	75,32 ± 0,28	77,73 ± 0,96	1,03
C-CC 2	68,15 ± 0,51	68,59 ± 8,31	1,01	18,69 ± 0,25	17,68 ± 3,74	0,95	56,48 ± 0,40	62,11 ± 4,81	1,10	59,49 ± 0,40	64,70 ± 4,14	1,09	71,69 ± 0,24	74,01 ± 4,00	1,03
M ± D			1,02 ± 0,02 ^a			0,87 ± 0,10 ^a			1,03 ± 0,10 ^a			1,02 ± 0,10 ^a			1,03 ± 0,00 ^a

*médias na mesma coluna com letras iguais não diferem significativamente a $p < 0,05$, de acordo com o teste de Tukey.

** M ± D corresponde à média seguida do desvio padrão dos parâmetros de cor normalizados, considerando a repetição da secagem.

5 CONCLUSÕES

A adição de cobertura 5 % SPI + 2 % PEC não afetou sensivelmente a eficiência da secagem e não influenciou a redução da umidade e atividade de água das amostras durante a secagem, tanto intermitente quanto contínua.

A intermitência acelerou a secagem no primeiro estágio, ocasionando redução considerável do tempo total de secagem, de 2 horas. Tal fato gerou redução do consumo energético para aquecimento do ar de secagem, que embora não significativo, foi de 23,3 % para a secagem sem cobertura e 19,6 % para a secagem com cobertura.

Através da normalização dos parâmetros de cor, notou-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as secagens, para todos os parâmetros. Portanto, pode-se dizer que a intermitência e a cobertura aplicada não causaram alterações na cor da manga.

A aplicação de cobertura melhorou a retenção de compostos bioativos (carotenoides e vitamina C), tanto na secagem intermitente, 95 °C (40min) / 60 °C, quanto na secagem contínua, 60 °C, indicando que as coberturas protegeram compostos suscetíveis à oxidação, o que pode ser atribuído a sua propriedade de permeabilidade ao oxigênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADO, L. R.; SILVA, K. S.; JANZANTTI, N. S.; MAURO, M. A. Two-stage heating temperature for carrot drying improves product characteristics and reduces total drying time. **Food Science Research and Innovation: Delivering sustainable solutions to the global economy and society**. In: 29th EFFoST International - Conference Proceedings, Volume II, p. 849-850, 2015.

ANDRÉS, A., FITO, P., HEREDIA, A., ROSA, E.M. Combined drying technologies for development of high-quality shelf-stable mango products. **Drying Technology**, v. 25, p. 1857-1866, 2007.

AOAC. **Association of Official Analytical Chemists**. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (14th ed.). AOAC: Arlington, 1984.

BENASSI, M. T.; ANTUNES, A. J. A comparison of meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamina A in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 31, p. 507-513, 1988.

CANIZARES, D.; MAURO, M. A. Enhancement of Quality and Stability of Dried Papaya by Pectin-Based Coatings as Air-Drying Pretreatment. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1187-1197, 2015.

CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts – an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 285-295, 2003.

CRANK, J. **The mathematics of Diffusion**. 2nd ed . Oxford: Claredon Press, 1975.

FILIPPIN, A. P. **Efeito da aplicação da intermitência térmica em secagem convectiva de maçã Fuji sobre parâmetros de qualidade e consumo de energia**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista - Câmpus São José do Rio Preto, 2016.

GARCIA, C. C.; CAETANO, C. L.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, doi:101007/s11947-014-1350-6. Preprint online, 2014.

GARCIA, C. C.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Kinetics of osmotic dehydration and air-drying of pumpkins (*Cucurbita moschata*). **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 3, p.284–291, 2007.

JARAMILLO, D. P.; ROBERTS, R. F.; COUPLAND, J. N. Effect of pH on the properties of soy protein-pectin complexes. **Food Research International**, v. 44, p. 911-916, 2011.

KIM, H.; MOON, J. Y.; KIM, H.; LEE, D-S.; CHO, M.; CHOI, H-K; KIM, Y. S.; MOSADDEK, A. CHO, S. K. Antioxidant and antiproliferative activities of mango (*Mangifera indica* L.) flesh and peel. **Food Chemical**, v. 121, p. 429-436, 2010.

KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; HAMBLETON, A.; LENART, A.; VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 503-510, 2010.

KOWALSKI, S. J.; PAWLOWSKI, A. Energy consumption and quality aspect by intermittent drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, 384-390, 2011.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J. Convective-intermittent drying of cherries preceded by ultrasonic assisted osmotic dehydration. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, 65-70, 2014.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J.; LECHTANSKA. Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 393-399, 2013.

KUMAR, C.; KARIM, M. A. JOARDDER. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 48-57, 2014.

LAGO VANZELA, E. S; NASCIMENTO, P. do; FONTES, E.A.F.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, 420-425, 2013.

LAM, M.; PAULSEN, P.; CORREDIG, M. Interactions of Soy Protein Fractions with High-Methoxyl Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4726-4735, 2008.

LOMAURO, C. J., BAKSHI, A. S., LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetables and meat products. **Lebensmittel- Wissenschaft und Technologie**, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.

LUCENA, E. M. P. **Desenvolvimento e maturidade fisiológica de manga ‘Tommy Atkins’ no Vale do São Francisco**. Fortaleza, 2006. 152p. Tese (Doutorado em Agronomia, área de Concentração em Fitotecnia), Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MARQUARDT, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food material: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 373-386, 2004.

MOLINA FILHO, L.; FRASCARELI, E. C.; MAURO, M. A. Effect of an Edible Pectin Coating and Blanching Pretreatments on the Air-Drying Kinetics of Pumpkin (*Cucurbita moschata*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 5, p. 859-871, 2016.

MRAD, N. D.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F.; BONAZZI, C. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 433-441, 2012.

MUJUMDAR, A. S. Drying Fundamentals. In C. G. J. Baker (Ed.), **Industrial Drying of Foods**. London: Blackie Academic & Professional, p. 7-30, 1997.

MUJUMDAR, A. S. Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. **Drying Technology**, v. 22, p. 1-26, 2004.

MURPHY, E. W.; CRINER, P. E.; GRAY, B. C. Comparisons of methods for calculating retentions of nutrients in cooked foods. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 23, n.6, 1975.

NAGAI, L. Y.; SANTOS, A. B.; FARIA, F. A.; BOSCOLO, M.; MAURO, M. A. Osmotic dehydration of mango with ascorbic acid impregnation: influence of process variables. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 384-393, 2014.

NGOUÉMAZONG, D.; JOLIE, R. P.; CARDINAELS, R.; FRAEYE, I.; LOEY, A. V.; MOLDENAERS, P.; HENDRICKX, M. Stiffness of Ca²⁺ - pectin gels: combined effects of degree and pattern of methylesterification for various Ca²⁺ concentrations, **Carbohydrate Research**, v. 348, p. 69-76, 2012.

PAN, Y. K.; ZHAO, L. J.; HU, W. B. The effect of tempering-intermittent drying on quality and energy of plant materials. **Drying Technology**, v. 17, n. 9, p. 1795-1812, 1999.

PLASCHINA, Z. G.; BRAUDO, E. E.; TOLSTOGUZOV, V. B. Circular-Dichroism Studies of Pectin Solutions. **Carbohydrate Research**, v. 60, p. 1-8, 1978.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Screening method for sweetpotato and cassava. In: HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis, International Food Policy Research Institute (IFPRI), Washington, D. C., 58 p., 2004.

SILVA, K. S.; GARCIA, C. C.; AMADO, L. R.; MAURO, M. A. Effects of edible coatings on convective drying and characteristics of the dried pineapple. **Food Bioprocess Technology**, v. 8, n. 5, p. 935–1168, 2015.

TODISCO, K. M. **Efeito da aplicação de coberturas comestíveis com reaproveitamento dos subprodutos da goiaba sobre a secagem e sobre a qualidade nutricional e sensorial de goiabas vermelhas.** 2016. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista - Campus São José do Rio Preto, 2016.

TREYBAL, R.E. Mass Transfer Operations. 3th edition. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.

WANG, J.; XI, Y. S. Drying characteristics and drying quality of carrot using a two-stage microwave process. **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 505-511, 2005.

YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M.J.; OLIVEIRA, F.A.R. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 342-348, 2008.

ZHAO, Y.P.; CHANG, K.C. Sulfite and starch affect color and carotenoids of dehydrated carrots (*Daucus carota*) during storage. **Journal of Food Science**, v. 60, n.2, p. 324-326; 347, 1995.

CONCLUSÕES GERAIS

A intermitência aumentou as taxas de secagem, reduzindo o tempo de secagem das mangas. As secagens com temperatura de 95 °C no primeiro estágio apresentaram os menores consumos energéticos, que foram similares com 60 °C ou 70 °C no segundo estágio. Os parâmetros de cor não sofreram alterações significativas com as diferentes condições de operação, enquanto que o conteúdo de carotenoides foi influenciado positivamente pela intermitência. A combinação 95 °C/60 °C foi a que melhor protegeu esse nutriente, seguida da secagem intermitente à 80 °C/60 °C, e ainda da secagem contínua à 60 °C, o que demonstrou a termosensibilidade dos carotenoides na temperatura de 70 °C e corroborou a importância da limitação da temperatura da amostra a 60 °C nas configurações projetadas para o primeiro estágio. Portanto, verificou-se que, desde que se faça a seleção correta das condições de processo, a secagem intermitente pode ser bastante eficiente para alimentos, reduzindo o consumo energético e protegendo compostos bioativos.

A elaboração de filmes formados por proteína isolada de soja e pectina de alta metoxilação permitiu avaliar diversas propriedades dos mesmos, sendo algumas de grande importância para compreender o que ocorre durante a secagem com aplicação prévia de coberturas formadas com os mesmos materiais, entre elas as permeabilidades ao vapor da água e ao oxigênio. Portanto, a técnica de elaboração dos filmes mostrou-se adequada para uma caracterização prévia que permita prever o comportamento das coberturas durante os processos e o armazenamento.

A partir de secagens contínuas (60 °C) e intermitentes (95 °C/60 °C) com aplicação prévia de cobertura comestível elaborada por SPI (5%) + PEC (2%) foi possível observar que, além das vantagens econômicas da intermitência a adição de cobertura comestível pode melhorar ainda mais a secagem convencional, uma vez que estas não influenciaram significativamente a eficiência da secagem e mostraram-se eficientes na inibição da degradação dos compostos bioativos na manga (carotenoides e vitamina C).

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar outras combinações de temperatura e tempo do primeiro estágio e temperatura do segundo estágio de secagem, avaliando seus efeitos sobre a qualidade da fruta seca e o consumo energético da secagem.

Avaliar a influência da adição de outros polissacarídeos na formação e nas características de filmes à base de proteína isolada de soja, bem como avaliar filmes formados com outras concentrações de SPI e polissacarídeos.

Conduzir estudos de armazenamento de manga seca, sem e com cobertura, visando avaliar a segurança microbiológica e o conteúdo nutricional da fruta seca, bem como analisar a influência da cobertura durante o armazenamento.

Avaliar sensorialmente o comportamento do consumidor em relação a produtos desidratados com revestimento de proteína isolada de soja e pectina.

APÊNDICE A: Espessuras iniciais e finais para cálculo do encolhimento, utilizado na determinação dos coeficientes de difusão.

Tabela 1: Espessuras e diâmetros iniciais e finais das fatias de manga submetidas à secagem convectiva, espessura final calculada segundo a Equação (13) do capítulo 2 e utilizada no cálculo do coeficiente de difusão.

Secagem	Espessura (cm)		Diâmetro (cm)		Espessura final (cm) segundo Eq. 13 Cap. 2
	Inicial (cm)	Final (cm)	Inicial (cm)	Final (cm)	
Contínua (60 °C) – 1	0,516 ± 0,036	0,114 ± 0,018	3,49 ± 0,05	3,02 ± 0,15	0,283
Contínua (60 °C) – 2	0,518 ± 0,033	0,146 ± 0,018	3,47 ± 0,04	2,88 ± 0,18	0,294
Contínua (70 °C) – 1	0,509 ± 0,061	0,144 ± 0,020	3,43 ± 0,11	2,96 ± 0,20	0,303
Contínua (70 °C) – 2	0,547 ± 0,066	0,141 ± 0,026	3,49 ± 0,05	2,78 ± 0,37	0,300
Intermitente (80 °C/60 °C) – 1	0,537 ± 0,048	0,130 ± 0,024	3,50 ± 0,08	2,94 ± 0,19	0,298
Intermitente (80 °C/60 °C) – 2	0,498 ± 0,046	0,121 ± 0,033	3,60 ± 0,06	2,80 ± 0,14	0,263
Intermitente (80 °C/70 °C) – 1	0,562 ± 0,038	0,135 ± 0,026	3,50 ± 0,05	2,96 ± 0,14	0,312
Intermitente (80 °C/70 °C) – 2	0,590 ± 0,082	0,122 ± 0,019	3,54 ± 0,04	3,06 ± 0,25	0,317
Intermitente (95 °C/60 °C) – 1	0,550 ± 0,040	0,121 ± 0,011	3,45 ± 0,07	2,78 ± 0,22	0,268
Intermitente (95 °C/60 °C) – 2	0,583 ± 0,027	0,113 ± 0,014	3,49 ± 0,07	3,04 ± 0,22	0,287
Intermitente (95 °C/70 °C) – 1	0,562 ± 0,049	0,126 ± 0,018	3,45 ± 0,06	2,88 ± 0,13	0,302
Intermitente (95 °C/70 °C) – 2	0,564 ± 0,064	0,103 ± 0,013	3,50 ± 0,04	3,07 ± 0,16	0,293

Tabela 2: Espessuras e diâmetros iniciais e espessura final das fatias de manga submetidas a secagem convectiva, assim como espessura final calculada segundo a Equação (4) do capítulo 4 e utilizada no cálculo do coeficiente de difusão.

Secagem	Espessura (cm)		Diâmetro Final (cm)	Espessura final (cm) segundo eq. 4 Cap. 4
	Inicial (cm)	Final (cm)		
I-SC 1	0,581 ± 0,030	0,102 ± 0,017	3,22 ± 0,08	0,307
I-SC 2	0,548 ± 0,042	0,100 ± 0,011	3,19 ± 0,09	0,292
I-CC 1	0,590 ± 0,019	0,097 ± 0,018	3,11 ± 0,18	0,299
I-CC 2	0,556 ± 0,045	0,108 ± 0,017	3,28 ± 0,10	0,309
C-SC 1	0,572 ± 0,042	0,109 ± 0,017	3,13 ± 0,17	0,306
C-SC 2	0,581 ± 0,049	0,111 ± 0,014	3,11 ± 0,14	0,309
C-CC 1	0,536 ± 0,069	0,110 ± 0,026	3,26 ± 0,10	0,302
C-CC 2	0,572 ± 0,026	0,124 ± 0,015	3,26 ± 0,10	0,327

APÊNDICE B: Desenvolvimento de filmes: imagens obtidas em experimentos exploratórios e pela metodologia definitiva.

Figura 1: Filmes com a superfície descontínua, quebradiça e com muitas rachaduras.

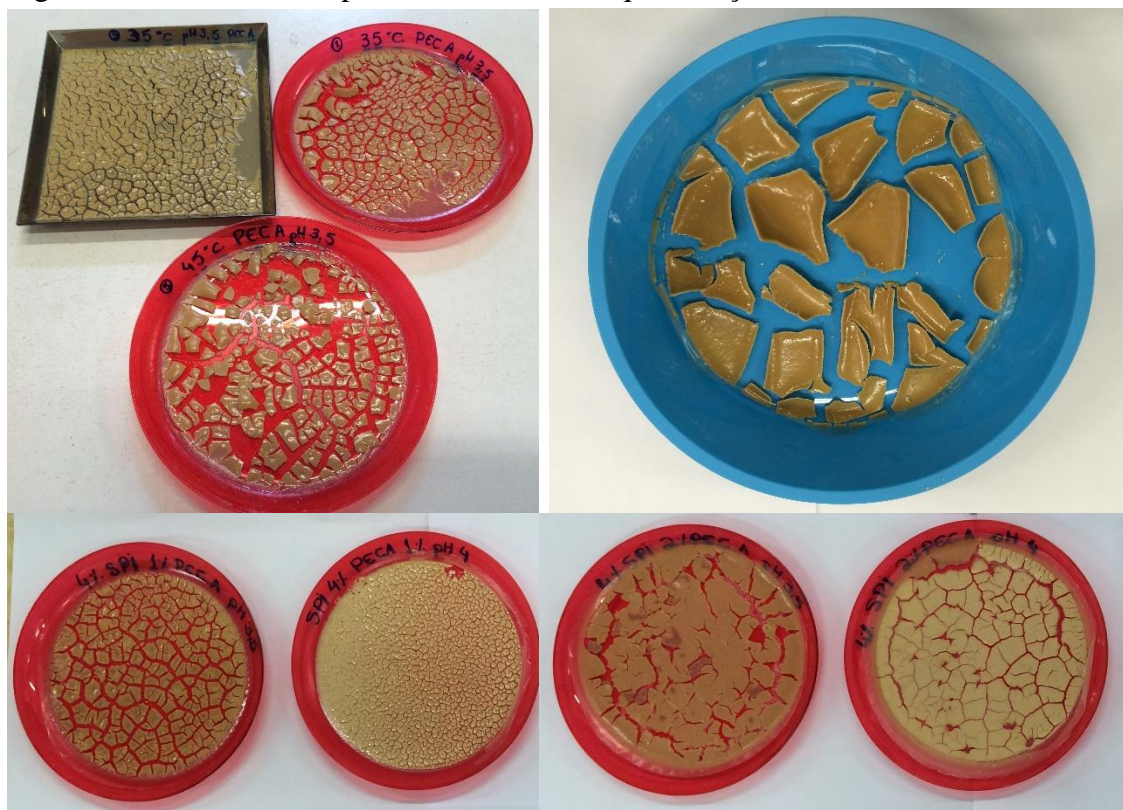


Figura 2: Filmes obtidos pela metodologia definitiva.

