



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

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS
CAMPUS DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

ENCAPSULAÇÃO DE SUCOS DE FRUTAS POR CO-CRISTALIZAÇÃO COM SACAROSE

Zailer Astolfi Filho
Eng. Químico

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis
Orientadora

São José do Rio Preto – SP

2003

ZAILER ASTOLFI FILHO

**ENCAPSULAÇÃO DE SUCOS DE FRUTAS POR
CO-CRISTALIZAÇÃO COM SACAROSE**

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

Orientadora: Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis

São José do Rio Preto – SP

2003

Astolfi Filho, Zailer .

Encapsulação de sucos de frutas por co-cristalização com sacarose
/ Zailer Astolfi Filho . – São José do Rio Preto : [s.n.], 2003
091 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Vânia Regina Nicoletti Telis

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Suco de limão. 2. Suco de maracujá . 3. Co-cristalização -
Propriedades físicas . 4. Solubilidade. 5. Higroscopicidade. 6. Vitamina
C - Degradação. 7. Microestrutura. 8. DSC - Calorimetria diferencial de
varredura. I. Telis, Vânia Nicoletti Regina.. II. Universidade Estadual
Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 531.364.6

ZAILER ASTOLFI FILHO

**ENCAPSULAÇÃO DE SUCOS DE FRUTAS POR
CO-CRISTALIZAÇÃO COM SACAROSE**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis
(Presidente e Orientadora – DETA/IBILCE/UNESP)

Prof. Dr. Luis Alexandre Pedro de Freitas
(2º Examinador – DCF/FCFRP/USP)

Profa. Dra. Célia Maria Landi Franco
(3º Examinador – DETA/IBILCE/UNESP)

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch
(4º Examinador – DTF/FEQ/UNICAMP)

Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
(5º Examinador – DETA/IBILCE/UNESP)

São José do Rio Preto, 27 de Novembro de 2003.

DADOS CURRICULARES

ZAILER ASTOLFI FILHO

NASCIMENTO	05.03.1960 – ITÁPOLIS/SP
FILIAÇÃO	Zailer Astolfi Lavínia Tagliatella Astolfi
03/81 à 07/86	Curso de Graduação em Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Faenquil.
03/01 à 11/03	Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível mestrado, na Universidade Estadual Paulista, Campus de São José do Rio Preto/SP.

Dedico

Esse trabalho aos meus pais Zailer Astolfi (*in memoriam*) e Lavínia T. Astolfi, à minha esposa Sandra Biaso Bacha Astolfi e às minhas filhas Marina e Beatriz, que jamais deixaram de incentivar-me, conduzindo-me ao término de mais uma etapa decisiva para o meu crescimento pessoal e profissional, proporcionando a realização de um sonho.

Meus Sinceros Agradecimentos:

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração direta ou indireta de muitas pessoas. Manifestamos nossa gratidão a todas elas e de forma particular:

a Deus por me conferir saúde e motivação na busca de novos desafios no desenvolvimento profissional e pessoal;

aos meus pais que não mediram esforços em toda minha formação acadêmica;

em especial à Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis pela dedicação, paciência, orientação nesse projeto e na trajetória do meu crescimento profissional;

ao Prof. Dr. Javier Telis Romero pelos seus ensinamentos e motivação na busca de novos desafios;

ao Prof. Dr. Sebastião Roberto Taboga, do laboratório de microscopia e microanálise, centro de microscopia Prof. Dr. Celso Abbade Mourão – IBILCE/UNESP, pela colaboração e orientação na execução das diversas análises de microscopia;

aos Profs. Drs. Francisco Lopes Filho e Célia Maria Landi Franco, pela participação e sugestões no Exame de Qualificação;

ao Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP – Campus de Pirassununga, pela colaboração nas análises de DSC realizadas em seu laboratório;

à Comissão Examinadora, pelas sugestões de correção pertinentes à dissertação;

aos colegas da graduação Érika Coelho D`Anton Reipert e Adriano Cirino Salles, pela colaboração no decorrer do projeto;

aos Técnicos e Secretaria do DETA/IBILCE, pela convivência durante esses anos;

à Açúcar Guarani, em nome do Diretor Engº Antonio Alberto Stuchi, pelo apoio irrestrito na conclusão deste projeto;

ao meu amigo Engº Bruno Marcos Moreira de Araújo, pelo incentivo de iniciar o curso de pós-graduação.

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

Albert Einstein

1. INTRODUÇÃO

Observa-se atualmente uma tendência de redução dos níveis permitidos de muitos aditivos em alimentos e, quando possível, de substituição de componentes sintéticos por alternativas de origem natural. Entretanto, muitos dos ingredientes naturais são menos potentes ou têm limitações de aplicabilidade. Uma estratégia para aumentar a efetividade e a gama de aplicações de muitos tipos de ingredientes funcionais naturais é a utilização de sistemas encapsulados e a utilização da sacarose como agente encapsulante é possível pelo processo de co-cristalização.

O Brasil é um grande produtor de açúcar e as refinarias vêm procurando cada vez mais diversificar sua linha de produção, buscando oferecer produtos de maior valor agregado e que atendam necessidades mais específicas de grandes clientes, como a indústria de refrigerantes, de doces e confeitos, de panificação, sorveterias, entre outros. A indústria de sucos de frutas também é importante para a economia brasileira, entretanto ainda não existe uma tecnologia amplamente utilizada para a desidratação desses produtos, exceto a liofilização, que apresenta um custo elevado.

Os sucos de frutas são fontes significativas de vitamina C, porém o ácido ascórbico pode ser facilmente oxidado e degradado durante o armazenamento. A encapsulação de tais produtos utilizando sacarose, a qual já é geralmente utilizada na preparação dos sucos, pode

ser uma alternativa à melhor conservação de suas qualidades sensoriais e nutricionais. Some-se a isso a vantagem de se obter um produto seco, com boas propriedades de solubilização, dispersão e fluidez.

Os primeiros trabalhos sobre a co-cristalização como método de encapsulação de ingredientes surgiram no início dos anos noventa e a maior parte das informações está disponível apenas na forma de patentes registradas nos EUA. No Brasil, esse processo seria de implementação relativamente fácil, uma vez que as refinarias dominam a tecnologia de produção do açúcar refinado micro-cristalino, cujo processamento é a base para a co-cristalização.

O objetivo deste trabalho foi estudar a co-cristalização de sucos concentrados de limão e de maracujá com sacarose, determinando o efeito da proporção suco/sacarose e do pH inicial do suco sobre as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos. As propriedades analisadas foram a umidade, densidade aparente, solubilidade e ângulo de repouso. Para avaliar a estabilidade dos produtos após o processamento, foram determinadas as cinéticas de absorção de umidade e degradação de vitamina C. Finalmente, com o objetivo de obter informações sobre a microestrutura do material processado, foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura e microscopia ótica com luz polarizada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Encapsulação de Ingredientes Alimentícios

A microencapsulação é definida como a tecnologia de recobrir partículas sólidas ou pequenas gotas de material líquido ou gasoso, formando cápsulas em miniatura, as quais podem liberar seu conteúdo em taxas controladas sob condições específicas. Tais microcápsulas podem apresentar tamanho na faixa de frações de micron até vários milímetros, possuindo diferentes formas, dependendo dos materiais e métodos utilizados em sua preparação. O material externo é denominado agente encapsulante, enquanto o ingrediente interno é o material ativo. A indústria de alimentos utiliza a microencapsulação por várias razões, sendo as principais citadas a seguir (Shahidi e Han, 1993; Nori, 1996).

1. Transformar líquidos em sólidos para uso em sistemas secos.
2. Reduzir a reatividade do material ativo em relação ao ambiente externo (luz, oxigênio e umidade).
3. Diminuir as taxas de evaporação de compostos voláteis ou de transferência de massa do material ativo para o ambiente externo.
4. Controlar a liberação do material ativo, retardando-a até o estímulo apropriado.

5. Mascarar o sabor e o odor do material ativo.

6. Melhorar as condições de manuseio do material ativo através da redução da higroscopicidade, da prevenção da formação de aglomerados, da manutenção da integridade de sua estrutura e da dispersão uniforme do material ativo em uma mistura - principalmente quando utilizado em pequenas quantidades - atribuindo-lhe dimensões e superfície externa similares às dos demais componentes.

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas ou aplicadas para a produção de microcápsulas, podendo ser classificadas como métodos físicos, químicos ou físico-químicos, de acordo com o Quadro 2.1 (Constant e Stringheta, 2002; Shahidi e Han, 1993). O tipo de processo utilizado depende grandemente das propriedades do agente encapsulante, bem como das limitações do material ativo (King, 1995).

Quadro 2.1 - Métodos de preparação de microcápsulas.

Métodos Físicos	Métodos Químicos	Métodos Físico-Químicos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Spray drying</i> ▪ <i>Spray chilling</i> ▪ <i>Spray cooling</i> ▪ <i>Cobertura por spray em leite fluidizado</i> ▪ <i>Extrusão</i> ▪ <i>Extrusão centrífuga em múltiplos orifícios</i> ▪ <i>Co-cristalização</i> ▪ <i>Liofilização</i> 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Inclusão molecular</i> ▪ <i>Polimerização interfacial</i> 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Coacervação (separação em fase aquosa)</i> ▪ <i>Envolvimento por lipossomas</i> ▪ <i>Separação em fase orgânica</i>

Fonte: Constant e Stringheta,2002; Shahidi e Han, 1993.

A composição do agente encapsulante, o qual é basicamente um material com capacidade para formar filmes, é o principal determinante das propriedades funcionais das microcápsulas. Alguns tipos de materiais utilizados como encapsulantes são apresentados no Quadro 2.2. A capacidade dos carboidratos de absorver voláteis do ambiente ou de retê-los fortemente durante o processo de secagem tem importantes aplicações na encapsulação de aromas, tornando-os os materiais de maior emprego como agentes encapsulantes (Shahidi e Han, 1993).

Quadro 2.2 - Agentes encapsulantes para ingredientes alimentícios.

Carboidratos	<i>Amido, Maltodextrinas, Xarope de milho, Dextrana, Sacarose, Ciclodextrinas</i>
Celuloses	<i>Carboxi metilcelulose, Metilcelulose, Etilcelulose, Nitrocelulose, Acetilcelulose, Acetato-ftalato de celulose, Acetato-butilato-ftalato de celulose</i>
Gomas	<i>Goma acácia, Ágar, Alginato de sódio, Carragena</i>
Lipídeos	<i>Ceras, Parafina, Cera de abelha, Ácido triesteárico, Diglicerídeos, Monoglicerídeos, Óleos, Gorduras, Óleos hidrogenados</i>
Proteínas	<i>Glúten, Caseína, Gelatina, Albumina, Hemoglobina, Peptídeos</i>

Fonte : Shahidi e Han,1993.

2.2. Co-cristalização com Sacarose como Processo de Encapsulação de Alimentos

A co-cristalização com sacarose é um método que permite incorporar vários tipos de ingredientes alimentícios, simples ou combinados, no aglomerado cristalino de sacarose, mantendo suas características nutricionais e aplicações. O processo envolve uma

cristalização espontânea, a qual produz agregados de tamanho micro ou massa *fondant* de cristais de 3 a 30 μm , incorporando todos os materiais, que não a sacarose, dentro ou entre os cristais de sacarose (Shahidi e Han, 1993).

Neste processo, a estrutura cristalina da sacarose é modificada, passando de um cristal perfeito para um aglomerado de micro-cristais. Tais aglomerados apresentam uma configuração porosa, com inúmeros espaços vazios e interstícios, permitindo a adição de um segundo ingrediente, o qual fica recoberto pela sacarose (Awad e Chen, 1993; Beristain et al., 1994). Esse produto granular apresenta baixa higroscopicidade e boas propriedades de fluidez e dispersão. Além disso, quando compostos sensíveis são aprisionados no interior dos aglomerados, os mesmos ficam protegidos contra a oxidação (Bhandari et al., 1998).

Durante a co-cristalização, a solução de sacarose é concentrada até o estado de supersaturação e mantida em temperatura elevada para evitar a cristalização. Uma quantidade pré-determinada de material ativo é então adicionada à solução concentrada de sacarose sob vigorosa agitação mecânica, promovendo assim a nucleação da mistura sacarose/material ativo. O aquecimento é interrompido e a mistura atinge a temperatura na qual se inicia a cristalização, sendo liberada uma quantidade substancial de calor devido à transição de fase. A agitação é continuada para promover a cristalização até a formação do produto

aglomerado. O produto co-cristalizado passa por uma etapa de secagem (se necessário) e posteriormente peneirado para uniformizar a granulometria. Os materiais ativos encapsulados ficam incorporados nos interstícios entre os cristais. Devido à porosidade dos aglomerados, soluções aquosas penetram fácil e rapidamente nos espaços vazios e liberam o material ativo por dispersão ou dissolução (Bhandari et al., 1998; King, 1995).

Em soluções de elevada saturação, a liberação do calor de cristalização, resultante de uma rápida taxa de nucleação e cristalização, pode ser usado para acelerar a desidratação da partícula por evaporação. Utilizando o processo de co-cristalização, materiais ativos na forma líquida podem ser convertidos para a forma de pó seco sem a necessidade de secagem adicional (Shahidi e Han, 1993).

De acordo com Beristain et al. (1994, 1996), a co-cristalização só pode ser conduzida satisfatoriamente na região onde o grau de supersaturação é superior a 1,25 (zona lábil). Nessa região, a taxa de formação de cristais é tão alta que os núcleos formam-se espontaneamente e sem nenhum controle. A nucleação espontânea ocorre quando o tempo insuficiente para orientação das moléculas até o retículo cristalino resulta na formação de um sólido aglomerado.

Chen et al. (1988) citam diversos produtos que podem ser encapsulados por co-cristalização com sacarose, tais como: sucos de frutas, óleos essenciais, chocolate, manteiga de amendoim e outros.

Chen (1994) testou experimentalmente ingredientes co-cristalizados utilizando a sacarose como agente encapsulante com o objetivo de melhorar a funcionalidade do produto, como dispersão, solubilidade, emulsificação e estabilidade. A capacidade de dispersão foi avaliada empregando goma xantana como material encapsulado. A goma xantana co-cristalizada dispersou-se instantaneamente em solução aquosa, sem a formação de grumos, e foi rapidamente hidratada, enquanto que a mistura física de sacarose com goma xantana sofreu hidratação de 50% a 75% somente após 30 minutos. A solubilidade foi estudada a partir de ácido fumárico co-cristalizado com sacarose (20% ácido e 80% sacarose). A amostra dissolveu-se quase completamente em vinte segundos em água fria a 20 °C. Por outro lado, tratando-se da mistura física de ácido e sacarose em água, só 56,4% foram dissolvidos após sessenta segundos. O aumento da capacidade de emulsificação foi avaliado com lecitina co-cristalizada (10% lecitina e 90% sacarose). A tensão superficial da emulsão óleo/água (50/50) foi reduzida em 38%, comparada com a mistura seca de sacarose e lecitina. Os micro-poros da estrutura aglomerada permitiram a dispersão em água/óleo ou a emulsão óleo/água. A propriedade de estabilidade do produto co-cristalizado foi investigada a partir de testes de oxidação. A determinação do índice de peróxido foi conduzida com a utilização de pasta de amendoim co-cristalizada e com a mistura seca de sacarose com a mesma pasta, apresentando 40% de amendoim. Os dois produtos foram estocados a

38°C e com residual de peróxido de 1,21 (meq peróxido/kg) pelo período de oito semanas. Os índices de peróxido da mistura seca foram superiores aos do produto co-cristalizado. Após oito dias de estocagem o residual de peróxido na mistura seca foi de 29,01 meq/kg e do produto co-cristalizado de 3,33 meq/kg. Quanto menor o residual de peróxido, menor será o grau de oxidação ou ranço da pasta de amendoim.

Beristain et al. (1994) empregaram a co-cristalização para encapsular extrato de flores de jamaica (*Hibiscus sabdarifa* L.). Resultados preliminares mostraram que a co-cristalização com extrato de Jamaica somente poderia ser efetuado suprimindo interferências de gomas provenientes da planta, as quais agiam como inibidores da cristalização. A porcentagem de extrato adicionado apresentou efeito significativo sobre a umidade presente nos cristais. A forma granular do co-cristalizado resultou em um produto de boa dispersibilidade, solubilidade, homogeneidade e fluidez, além da retenção de todo o aroma, sabor e cor característicos do extrato de jamaica. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 10% de extrato concentrado e pH 4,1, apresentando 33.4 g/kg de umidade, 502,5 kg/m³ de densidade e um tempo de solubilização de 28,3 segundos. Os mesmos autores observaram que existe um importante efeito do pH e da porcentagem de extrato adicionado sobre as propriedades físicas do produto resultante.

Beristain et al. (1996) encapsularam óleo de casca de laranja por co-cristalização com sacarose e conduziram testes de

armazenagem com o produto resultante. Apesar de boa fluidez, o produto exigiu a adição de um antioxidante, provavelmente devido à presença de grande quantidade de óleo superficial resultante da tentativa de incorporar grandes proporções de material ativo em relação ao agente encapsulante.

A empresa Domino Sugar Co. (1995) pesquisou várias tecnologias para o desenvolvimento de açúcares com inibidores de doçura. Pelo processo de co-cristalização, o inibidor de doçura patentado como Lactisole® foi incorporado entre os micro-cristais de sacarose. O novo produto atua como agente de corpo e aumento de viscosidade, permitindo substituir gorduras em coberturas de sorvetes e sobremesas geladas e apresentando uma textura suave e cremosa. O nível de concentração de Lactisole® no açúcar é de 1250 ppm, podendo ser usado na preparação de geléias, gelatinas, recheios de tortas de frutas, bebidas esportivas e energéticas.

Rosalen et al. (1996) estudaram os efeitos de combinações de cobre, ferro e flúor incorporados na sacarose por co-cristalização sobre o desenvolvimento de cáries em ratos e obtiveram resultados positivos na redução do potencial cariogênico do açúcar.

A co-cristalização de extrato concentrado de pepinos, com adição de suco de limão para mudança de pH, foi estudada por Vasquez e Beristain (1998), os quais concluíram que o pH não teve efeito significativo sobre a higroscopicidade do produto obtido.

Bhandari et al. (1998) estudaram o processo de co-cristalização de mel com sacarose em três diferentes concentrações: 90/10, 85/15, 80/20 (razão sacarose/mel) e obtiveram bons resultados quando a proporção de sacarose/mel foi superior a 85/15, sendo o produto resultante comparável ao mel original em sabor e aroma.

Bhandari e Hartel (2002) estudaram a influência da glicose e frutose na cristalização da sacarose, uma vez que estas substâncias interferem diretamente nesse processo. Muitos ingredientes como o mel e sucos de fruta contêm glicose, frutose ou ambos e a qualidade do produto e os parâmetros de processo são governados pelo comportamento da cristalização da sacarose. Os níveis de adição de glicose, frutose e a mistura de ambas na solução de sacarose foram de 0, 5, 10, 15, e 20% (base seca). A proporção de mistura de glicose e frutose foi de 31:38 (glicose:frutose), quantidade aproximada à presente no mel. A cristalização da sacarose pura ocorreu muito rapidamente (2 minutos), com evaporação da umidade durante a cristalização. Nas amostras que continham glicose e frutose foi necessário estender o resfriamento para iniciar a co-cristalização, devido ao efeito de inibição desses açúcares.

2.2.1. Sacarose

O produto conhecido comercialmente como açúcar é a sacarose, um dissacarídeo constituído por uma molécula de glicose e uma de frutose unidas por uma ligação glicosídica. A sacarose tem

fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_{11}$ e massa molar de 342,3 g/mol. Cristaliza no sistema monoclinico e tem densidade de 1,588 g/l. Funde a 188 °C e quando o aquecimento é mantido, observa-se lentamente o aparecimento da cor amarela, marron, até atingir coloração bastante escura. A decomposição da sacarose inicia-se primeiramente pelo rompimento da ligação glicosídica com a formação de uma mistura de pigmentos chamados caramelos (Chen, 1999). É um açúcar não redutor, obtido principalmente a partir da cana-de-açúcar ou da beterraba açucareira. Dentre os compostos orgânicos naturais, é o que se produz em maior quantidade na forma pura, sendo disponível comercialmente em vários tamanhos de cristais, desde o extremamente fino até o mais grosso. (BeMiller e Whistler, 1993; Garcia et al., 1992).

A sacarose é o produto principal existente no caldo extraído da cana-de-açúcar e sua recuperação, obtida pelo processo de cristalização, é o objetivo principal das fábricas de açúcar. É um dos alimentos mais baratos por unidade de calorias fornecidas ao corpo humano; daí a importância dessa indústria.

A sacarose é um dos ingredientes mais comumente utilizados pela indústria de alimentos, sendo encontrada na maioria dos produtos presentes nas prateleiras dos supermercados. Sua funcionalidade em formulações alimentícias é tradicionalmente associada à doçura, textura, cor e vida-de-prateleira (Awad e Chen, 1993). A sacarose também tem se mostrado interessante como um carreador para

ingredientes alimentícios devido às seguintes propriedades (Shahidi e Han, 1993):

1. Rápida dissolução em água, produzindo uma solução clara, livre de turbidez.
2. Estabilidade térmica e baixa higroscopicidade.
3. Vida-de-prateleira indefinida em condições ambientes.
4. Baixo custo.

A sacarose é solúvel na água e pouco solúvel em etanol (0,9% a 20°C). A solubilidade em água e a velocidade de dissolução variam diretamente com a temperatura, taxa de agitação, grau de saturação e inversamente com o tamanho do cristal.

2.2.2. Fundamentos da Cristalização

De acordo com Flink (1983), o estado cristalino envolve uma matriz tridimensional ordenada de moléculas, na qual existe periodicidade e simetria. Todas as moléculas são equivalentes com respeito à sua energia de ligação, o que faz com que a mudança do estado cristalino ocorra em uma temperatura fixa. No estado não-cristalino (amorfo ou vítreo) também ocorre a formação de uma rede tridimensional que, no entanto, não se apresenta periódica ou simétrica. Dessa forma, nem todas as moléculas encontram-se igualmente ligadas à rede e a mudança de estado ocorre em uma faixa de temperatura. O estado cristalino corresponde à forma estável do material, isto é, aquele que se

desenvolve em condições de equilíbrio. Os materiais não cristalinos são instáveis, sendo formados em condições de não-equilíbrio. Dada a oportunidade, ocorrerá a transição para a forma cristalina, estável.

A cristalização a partir de soluções envolve três etapas fundamentais e sucessivas entre si, se referenciadas a uma única partícula formada, porém simultâneas, se considerado todo o sistema formado por tal evolução. Tais etapas são: (1) o estabelecimento da força motriz, (2) a formação do núcleo ou nucleação (centro) do cristal, e (3) o crescimento do cristal.

Desde que haja tempo e energia disponíveis, as condições de equilíbrio atingidas pelo sistema serão determinadas pelos princípios termodinâmicos relacionados à estrutura da solução e aos mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais. Por outro lado, as taxas de transferência de calor e massa associadas ao processo determinarão a velocidade de formação e crescimento dos cristais.

Solubilidade e Supersaturação

A concentração de solubilidade ou de saturação de um soluto em um solvente é definida como a concentração correspondente ao ponto em que o potencial químico do soluto na solução é idêntico ao potencial químico de um cristal puro de tamanho infinito. Essa concentração indica a máxima quantidade de soluto que pode permanecer em solução a uma determinada temperatura. A solubilidade

varia com o tipo de soluto, tipo de solvente e temperatura. De modo geral, a maior parte das substâncias exibe um aumento de solubilidade com a elevação da temperatura, como no caso dos açúcares (Hartel, 1992).

A primeira etapa do processo de cristalização é a geração de um potencial suficiente para que a mesma ocorra, o que está associado à estrutura da solução e ao desenvolvimento da supersaturação. Quando uma solução contém a quantidade total de sólido que é capaz de dissolver, diz-se que está “saturada”. A saturação é um estado de equilíbrio termodinâmico estável entre as fases sólido e líquido.

Mesmo em concentrações superiores à de saturação, os cristais podem não aparecer imediatamente. O sólido pode continuar dissolvido, em uma situação de equilíbrio metaestável, e diz-se que a solução é “supersaturada”. Na realidade, na zona metaestável as taxas de nucleação são muito pequenas e o aparecimento de cristais pode levar anos. Os cristais só se formam de modo espontâneo acima de um determinado coeficiente de supersaturação, onde se inicia a zona lábil.

A supersaturação pode ser criada, em uma solução, de três formas distintas, como indicado de forma esquemática na Figura 2.1. Uma delas é o resfriamento de uma solução não-saturada até um ponto onde a concentração da solução exceda a concentração de solubilidade naquela temperatura (linha AB na Figura 2.1). Outra possibilidade é a evaporação de parte do solvente, o que resulta no aumento da concentração do soluto (linha AC na Figura 2.1). A outra alternativa é a

adição de um segundo solvente, no qual o soluto é insolúvel. A mistura resultante tem uma outra curva de solubilidade (representada pela linha pontilhada na Figura 2.1) e a concentração final, mesmo sendo inferior à original devido ao efeito de diluição, será superior à concentração de saturação na mistura de solventes (linha AD na Figura 2.1). Esse efeito é também conhecido por “salting-out” (Hartel, 1992).

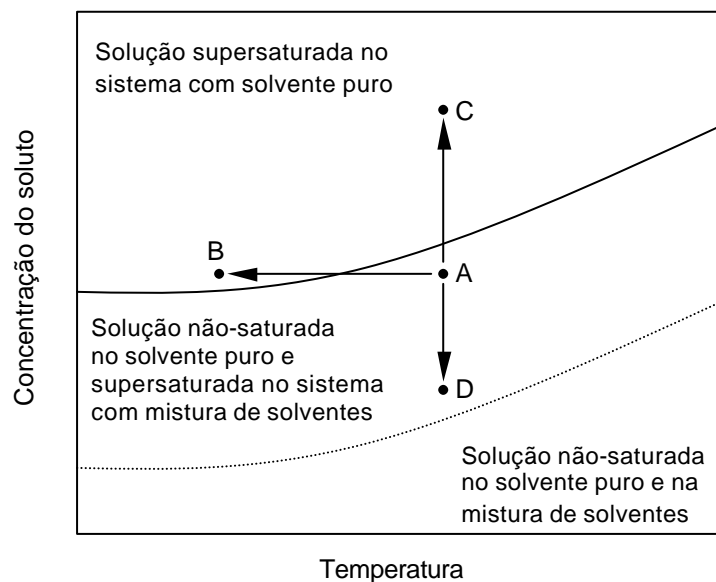


FIGURA 2.1 - Desenvolvimento da supersaturação em solução por resfriamento (linha AB), por evaporação (linha AC) e pela adição de um segundo solvente (linha AD).

Fonte : Hartel,1992

O grau ou coeficiente de supersaturação, S , é dado pela equação (2.1), onde C' e C'^* são, respectivamente, a concentração do soluto no sistema e a concentração de saturação na mesma temperatura,

em g/g de solvente. Os termos C e C* têm, respectivamente o mesmo significado, porém em g/100 g de solução (Tavare, 1994; Pereira, 1997).

$$S = \frac{C'}{C'^*} = \frac{C(100 - C^*)}{C^*(100 - C)} \quad (2.1)$$

A Tabela 2.1 apresenta dados de solubilidade da sacarose em função da temperatura apresentados por Bubnik et al. (1995). A partir dos dados da Tabela 2.1, foram ajustadas correlações empíricas que permitem estimar a solubilidade da sacarose para qualquer temperatura. Para a faixa de temperatura de -10°C até 100°C , Vavrinecz (1962) apud Bubnik et al. (1995) propõe a seguinte equação:

$$C^* = 64,45 + 8,22 \times 10^{-2} T + 1,62 \times 10^{-3} T^2 - 1,56 \times 10^{-6} T^3 - 4,63 \times 10^{-8} T^4 \quad (2.2)$$

Para a faixa de temperatura de 100°C até 145°C , a correlação proposta por Smelik et al. (1970) apud Bubnik et al., (1995) é dada pela equação (2.3).

$$C^* = 71,06 + 5,36 \times 10^{-2} T + 6,55 \times 10^{-4} T^2 \quad (2.3)$$

Os dados da Tabela 2.1 foram graficados em função da temperatura e são apresentados na Figura 2.2. A Figura 2.3 apresenta

curvas de concentração de sacarose em soluções de diversos graus de supersaturação.

Tabela 2.1 - Solubilidade da sacarose segundo Vavrinecz (1970) apud Bubnik et al. (1995).

Temperatura (°C)	Concentração de Saturação	
	C* (g/g de água)	C* (g/100g de solução)
-10	1,7578	63,74
-5	1,7837	64,08
0	1,8127	64,45
5	1,8489	64,9
10	1,8926	65,43
15	1,9443	66,04
20	2,0047	66,72
25	2,0741	67,47
30	2,1535	68,29
35	2,2435	69,17
40	2,345	70,10
45	2,4589	71,09
50	2,5863	72,12
55	2,7282	73,18
60	2,8857	74,26
65	3,0598	75,37
70	3,2515	76,48
75	3,4616	77,59
80	3,6901	78,68
85	3,9368	79,74
90	4,2003	80,77
95	4,4775	81,74
100	4,7637	82,65
105	5,218	83,9
110	5,618	84,9
115	6,09	85,9
120	6,653	86,9
125	7,36	88
130	8,181	89,1
135	9,25	90,2
140	10,645	91,4
145	12,541	92,6

Fonte : Bubnik et al., 1995

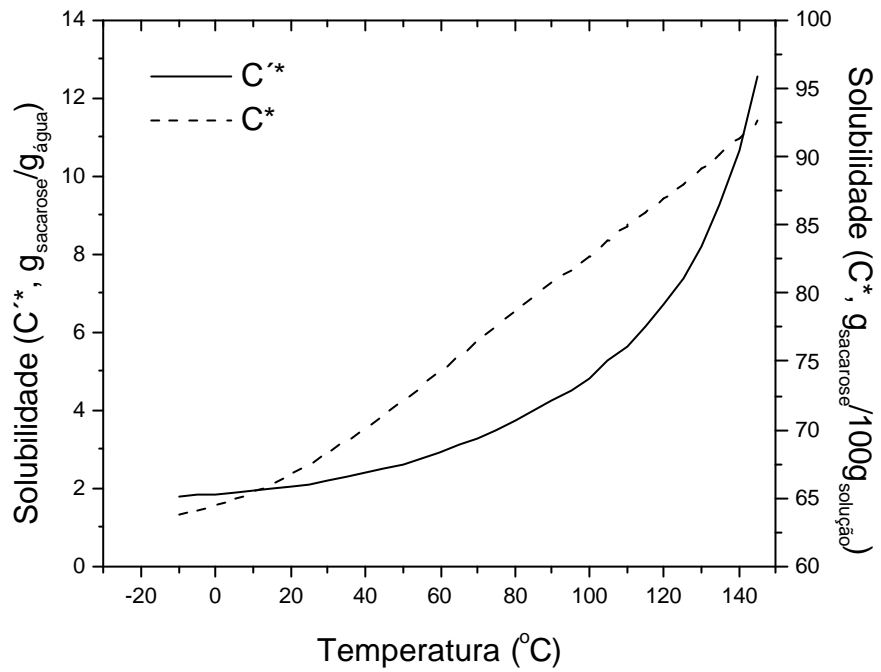


FIGURA 2.2 - Solubilidade da sacarose em água.

Fonte : Elaborada a partir dos dados da Tabela 2.1

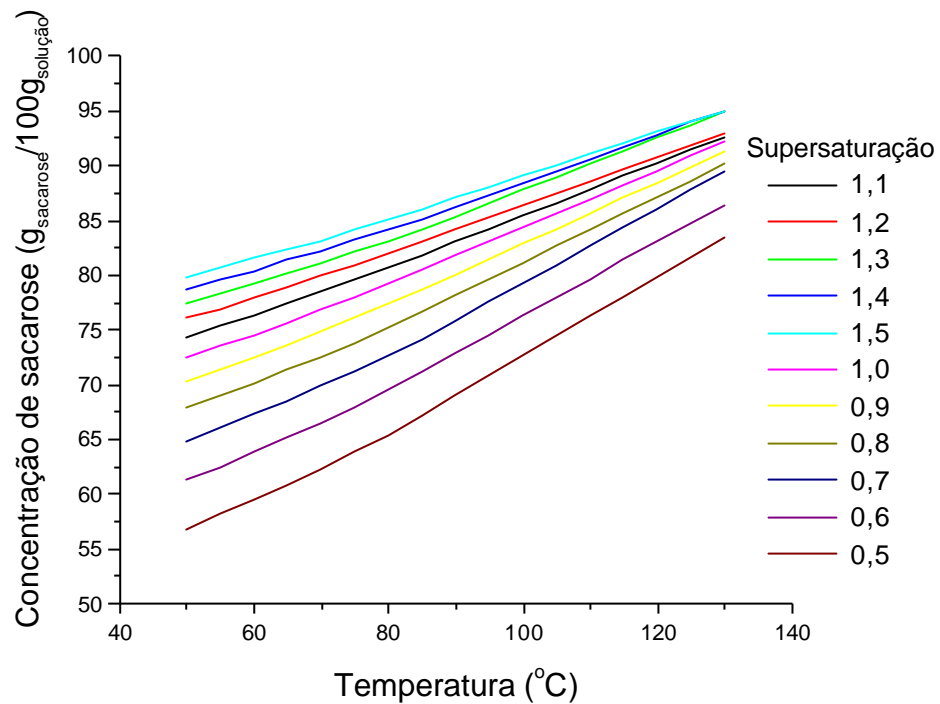


FIGURA 2.3 – Concentração de sacarose em soluções de diversos graus de supersaturação.

Fonte : Bubnik et al., 1995

Nucleação e Crescimento dos Cristais

Uma vez atingido um determinado grau de supersaturação, isto é, uma força motriz apropriada, ocorrerá a nucleação, onde os cristais são gerados pela união das moléculas de modo a formar a rede cristalina. A nucleação é um processo que decide o tamanho dos cristais do produto e, portanto, tem importante influência nas

suas propriedades físicas. Quanto maior o grau de supersaturação, menor será o tamanho médio dos cristais.

Os mecanismos de nucleação podem ser classificados em *nucleação primária* homogênea ou heterogênea, ou *nucleação secundária*, originada por cristais, por camada intermediária ou por contato. A nucleação primária é caracterizada pelo surgimento dos cristais na ausência de cristais anteriores; se a solução é pura, trata-se de nucleação homogênea, enquanto na presença de sólidos estranhos trata-se de nucleação heterogênea. Se a nucleação se dá em uma suspensão cristalina (após a introdução de sementes, por exemplo) como é usual em cristalizadores, é denominada secundária.

A nucleação homogênea ocorre apenas em elevadas supersaturações e em soluções muito puras. Nesse processo, minúsculos grupos de moléculas (*clusters*) crescem até atingir um tamanho crítico, onde as forças atrativas prevalecem sobre a ação de partículas presentes na solução circundante. A partir deste tamanho, o núcleo permanece estável e continua a crescer (Nyvlt et al., 2001).

No processo de nucleação heterogênea a orientação molecular é aumentada com a presença de uma superfície de natureza distinta, como partículas em pó muito finas ou micro-estruturas chamadas “sementes” que facilitam a formação de heteronúcleos. A capacidade de tais partículas para nuclear um cristal depende da ligação entre a estrutura no local da nucleação e a rede cristalina, sendo relacionada com

a tensão interfacial relativa entre as três fases (cristal, solução e superfície do sólido).

O processo de nucleação secundária também ocorre em cristalizadores onde há violenta agitação da solução. Nesse caso, o contato entre partículas de cristais ou entre cristais e partes do equipamento resulta em um processo de micro-atrito, quando partículas microscópicas de cristais são distribuídas na solução, tornando-se núcleos estáveis. Os efeitos da nucleação secundária não têm um modelo termodinamicamente adequado, devido a vários mecanismos e incertezas associadas (Hartel, 1992).

O crescimento dos cristais caracteriza-se pelo aumento de tamanho dos mesmos, podendo ocorrer por adição molecular ou agregação com outro núcleo.

Como já foi dito, os fenômenos de nucleação e crescimento de cristais têm sua origem relacionada com o grau de supersaturação de um sistema, onde a elevada concentração do soluto na solução ou grau de supersaturação é o potencial ou força motriz destes fenômenos. O Quadro 2.3 mostra as diversas regiões de solubilidade e as possíveis ocorrências em cada uma delas. As regiões metaestável, intermediária e lábil encontram-se acima da curva de saturação, isto é em graus de supersaturação maiores que 1,0 (Pereira, 1997).

Quadro 2.3 - Condições possíveis em um sistema soluto-solvente

Região	Ocorrência de nucleação*	Ocorrência de crescimento
Estável (ou de insaturação)	Não	Não
Metaestável	Improvável	Sim
Intermediária	Provável em presença de cristais já existentes	Sim
Lábil (ou instável)	Provável em presença ou ausência de cristais já existentes	Sim

* Na ausência de heteronúcleos.

Fonte : Mullin, 1972; Pereira, 1997

2.2.3. Sucos de Limão e Maracujá

Os sucos de limão e maracujá possuem características de alta acidez e sabor acentuado, o que faz com que sejam utilizados de forma diluída e associados a adoçantes como a sacarose. São muito apreciados e têm diversas aplicações na indústria alimentícia.

A principal forma de comercialização de sucos naturais de frutas é o produto concentrado congelado. Swisher e Swisher (1980) citam misturas de suco de limão com dextrose, gomas e outros materiais desidratadas por spray drying. Entretanto, tais produtos não conseguiram competir em sabor e aroma com o produto congelado. Adhikari et al. (2003) afirmam que alimentos naturais, ricos em açúcares e ácidos como os sucos de frutas são materiais aderentes, difíceis de desidratar por spray drying. As características de aderência são atribuídas aos açúcares de baixo peso molecular, como frutose, glucose, sacarose, e aos ácidos orgânicos, como cítrico, málico e tartárico. A co-cristalização de sucos de

frutas concentrados com sacarose pode ser uma alternativa para a obtenção de sucos naturais desidratados, os quais serviriam de ingredientes para diversos segmentos da indústria de alimentos.

Devido à alta acidez do suco de limão, menores quantidades são utilizadas a cada vez. Além disso, o mesmo apresenta um número bem maior de aplicações que a maior parte dos outros sucos de frutas.

O valor nutricional do suco de limão é associado a seu alto teor de vitamina C, com um teor médio de 46 mg/100g de suco *in natura* (US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 2003). É também uma fonte importante de flavonóides e alguns estudos têm sugerido que tanto o ácido ascórbico como os flavonóides podem prevenir doenças cardíacas e certos tipos de câncer devido ao seu potencial antioxidante (Marin et al., 2002).

O ácido cítrico é o principal ácido orgânico presente no suco de limão, seguido do ácido málico presente em quantidade muito menor.

O suco de maracujá, devido a seus intensos sabor e aroma e alta acidez, tem sido descrito como um concentrado natural. Quando adoçado e diluído, fornece uma bebida de alta qualidade e muito apreciada. Para a aceitação mais geral do produto, a proporção de açúcar/suco deve ser maior que 45/100 e a taxa de diluição deve ser de 3 partes de água para 1 parte de suco (Okoth et al., 2000). O suco de

maracujá é uma boa fonte de vitamina C, com um teor médio de 18,2 mg/100g de suco *in natura* (US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 2003) e carotenóides (vitamina A), podendo ser usado na preparação de geléias, recheios de tortas ou coberturas de bolos (Knight Jr. e Sauls, 2001).

O principal ácido presente no suco de maracujá é o ácido cítrico (93 - 96% da acidez total), seguido do ácido málico (Luh, 1980).

3. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi estudar as condições de co-cristalização de sucos de limão e maracujá com sacarose, bem como caracterizar fisicamente os produtos resultantes. De forma mais específica, foram investigados:

- 1) A influência da proporção de suco/sacarose e do pH do suco sobre as propriedades físicas dos produtos obtidos. As propriedades físicas consideradas foram umidade, densidade aparente, tempo de solubilização, ângulo de repouso e higroscopicidade.
- 2) As taxas de degradação da vitamina C presente no suco concentrado após a co-cristalização, verificando a influência da proporção de suco/sacarose e do pH do suco.
- 3) A estrutura do material através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), buscando determinar o grau de cristalinidade, a ocorrência ou não de transição vítrea e/ou cristalização em função da proporção de suco/sacarose e do pH do suco.
- 4) As diferenças de estrutura física dos grãos co-cristalizados com suco de maracujá e limão, empregando microscopia com luz polarizada, em função da proporção de suco/sacarose e do pH do suco.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria-prima

A sacarose utilizada foi do tipo comercial (açúcar refinado microcristalino) com 99,7 % de pureza e os xaropes foram preparados em água destilada.

Os sucos empregados foram do tipo concentrado congelado comercial com as características listadas na Tabela 4.1. Em todos os experimentos realizados foi necessário corrigir o pH dos sucos devido à cristalização da sacarose ser dificultada em pH muito ácido. Esse efeito também é observado na prática de fabricação de açúcar.

O ajuste do pH dos sucos antes da adição ao xarope foi feito em pH-metro (marca Digimed, modelo DM 20), utilizando solução de hidróxido de cálcio (4N).

Tabela 4.1 – Propriedades dos sucos concentrados congelados.

	Suco de Maracujá	Suco de Limão
Sólidos solúveis (°Brix)	64,5	64,6
pH	2,96	2,48
Açúcares redutores (%)	61,67	50,16

4.2. Co-cristalização

Os experimentos foram realizados em bateladas com quantidade inicial de xarope em torno de 400g. O xarope de sacarose, com concentração inicial de aproximadamente 70°Brix, era aquecido em

chapa aquecedora (marca Fisatom, modelo 752 A, com agitação, faixa de temperatura de 0 à 350°C e potência 650 W), em um recipiente de alumínio aberto com capacidade para dois litros, até que a temperatura atingisse 128°C. Esse nível de temperatura indicava que o grau de supersaturação necessária à cristalização espontânea havia sido alcançado, tornando a calda com uma coloração branca e aspecto muito viscoso. Nesse momento, a amostra era retirada do aquecimento e dava-se início à agitação usando um agitador mecânico portátil, adaptado a partir de uma retificadeira (marca Maquita, modelo 906, frequência 50 à 60 Hz, rotação 2500 rpm e potência 240 W), cujo disco de polimento foi substituído por um rotor de pás metálicas retas de 20 mm de comprimento e 8 mm de largura cada. De modo praticamente simultâneo, era feita a adição nas proporções adequadas do suco concentrado, cujo pH havia sido previamente ajustado. A partir daí, a agitação permanecia constante e em movimentos circulares até que se observasse a formação de um material sólido particulado.

O material resultante era, então, submetido a uma padronização, que consistia na secagem em estufa a 50°C (marca Marconi, modelo MA 037, com renovação e circulação de ar e controlador de temperatura) por 12 horas, seguida da moagem e peneiramento em malha 20 mesh.

Finalmente, o produto era armazenado em frascos de vidro hermeticamente fechados, guardados em geladeira até a realização das análises físico-químicas.

Ensaio preliminares foram conduzidos segundo um planejamento experimental do tipo fatorial 3^2 , sendo consideradas como variáveis independentes, o pH dos sucos concentrados e a porcentagem de suco adicionada ao xarope de sacarose. Os valores (níveis) adotados para o pH e a proporção de suco foram os indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Variáveis e níveis de acordo com o planejamento fatorial 3^2

Experimento	pH	% Suco adicionado (em relação à quantidade de xarope inicial)
1	3,5	10
2	3,5	15
3	3,5	20
4	4,5	10
5	4,5	15
6	4,5	20
7	5,5	10
8	5,5	15
9	5,5	20

Inicialmente, propunha-se realizar os experimentos indicados na Tabela 4.2 em triplicata. Porém, após completar a primeira série de ensaios, verificou-se um problema na metodologia adotada. Todas as análises estavam sendo conduzidas com o produto sem nenhuma etapa de secagem posterior à co-cristalização. Nesse caso, as umidades resultantes ficaram entre 4,0 e 6,6% (base úmida), o que

representa umidades muito elevadas quando comparados aos valores encontrados na prática para o açúcar refinado comercial, que é de 0,1 a 0,3% (Chen, 1999). Tais condições interferiam negativamente na avaliação das outras propriedades a serem estudadas.

Observou-se, então, a necessidade de padronização das amostras para as análises de densidade aparente, solubilidade e ângulo de repouso.

Na segunda fase de realização dos experimentos, além da mudança na metodologia, também foi alterado o planejamento experimental. Ao invés de triplicatas de todos os experimentos, optou-se por triplicar apenas o ponto central, de acordo com a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 3^2 , com triplicatas do ponto central

Experimento	pH	% Suco adicionado (em relação à quantidade de xarope inicial)
1	3,5	10
2	3,5	15
3	3,5	20
4	4,5	10
5	4,5	15
6	4,5	15
7	4,5	15
8	4,5	20
9	5,5	10
10	5,5	15
11	5,5	20

Após a análise dos resultados dos experimentos preliminares, os quais são apresentados e discutidos no item 5.1 deste trabalho, observou-se que a adição de maiores proporções de suco afetava negativamente o processo e que a elevação do pH até o valor de 4,5 era suficiente para possibilitar a co-cristalização. Decidiu-se, então pela realização de uma série de experimentos finais, adotando-se um número menor de ensaios segundo um planejamento fatorial 2^2 , com três replicatas para o ponto central (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Variáveis e níveis para o planejamento fatorial 2^2 . (Ensaio definitivos)

Experimento	pH	% Suco adicionado (em relação à quantidade de xarope inicial)
1	3,5	10
2	3,5	15
3	4,5	10
4	4,5	15
5	4,0	12,5
6	4,0	12,5
7	4,0	12,5

4.3. Umidade

A umidade das amostras foi determinada, em triplicata, pelo método gravimétrico, com secagem em estufa a vácuo (Marconi, mod. MA 030) a 60°C por 48 horas. As pesagens foram feitas em balança analítica (Chyo modelo JK 200).

4.4. Densidade Aparente

A densidade aparente foi avaliada, em triplicata, medindo-se o volume ocupado por aproximadamente 30 g de pó depositado em uma proveta graduada de 250 ml. Eram aplicadas leves batidas da proveta contra uma superfície plana, até que o volume ocupado pelo pó atingisse um valor constante, o qual era utilizado no cálculo da densidade (Beristain et al., 1996).

4.5. Ângulo de Repouso

Medidas do ângulo de repouso estático foram utilizadas como indicação da capacidade de escoamento ou fluidez do produto. O material era despejado lentamente de uma altura fixa através de um funil de vidro colocado em um suporte, sendo coletado em uma placa de Petri. A quantidade de amostra utilizada correspondia ao necessário para cobrir o fundo da placa, formando um cone. A partir do raio da placa de Petri e da altura do cone formado pelo pó, era possível a determinação do ângulo de repouso (Bhandari et al., 1998). A mesma quantidade de amostra, altura do funil e a placa de Petri foram utilizadas para todos os experimentos e as medidas foram feitas em triplicata.

4.6. Solubilidade

A solubilidade foi determinada, em triplicata, medindo-se o tempo necessário para a completa dissolução de 10 g do produto em 100

ml de água destilada a 25°C, contida em uma proveta graduada. A mistura era agitada manualmente com um bastão de vidro e o tempo, medido em um cronômetro, correspondia ao momento em que não mais eram observadas partículas sólidas (Beristain et al., 1996).

4.7. Higroscopicidade

A higroscopicidade do material foi avaliada pela determinação do ganho de umidade ao longo do tempo por amostras armazenadas por aproximadamente 60 dias em ambiente de umidade relativa e temperatura constantes.

Pequenas quantidades de amostra (em torno de 5g) foram armazenadas individualmente em pequenos potes plásticos impermeáveis, fechados hermeticamente. Cada um dos potes continha aproximadamente 20ml de uma solução saturada de cloreto de sódio, o que corresponde a uma umidade relativa de equilíbrio de 75% na atmosfera interior dos recipientes. Em cada pote foi colocado um pequeno tripé confeccionado em acrílico, sobre o qual era depositada a amostra contida em um recipiente raso de plástico descartável para evitar o contato da amostra com a solução salina.

Antes do uso, os potes de plástico e os tripés de acrílico foram desinfetados com água sanitária comercial. Para evitar o desenvolvimento de microrganismos durante o armazenamento, foi, então, colocada a solução saturada de cloreto de sódio, tomando-se o

cuidado de adicionar 2 gotas de formol em cada pote, evitando-se, dessa forma, a deterioração das amostras por estarem em condições de elevada umidade. Os recipientes contendo as amostras foram sobrepostos ao tripé e os potes, fechados, foram mantidos em uma estufa para BOD (Marconi modelo MA 830/A) com temperatura controlada (25°C), sendo realizadas pesagens periódicas em balança analítica (Chyo modelo JK 200).

4.8. Degradação de Vitamina C

A cinética de degradação de vitamina C foi acompanhada pela análise periódica de amostras do material armazenado em um recipiente colocado no interior de um dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (umidade relativa de 75%). O dessecador foi mantido no interior de uma câmara com temperatura controlada em 25°C durante 56 dias para o produto com maracujá e 47 dias para o produto com limão (Marconi, modelo MA 402).

Para a determinação do teor de vitamina C foi utilizado o método padrão da AOAC, modificado por Benassi & Antunes (1988). Amostras de 12,5g foram homogeneizadas com 25g de solução de extração (ácido oxálico 2%). Uma alíquota de 20g dessa nova solução foi, então, diluída com a mesma solução extratora para 50 ml e foi, posteriormente, titulada com 2,6-diclorofenolindofenol (DCFI) a 0,01%, sendo o ponto de viragem detectado visualmente por uma coloração levemente rosa.

4.9. Microscopia Ótica com Luz Polarizada

Amostras do material foram analisadas por microscopia de luz polarizada com o objetivo de identificar a estrutura do grão do material encapsulado nas diferentes proporções de suco/sacarose e diferentes pHs do suco.

As análises foram conduzidas com um pequeno número de grãos do material depositados sobre uma placa de vidro com orifícios côncavos, cujo volume era completado por etanol anidro (grau analítico). Apesar da solubilidade da sacarose em etanol ser de 0,9% a 20°C, o volume utilizado foi pequeno e não afetou as microscopias. Os orifícios contendo amostra eram cobertos por uma lamínula de vidro, tomando-se cuidado para não permitir a presença de bolhas de ar.

Foi utilizado etanol anidro devido à sacarose ser praticamente insolúvel no mesmo.

As amostras foram observadas utilizando um microscópio Olympus com sistema analisador de imagem IMAGE-PRO-PLUS, Media © Cybernetics através de uma lente com aumento de 10x sob luz polarizada e unidade de medição dos grãos em 50µm. A medida do tamanho dos grãos foi realizada pelo sistema analisador acoplado ao computador.

4.10. Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi empregada com o objetivo de determinar a estrutura do material em função das diferentes proporções de suco/sacarose e do pH inicial do suco.

Termogramas das amostras foram obtidos buscando-se verificar a existência da transição vítrea, fusão da fase cristalina e a magnitude da entalpia de fusão.

Os termogramas foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura TA2010, controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments), equipado com unidade de resfriamento criogênico por N₂ líquido. As amostras, contidas em cápsulas de alumínio (TA Instruments) hermeticamente fechadas foram analisadas no modo não-isotérmico, com taxa de aquecimento de 5°C/min, entre -50 e 200°C, em atmosfera inerte (100 ml/min de N₂). A referência foi uma cápsula vazia.

Os termogramas foram analisados utilizando o software Universal Analysis V1.7F (TA Instruments).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Experimentos Preliminares

Por se tratar do primeiro trabalho sobre co-cristalização desenvolvido no laboratório do DETA/IBILCE/UNESP, foi realizada uma série de experimentos iniciais, que se mostraram úteis para a padronização da metodologia e para delimitar a faixa de valores das variáveis envolvidas. Verificou-se, nesses ensaios iniciais, que alguns fatores que interferiam no processo ainda não são bem compreendidos, o que se percebeu pelo fato de que, várias vezes, os experimentos tiveram que ser repetidos para que se chegasse à obtenção de um material com umidade baixa o suficiente e características de pó. Algumas vezes chegava-se a uma mistura de aspecto pastoso, sendo difícil a sua caracterização. Bhandari et al. (1998) ao estudar a co-cristalização de mel de abelha com sacarose, inicialmente obteve um produto pastoso, provavelmente devido à elevada quantidade de umidade ou à presença da alta concentração de açúcares redutores.

De modo geral, os resultados dos experimentos preliminares correspondentes à Tabela 4.2, levaram à conclusão de que a adição de maiores proporções de suco resultou em produtos de maior umidade e maior tempo de solubilização. Em relação ao pH, pôde-se observar que, na faixa estudada (3,5 a 5,5), apresentava pouca influência sobre a maioria das propriedades avaliadas.

Ao mesmo tempo, observou-se que o tempo de co-cristalização, isto é, o tempo de agitação decorrido entre a adição do suco e a obtenção do material granulado, poderia ser um indicativo da adequação das condições do processo, já que está relacionado ao consumo energético do mesmo.

O tempo de cristalização foi medido para vários ensaios com suco de maracujá e os resultados são apresentados na Tabela 5.1. A análise de variância, realizada através do pacote estatístico Statistica v.5.0 (Statsoft Inc., 1995), é apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.1 - Tempo de co-cristalização com suco de maracujá em função do pH e da proporção de suco

pH	% Suco	Tempo de co-cristalização (s)
3,5	10	750
		840
	15	450
		1590
	20	600
		2850
4,5	10	900
		660
	15	2100
		1650
	20	1770
		1440
5,5	10	1200
		2370
	15	1800
		2100
	20	1050
		1650
20	1650	
	1950	
		2850

Tabela 5.2 - Análise de variância dos dados de tempo de co-cristalização com suco de maracujá em função do pH e da proporção de suco

Fator	SQ	GL	QM	F	p
% Suco (L+Q)	7293193.5	2	3646596.3	23.24118	0.000018
pH (L+Q)	37634.6	2	18817.8	0.11993	0.887775
Erro	2510438.9	16	156902.4		
SQ total	9810514.3	20			

SQ – Soma dos quadrados dos resíduos.

GL – Graus de liberdade.

QM – Quadrado médio.

A Figura 5.1 mostra um gráfico de superfície para o tempo de co-cristalização em função da proporção de suco e do pH. O tempo de co-cristalização aumentou significativamente ($p < 0,05$) com o aumento da proporção de suco adicionada, mas não foi influenciado pelo pH. Isso indica que o processo torna-se mais vantajoso à medida que se utilizam menores concentrações de suco, já que o custo de processamento é reduzido.

O resfriamento da solução de sacarose causado pela adição de suco e pela agitação favorece a passagem da mistura da zona metaestável (grau de supersaturação entre 1 e 1,25) para a zona lábil. Entretanto, a adição do suco (concentração de 65°Brix) também provoca a diluição da mistura, diminuindo o grau de supersaturação, sendo essa diminuição tanto maior quanto maior for a porcentagem de suco adicionada. Isso explica o aumento do tempo de co-cristalização observado em função do aumento da porcentagem de suco adicionada.

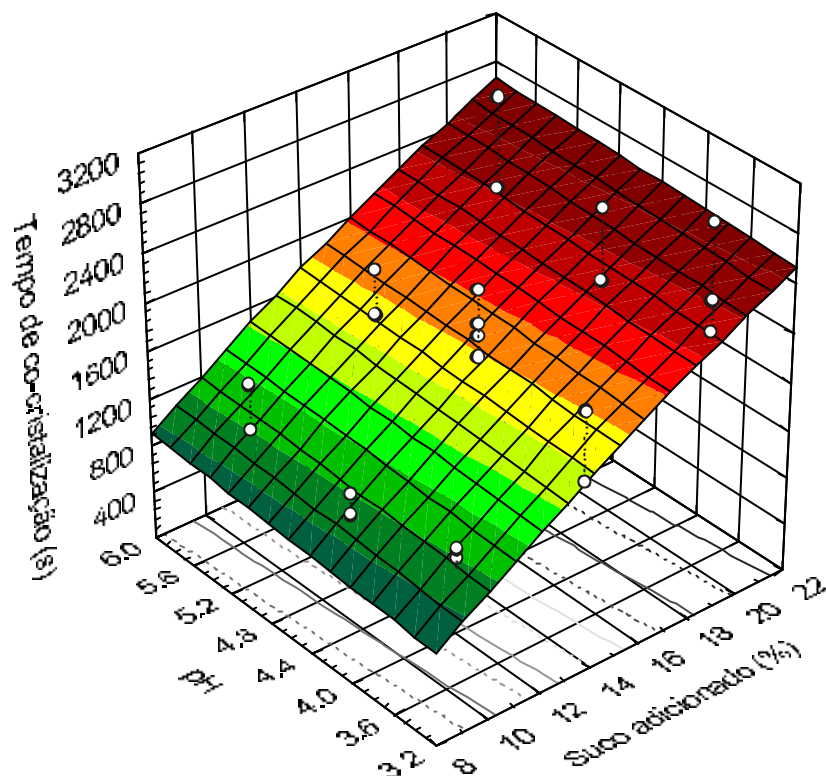


FIGURA 5.1 - Influência do pH e da proporção de suco de maracujá adicionada sobre o tempo de co-cristalização.

Ainda durante a realização dos ensaios preliminares, observou-se que o processo de co-cristalização era afetado pelas condições do ambiente. Em dias de umidade relativa elevada, era muito difícil obter um produto de aspecto seco e granulado. Bateladas preparadas em diferentes condições de temperatura (ambiente) e umidade relativa apresentavam propriedades físicas distintas. Para eliminar essa fonte de variação, decidiu-se que os ensaios finais seriam

realizados com amostras preparadas no menor espaço de tempo possível, sendo então armazenadas em recipientes herméticos (frascos de vidro) e em ambiente de baixa umidade relativa (refrigerador).

Em todos os experimentos realizados foi necessário corrigir o pH dos sucos devido a cristalização da sacarose ser dificultada em pH's muito ácidos. Esse efeito é observado tanto na prática de fabricação de açúcar quanto nas literaturas estudadas. O pH do suco concentrado de maracujá é 2,96 e do suco de limão 2,48. As bibliografias consultadas sobre co-cristalização, relatam estudos de melhores resultados na faixa de pH's entre 3,5 a 5,5.

5.2. Propriedades Físicas

As propriedades físicas avaliadas, tanto para o co-cristalizado com suco de maracujá, quanto para o suco de limão, foram umidade, densidade aparente, tempo de solubilização e ângulo de repouso. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente com ajuda do módulo "Experimental Design" do software Statistica v.5.0 (StatSoft, Inc, 1995). Foram ajustados modelos empíricos, de acordo com a equação (5.1), onde "Resposta" corresponde à umidade, densidade aparente, ângulo de repouso ou tempo de solubilização dos co-cristalizados com maracujá e limão. Os parâmetros β_i 's correspondem aos coeficientes de regressão do modelo ajustado. Em todos os ajustes relativos ao co-cristalizado com suco de maracujá, foram desconsiderados

os resultados do ensaio 5 (uma das replicatas do ponto central) por serem muito discrepantes das demais repetições (ensaios 6 e 7).

$$Resposta = \beta_0 + \beta_1(\%Suco) + \beta_2(pH) + \beta_3(\%Suco)(pH) \quad (5.1)$$

5.2.1. Umidade

Os resultados obtidos para umidade dos produtos co-cristalizados são apresentados na Tabela 5.3 e nas Figuras 5.2 e 5.3. A análise de variância e os coeficientes de regressão da equação (5.1) encontram-se nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Tanto para o suco de maracujá, quanto para o suco de limão, a análise estatística indicou que apenas o efeito linear da proporção de suco foi significativo ao nível de 5%. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram que as maiores umidades ocorreram na região de maiores conteúdos de suco. É possível observar também um ligeiro aumento da umidade na região de maiores pH's, entretanto esse efeito não foi comprovado estatisticamente.

Tabela 5.3 - Umidade em função do pH e da proporção de suco adicionada

Experimento	% Suco de Maracujá ou de Limão	pH	Umidade (% base úmida)	
			Maracujá	Limão
1	15,0	4,5	1,02	1,49
2	15,0	3,5	0,95	1,32
3	10,0	4,5	0,27	0,47
4	10,0	3,5	0,21	0,48
5 (C)	12,5	4,0	0,89	0,39
6 (C)	12,5	4,0	0,31	0,42
7 (C)	12,5	4,0	0,32	0,45

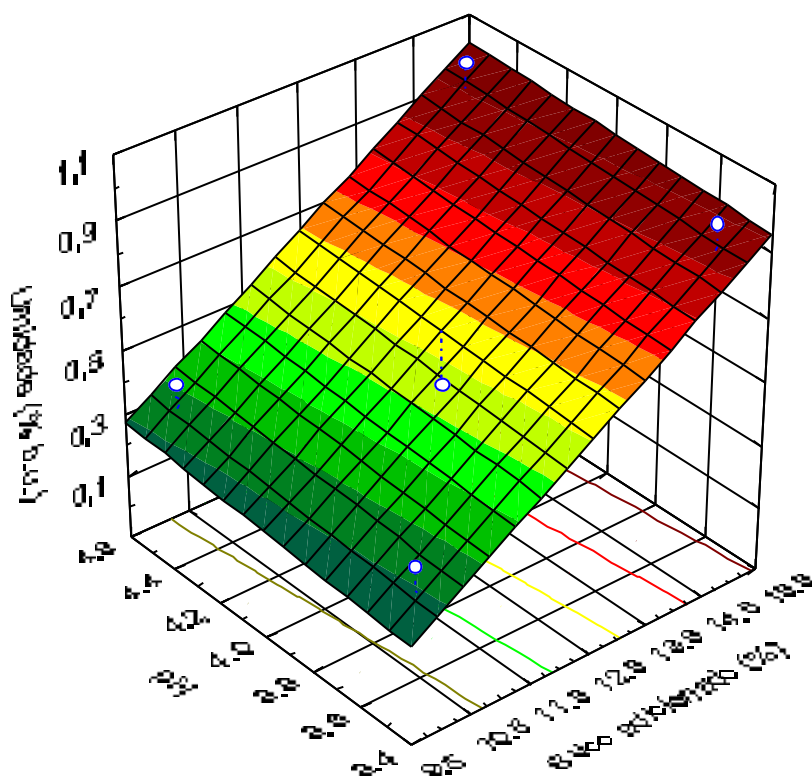


FIGURA 5.2 - Influência do pH e da proporção de suco de maracujá adicionada sobre a umidade do produto.

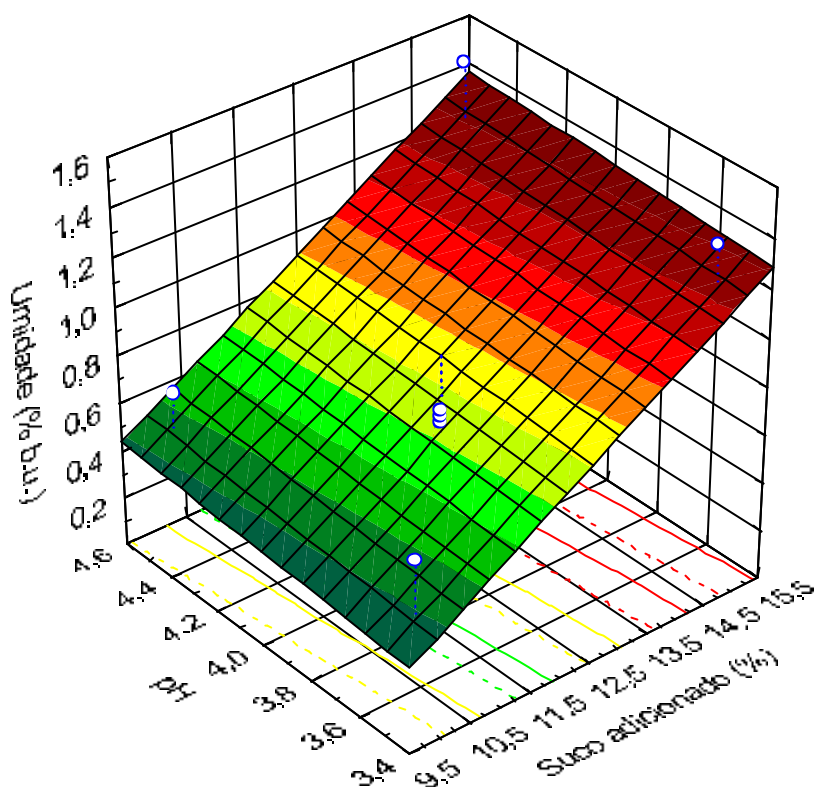


FIGURA 5.3 - Influência do pH e da proporção de suco de limão adicionada sobre a umidade do produto.

Tabela 5.4 - Análise de variância dos dados de umidade

	Fator	SQ	GL	QM	F	p
Maracujá	% Suco	0,5550	1	0,5550	14,1008	0,0330
	pH	0,0042	1	0,0042	0,1073	0,7647
	Erro	0,1181	3	0,0394		
	Total SS	0,6773	5			
Limão	% Suco	0,8649	1	0,8649	7,3073	0,0539
	pH	0,0064	1	0,0064	0,0541	0,8275
	Erro	0,4734	4	0,1184		
	Total SS	1,3447	6			

Tabela 5.5 – Coeficientes de regressão para a equação (5.1) ajustada aos dados de umidade

	Fator	b_i	Erro	t	p
Maracujá	Interseção (β_0)	-1,6092	0,9393	-1,7131	0,1852
	%Suco (β_1)	0,1490	0,0397	3,7551	0,0330
	pH (β_2)	0,0650	0,1984	0,3276	0,7647
Limão	Interseção (β_0)	-1,9279	1,6280	-1,1842	0,3019
	%Suco (β_1)	0,1860	0,0688	2,7032	0,0539
	pH (β_2)	0,0800	0,3440	0,2325	0,8275

Os resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que os dados apresentados por Beristain et al. (1994, 1996) e por Bhandari et al. (1998) também indicaram maiores umidades correspondentes a maiores porcentagens do material encapsulado.

Observou-se, ainda, que os níveis de umidade final dos produtos obtidos com a adoção de uma etapa de secagem após a cristalização ficaram entre 0,21% e 1,02% (base úmida) para o co-cristalizado com suco de maracujá e entre 0,39% e 1,49% (base úmida) para o co-cristalizado com suco de limão (Tabela 5.3). Esses teores estão consideravelmente mais próximos dos valores encontrados na prática para o açúcar microcristalino comercial (o qual constitui a matriz encapsulante dos produtos estudados), que é de 0,1 a 0,3% (Chen, 1999). Acredita-se que um pequeno ajuste nas condições de secagem do produto final possam deixá-lo de acordo com os padrões comerciais.

5.2.2. Densidade Aparente

Os resultados obtidos para densidade aparente dos produtos co-cristalizados são apresentados na Tabela 5.6 e nas Figuras 5.4 e 5.5. A análise de variância e os coeficientes de regressão da equação (5.1) encontram-se nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.6 – Densidade aparente em função do pH e da proporção de suco adicionada

Experimento	% Suco de Maracujá ou de Limão	pH	Densidade Aparente (g/cm ³)	
			Maracujá	Limão
1	15,0	4,5	0,652	0,600
2	15,0	3,5	0,638	0,588
3	10,0	4,5	0,750	0,625
4	10,0	3,5	0,769	0,638
5 (C)	12,5	4,0	0,682	0,682
6 (C)	12,5	4,0	0,750	0,667
7 (C)	12,5	4,0	0,750	0,682

A análise de variância indicou efeito linear significativo ao nível de 4,1% para a variável porcentagem de suco de maracujá adicionado. Por outro lado, a proporção de suco de limão adicionada não apresentou efeito significativo ao nível de 5%, embora possa se observar, na Figura 5.5, uma relativa dependência da densidade em relação à essa proporção. Novamente, o pH não apresentou efeito estatístico significativo sobre a resposta considerada.

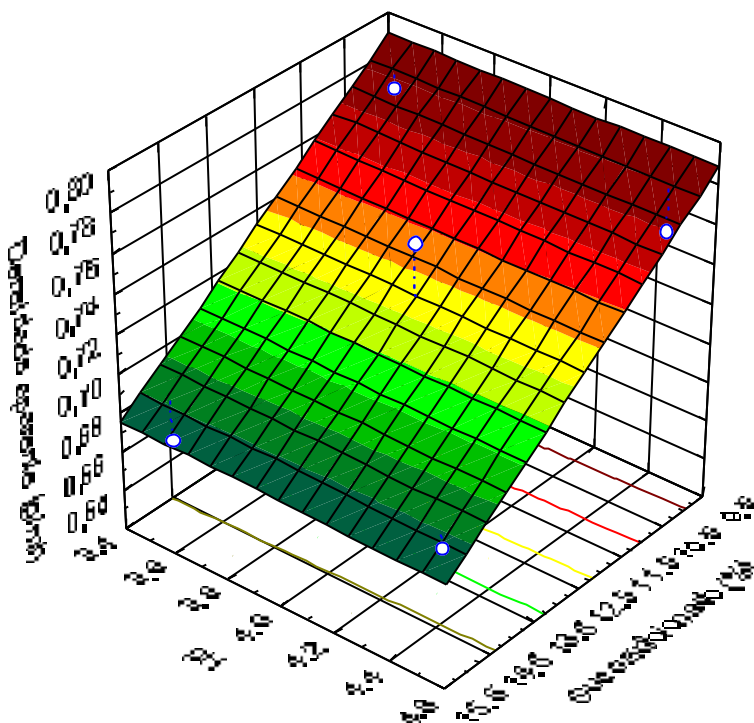


FIGURA 5.4 - Influência do pH e da proporção de suco de maracujá adicionada sobre a densidade aparente do produto.

Tabela 5.7 - Análise de variância dos dados de densidade aparente

	Fator	SQ	GL	QM	F	p
Maracujá	% Suco	0,0131	1	0,0131	11,8740	0,0411
	pH	0,0000	1	0,0000	0,0057	0,9448
	Erro	0,0033	3	0,0011		
	Total SS	0,0164	5			
Limão	% Suco	0,0016	1	0,0016	0,9573	0,3833
	pH	0,0000	1	0,0000	0,0000	1,0000
	Erro	0,0067	4	0,0017		
	Total SS	0,0083	6			

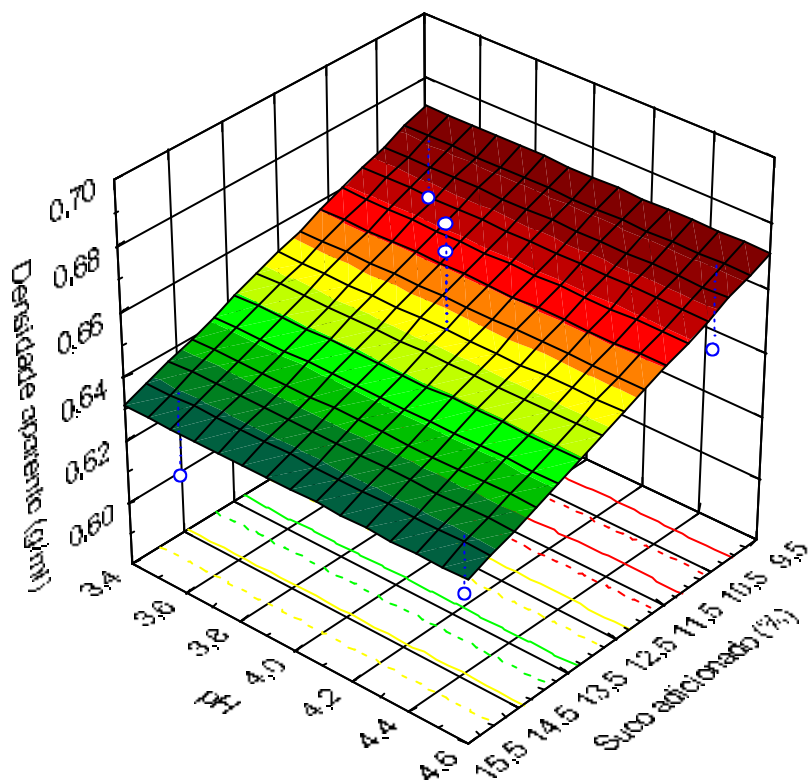


FIGURA 5.5 - Influência do pH e da proporção de suco de limão adicionada sobre a densidade aparente do produto.

Tabela 5.8 – Coeficientes de regressão para a equação (5.1) ajustada aos dados de densidade aparente

	Fator	b_i	Erro	t	p
Maracujá	Interseção (β_0)	1,0144	0,1573	6,4480	0,0076
	%Suco (β_1)	-0,0229	0,0067	-3,4459	0,0411
	pH (β_2)	-0,0025	0,0332	-0,0752	0,9448
Limão	Interseção (β_0)	0,7414	0,1935	3,8324	0,0186
	%Suco (β_1)	-0,0080	0,0082	-0,9784	0,3833
	pH (β_2)	0,0000	0,0409	0,0000	1,0000

Os gráficos de superfície de resposta das Figuras 5.4 e 5.5 mostram que há uma forte tendência de aumento da densidade aparente em baixas concentrações de suco. Isso pode indicar que menores proporções de suco levam a um produto de menor porosidade. É possível que, na presença de menor quantidade do material encapsulado, uma maior proporção da sacarose tenha cristalizado na sua forma habitual, formando partículas mais compactadas e de faces mais planas, como será visto no capítulo dedicado à análise microscópica das amostras.

É importante salientar, ainda, que o aumento da densidade não pode ser atribuído à ocorrência de maiores umidades, apesar da afirmação de Peleg (1983), segundo a qual o aumento da umidade, especialmente em pós contendo compostos cristalinos solúveis (tais como açúcares ou sais) pode resultar na liquefação do material e, conseqüentemente em um aumento de sua densidade aparente. Os resultados mostram que a proporção de suco adicionada provocou efeito contrário na umidade e na densidade aparente dos produtos.

De modo geral, os valores de densidade aparente dos produtos co-cristalizados com suco de maracujá (entre 0,638 e 0,769 g/cm³) e com suco de limão (entre 0,588 e 0,682 g/cm³) encontram-se na faixa correspondente à maioria dos pós alimentícios, que segundo Peleg (1983), vai de 0,30 a 0,80 g/cm³. Beristain et al. (1994) apresentaram resultados da densidade aparente do co-cristalizado com extrato de

jamaica entre 0,40 e 0,60 g/cm³, valores pouco inferiores ao produto co-cristalizado com sucos de maracujá e limão.

5.2.3. Ângulo de Repouso

Os resultados obtidos para o ângulo de repouso dos produtos co-cristalizados são apresentados na Tabela 5.9 e nas Figuras 5.6 e 5.7. A análise de variância e os coeficientes de regressão da equação (5.1) encontram-se nas Tabelas 5.10 e 5.11.

Tabela 5.9 – Ângulo de repouso em função do pH e da proporção de suco adicionada

Experimento	% Suco de Maracujá ou de Limão	pH	Ângulo de Repouso (graus)	
			Maracujá	Limão
1	15,0	4,5	31,60	30,57
2	15,0	3,5	28,45	27,36
3	10,0	4,5	32,62	27,36
4	10,0	3,5	35,56	26,25
5 (C)	12,5	4,0	27,36	31,60
6 (C)	12,5	4,0	33,62	29,52
7 (C)	12,5	4,0	34,60	28,45

Os valores são próximos uns dos outros e a análise estatística não indicou nenhum efeito significativo das variáveis estudadas. O gráfico de superfície da Figura 5.6 mostra a diminuição do ângulo de repouso em função do aumento da proporção de suco de maracujá adicionada, enquanto a Figura 5.7 apresenta uma redução da mesma propriedade com a diminuição da proporção de suco de limão

adicionada e do pH. Os resultados parecem antagônicos, mas provavelmente refletem apenas a não influência das variáveis estudadas sobre esse parâmetro.

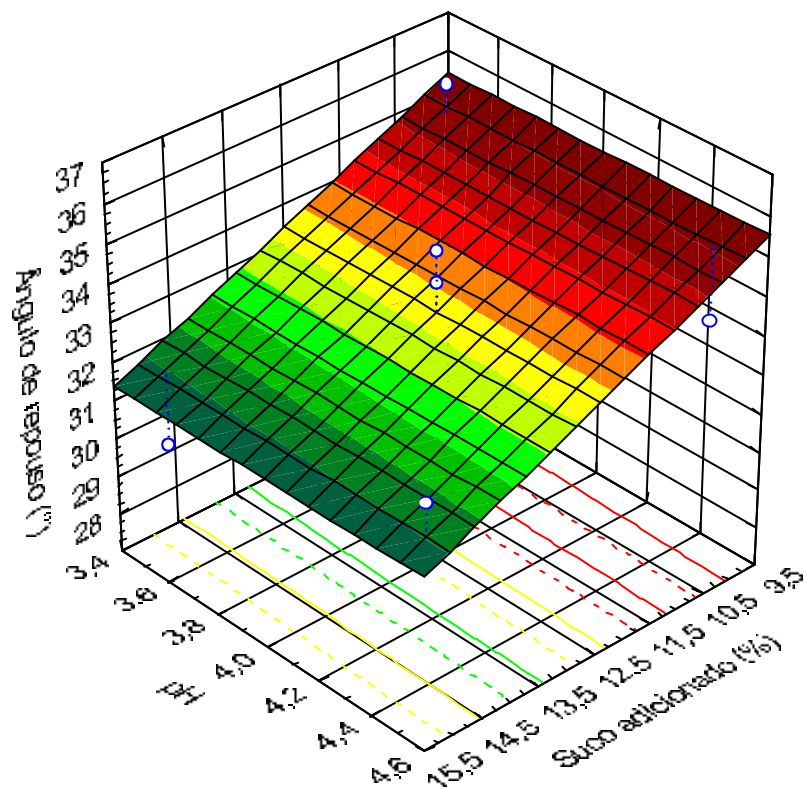


FIGURA 5.6 - Influência do pH e da proporção de suco de maracujá adicionada sobre o ângulo de repouso do produto.

Tabela 5.10 - Análise de variância dos dados de ângulo de repouso

	Fator	SQ	GL	QM	F	p
Maracujá	% Suco	16,5242	1	16,5242	3,2254	0,1704
	pH	0,0110	1	0,0110	0,0022	0,9659
	Erro	15,3692	3	5,1231		
	Total SS	31,9045	5			
Limão	% Suco	4,6656	1	4,6656	1,4469	0,2954
	pH	4,6656	1	4,6656	1,4469	0,2954
	Erro	12,8980	4	3,2245		
	Total SS	22,2292	6			

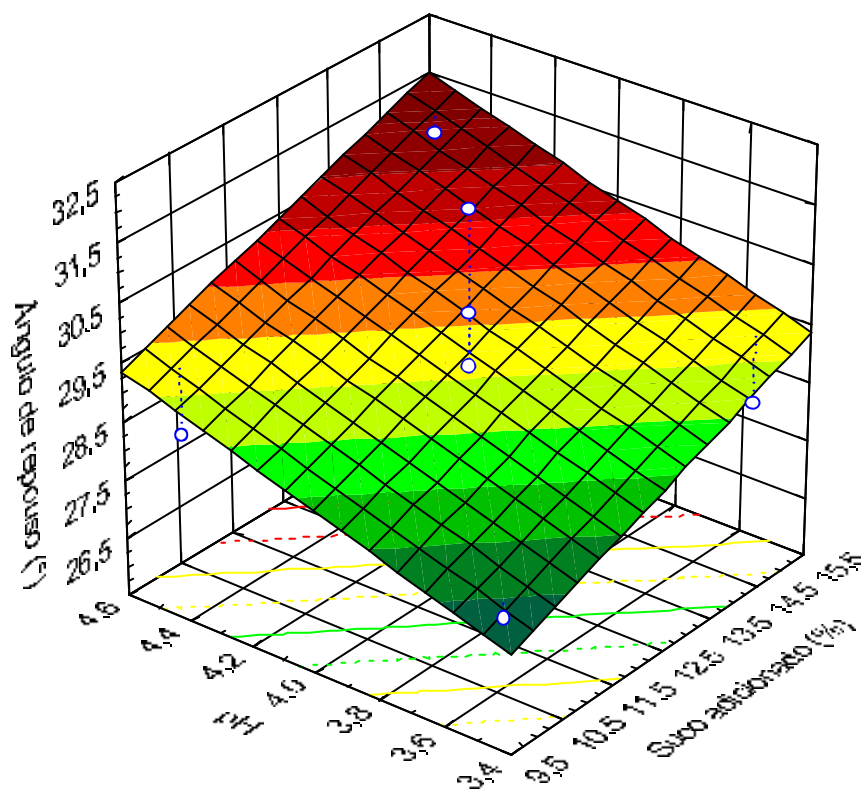


FIGURA 5.7 - Influência do pH e da proporção de suco de limão adicionada sobre o ângulo de repouso do produto.

Tabela 5.11 – Coeficientes de regressão para a equação (5.1) ajustada aos dados de ângulo de repouso

	Fator	b_i	Erro	t	p
Maracujá	Interseção (β_0)	42,4842	10,7165	3,9644	0,0287
	%Suco (β_1)	-0,8130	0,4527	-1,7960	0,1704
	pH (β_2)	0,1050	2,2634	0,0464	0,9659
Limão	Interseção (β_0)	14,6900	8,4974	1,7288	0,1589
	%Suco (β_1)	0,4320	0,3591	1,2029	0,2954
	pH (β_2)	2,1600	1,7957	1,2029	0,2954

A medida do ângulo de repouso é um método simples de caracterização do comportamento de pós ou grânulos durante o escoamento. Os pós que exibem ângulos de repouso menores que 45°, geralmente apresentam a propriedade de escoamento livre, enquanto ângulos acima de 50° indicam coesividade ou problemas de escoamento (Bhandari et al., 1998). A Tabela 5.9 mostra que todas as amostras apresentaram ângulos em torno de 30°, o que pode ser considerado tecnicamente adequado. Para o açúcar refinado comercial (matriz encapsulante), o ângulo de repouso encontra-se na faixa de 30° a 37°, com um valor médio de $34,7^\circ \pm 1,4^\circ$ (Chen, 1999).

5.2.4. Solubilidade

Os resultados obtidos para o tempo de solubilização dos produtos co-cristalizados são apresentados na Tabela 5.12 e nas Figuras 5.8 e 5.9. A análise de variância e os coeficientes de regressão da equação (5.1) encontram-se nas Tabelas 5.13 e 5.14.

A partir da Tabela 5.13 podemos observar que, para o produto co-cristalizado com suco de maracujá, tanto a proporção de suco adicionada, quanto o pH apresentaram efeitos significativos ($p < 0,05$) sobre o tempo de solubilização das amostras. Além disso, a interação entre estas variáveis também se mostrou significativa. Ao mesmo tempo, para o produto co-cristalizado com suco de limão, nenhum efeito foi significativo ao nível de 5%.

Tabela 5.12 – Tempo de solubilização em função do pH e da proporção de suco adicionada

Experimento	% Suco de Maracujá ou de Limão	pH	Tempo de Solubilização (s)	
			Maracujá	Limão
1	15,0	4,5	60,00	55,00
2	15,0	3,5	40,31	49,00
3	10,0	4,5	36,71	46,00
4	10,0	3,5	40,40	50,00
5 (C)	12,5	4,0	52,24	45,00
6 (C)	12,5	4,0	43,23	46,00
7 (C)	12,5	4,0	45,12	44,00

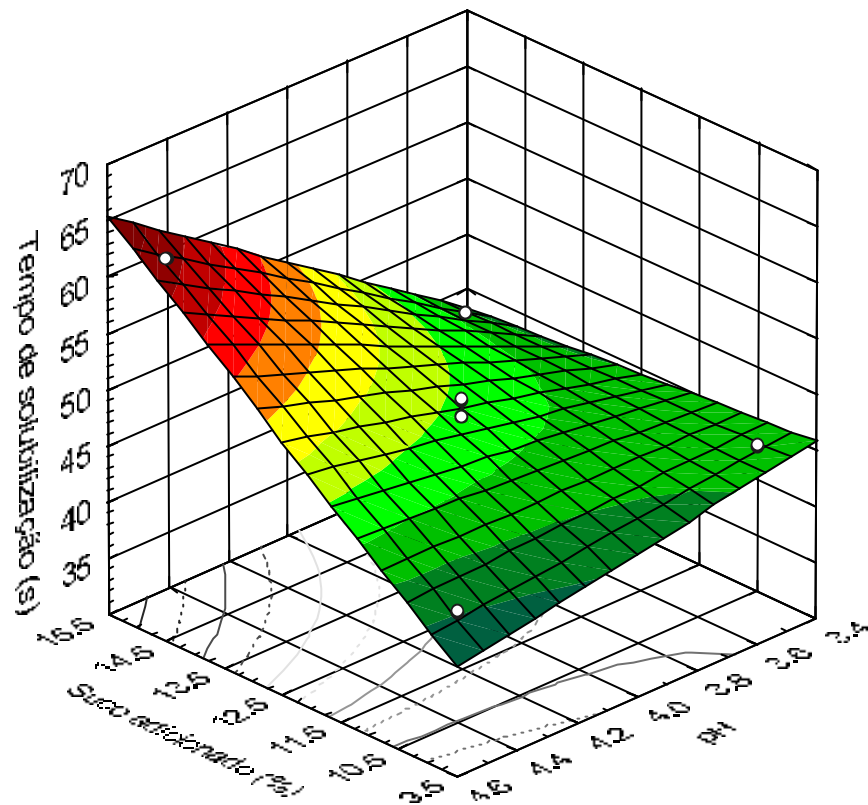


FIGURA 5.8 - Influência do pH e da proporção de suco de maracujá adicionada sobre a solubilidade do produto.

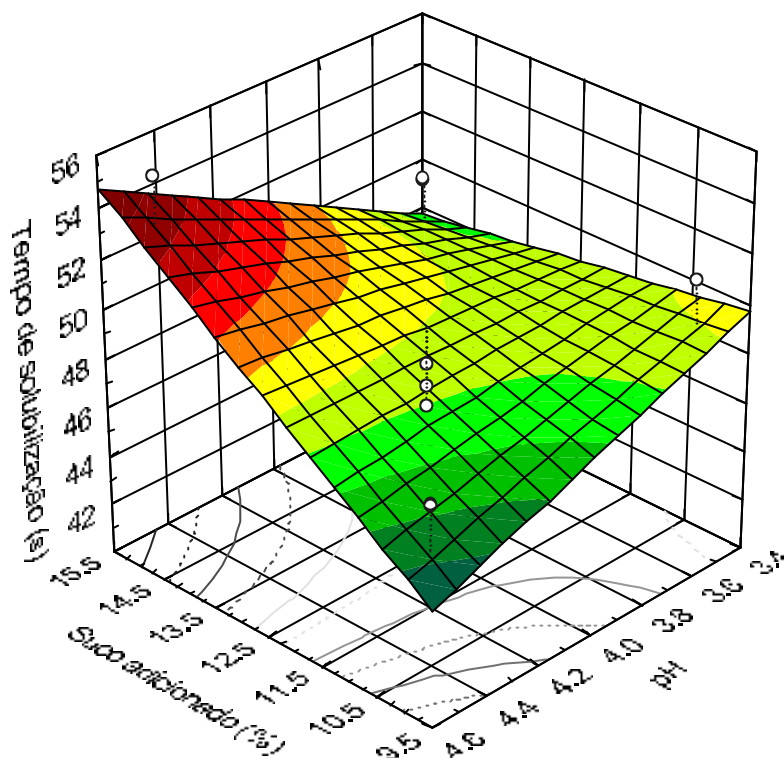


FIGURA 5.9 - Influência do pH e da proporção de suco de limão adicionada sobre a solubilidade do produto.

Tabela 5.13 - Análise de variância dos dados de solubilidade

	Fator	SQ	GL	QM	F	p
Maracujá	% Suco	134,560	1	134,560	147,120	0,0067
	pH	64,000	1	64,000	69,974	0,0140
	% Suco x pH	136,656	1	136,656	149,412	0,0066
	Erro	1,829	2	0,915		
	Total SS	337,045	5			
Limão	% Suco	16,000	1	16,000	1,070	0,3770
	pH	1,000	1	1,000	0,067	0,8127
	% Suco x pH	25,000	1	25,000	1,672	0,2866
	Erro	44,857	3	14,952		
	Total SS	86,857	6			

Tabela 5.14 – Coeficientes de regressão para a equação (5.1) ajustada aos dados de tempo de solubilização

	Fator	b_i	Erro	t	p
Maracujá	Interseção (β_0)	217,095	19,656	11,045	0,0810
	%Suco (β_1)	-16,384	1,542	-10,625	0,0087
	pH (β_2)	-50,450	4,877	-10,346	0,0092
	%Suco x pH (β_3)	4,676	0,382	12,223	0,0066
Limão	Interseção (β_0)	133,857	79,470	1,684	0,1907
	%Suco (β_1)	-7,200	6,235	-1,155	0,3318
	pH (β_2)	-24,000	19,717	-1,217	0,3105
	%Suco x pH (β_3)	2,000	1,547	1,293	

Embora a análise de variância não tenha indicado efeitos significativos para a solubilidade do co-cristalizado com suco de limão, observa-se que as Figuras 5.8 e 5.9 têm exatamente o mesmo formato, isto é, as amostras de menor solubilidade correspondem às maiores proporções de suco e aos maiores pH's. Esse efeito poderia ser atribuído ao fato de que o material encapsulante, isto é, a sacarose microcristalina, apresenta solubilidade alta. Segundo Garcia et al. (1992), o açúcar refinado é usado na preparação de misturas sólidas de dissolução instantânea. Dessa forma, a adição de uma determinada proporção de suco de frutas estaria retardando a solubilização. Entretanto, deve-se considerar que, em valores absolutos, todas as amostras exibiram boas condições de solubilidade.

Beristain et al. (1994) não obtiveram efeitos significativos de pH e porcentagem de extrato adicionado sobre a solubilidade do açúcar co-cristalizado com extrato de Jamaica, mas consideraram o

produto, cujo tempo de solubilização situou-se entre 28,3 e 35 s, como tendo excelentes propriedades de reconstituição. Os tempos de solubilização apresentados na Tabela 5.12 encontram-se entre 36,7 e 60 s, um pouco superiores aos relatados por Beristain et al. (1994), mas ainda característicos de produtos de boa solubilidade.

5.3. Higroscopicidade

Amostras de sucos de maracujá e limão co-cristalizados com sacarose foram armazenadas por aproximadamente 60 dias em ambiente de umidade relativa e temperatura constantes (UR = 75%, T = 25°C). Ao longo desse período, as amostras foram pesadas em intervalos de tempo regulares e, a partir de sua umidade inicial, foi possível determinar o ganho de umidade em função do tempo de armazenamento. Os resultados desses ensaios são apresentados nas Tabelas 5.15 e 5.16 e Figuras 5.10 e 5.11.

Tabela 5.15 – Higroscopicidade do co-cristalizado com suco de maracujá

Tempo (dias)	Umidade (% base seca)				
	10% Suco pH 3,5	10% Suco pH 4,5	12,5% Suco pH 4,0	15% Suco pH 3,5	15% Suco pH 4,5
0	0,21	0,27	0,51	0,96	1,03
2	4,80	4,51	5,18	5,93	5,88
4	5,54	5,18	6,05	6,91	6,75
6	5,75	5,26	6,41	7,34	7,1
8	5,87	5,50	6,54	7,52	7,24
10	6,01	5,67	6,71	7,68	7,45
12	6,11	5,72	6,83	7,86	7,54
14	6,04	5,72	6,76	7,82	7,43
21	6,40	5,95	7,08	8,13	7,75
28	6,37	5,99	7,20	8,42	7,88
35	6,54	5,92	7,22	8,76	7,85
42	13,85	13,67	14,92	16,16	15,40
49	14,12	13,70	15,03	16,27	15,52
56	14,25	13,67	15,00	16,35	15,49

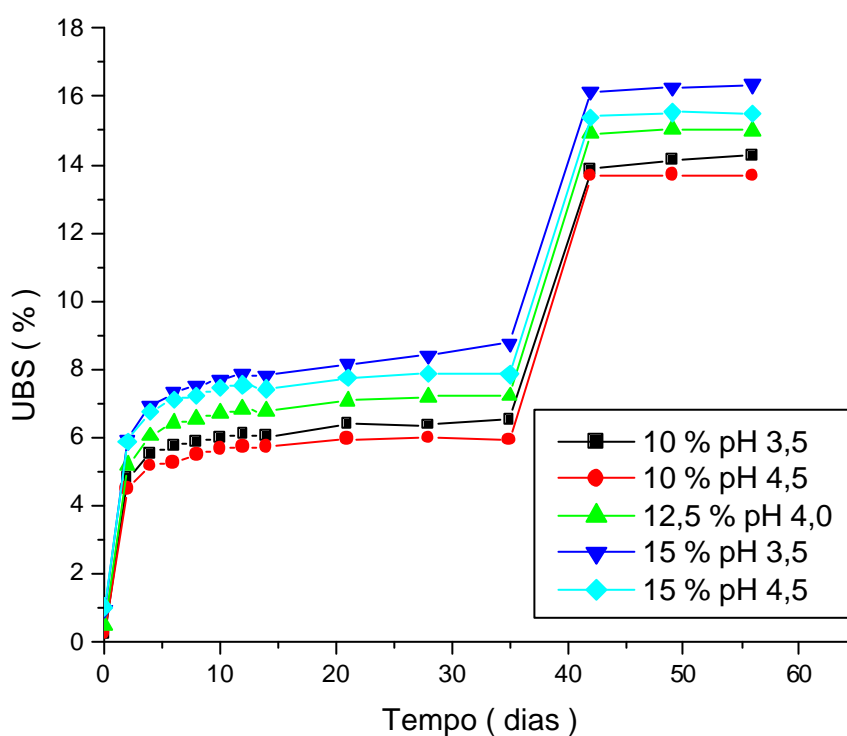


FIGURA 5.10 – Influência do pH e da proporção de suco de maracujá sobre a higroscopicidade do produto.

As Figuras 5.10 e 5.11 mostram que as amostras ganharam umidade rapidamente nos primeiros dias de armazenagem e, em seguida, apresentaram uma certa estabilização. No caso do co-cristalizado com suco de maracujá, no período entre 35 e 42 dias, as amostras passaram novamente a absorver água de forma acelerada. Ao final desse período sua umidade praticamente se estabilizou.

Tabela 5.16 – Higroscopicidade do co-cristalizado com suco de limão

Tempo (dias)	Umidade (% base seca)				
	10% Suco pH 3,5	10% Suco pH 4,5	12,5% Suco pH 4,0	15% Suco pH 3,5	15% Suco pH 4,5
0	0,48	0,47	0,42	1,34	1,51
2	4,23	4,10	5,06	5,91	5,33
4	4,67	4,50	5,77	6,96	6,29
6	4,95	4,68	6,23	7,53	6,74
9	4,99	4,69	6,33	7,70	6,85
11	5,09	4,73	6,43	7,85	6,99
14	5,15	4,77	6,51	7,95	7,09
16	5,19	4,77	6,55	8,07	7,16
21	5,31	4,82	6,66	8,24	7,31
28	5,43	4,82	6,77	8,50	7,46
36	5,60	4,86	6,91	8,78	7,64
43	5,75	4,86	7,05	9,03	7,79
47	5,80	4,92	7,10	9,11	7,86

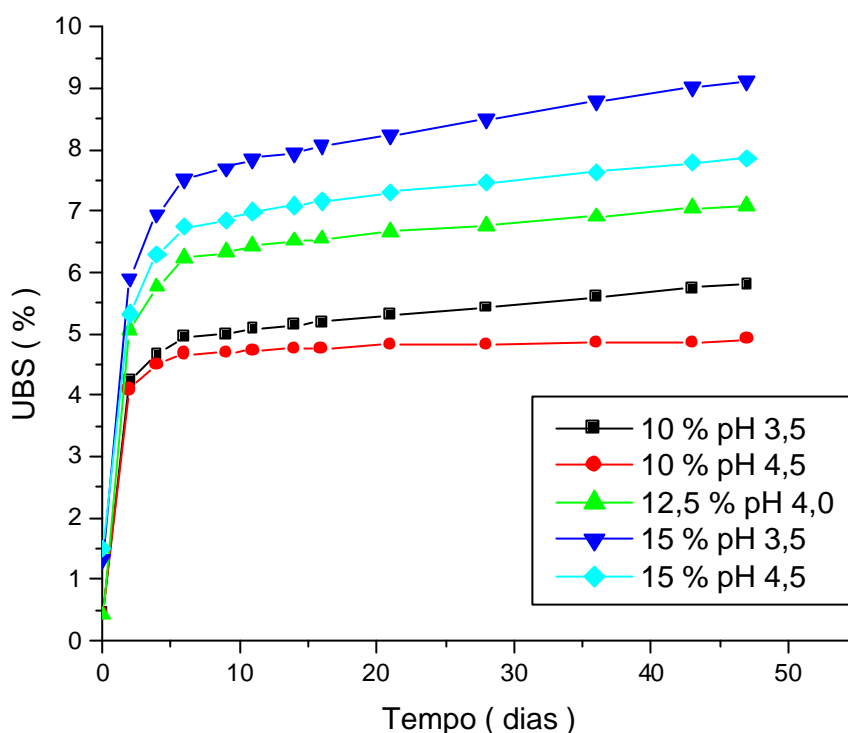


FIGURA 5.11 – Influência do pH e da proporção de suco de limão sobre a higroscopicidade do produto.

Tanto para o co-cristalizado com suco de maracujá, quanto para o com limão, o ganho de umidade foi maior para as amostras com maior teor de suco e com menor pH. A mesma tendência foi observada por Beristain et al. (1994), isto é, amostras com maior proporção de extrato de Jamaica e menores pH's apresentaram maior ganho de umidade ao longo do tempo.

A maior higroscopicidade das amostras contendo maior proporção de suco adicionada pode ser atribuído ao maior teor de

açúcares redutores (glicose e frutose) presentes nos sucos. De acordo com Bhandari et al. (1997), em uma escala relativa, a frutose apresenta maior grau de higroscopicidade, em seguida aparece a glicose e, só depois, a sacarose.

De acordo com Garcia et al. (1992), a sacarose, quando pura, tende a adsorver umidade em atividade de água a partir de 0,8. Porém a frutose tem capacidade de adsorver umidade a atividade de água mais baixa que a sacarose pura. Durante a estocagem, a sacarose pode sofrer uma hidrólise (inversão), produzindo, para cada molécula de sacarose, quantidades equimolares de glicose e frutose. A inversão é controlada pela atividade de água e pH (favorecida em soluções levemente ácidas). Quando a atividade de água atinge 0,6, pequena quantidade de sacarose já pode ser dissolvida na superfície dos cristais, quando então se inicia a reação de inversão. A frutose apresenta maior higroscopicidade e, portanto, acarreta adsorção de maior quantidade de água, que dissolverá mais sacarose e que será hidrolisada subsequente. O fenômeno é progressivo e, uma vez iniciado, praticamente irreversível. É essa a provável explicação para o aumento repentino de higroscopicidade observada nas amostras de suco de maracujá co-cristalizadas com sacarose. A exposição ao ambiente de alta umidade relativa, por um tempo relativamente longo, desencadeou a reação de hidrólise e alterou a composição das amostras. Ao final do

processo, houve nova estabilização, em um patamar de umidade mais elevada.

5.4. Degradação de Vitamina C

Os teores de vitamina C dos produtos co-cristalizados com as diferentes proporções de suco adicionadas e em diferentes pH's, ao longo de vários dias de armazenamento a 25°C em ambiente de 75% de umidade relativa são apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.18.

Tabela 5.17 – Variação do teor de vitamina C do co-cristalizado com suco de maracujá ao longo do armazenamento

Tempo (dias)	Vitamina C (mg/100g matéria seca)			
	10% Suco pH 3,5	10% Suco pH 4,5	15% Suco pH 3,5	15% Suco pH 4,5
0	6,29	6,25	7,51	6,91
7	4,69	5,05	6,30	5,97
14	7,01	6,83	7,85	5,97
21	4,82	4,52	5,46	5,38
28	6,21	6,10	5,31	4,40
35	6,67	5,72	5,62	4,43
42	3,10	2,17	3,32	3,31
49	3,64	2,79	3,36	3,87
56	4,18	3,24	2,39	2,89

Tabela 5.18 – Variação do teor de vitamina C do co-cristalizado com suco de limão ao longo do armazenamento

Tempo (dias)	Vitamina C (mg/100g matéria seca)			
	10% Suco pH 3,5	10% Suco pH 4,5	15% Suco pH 3,5	15% Suco pH 4,5
0	6,03	6,57	7,21	7,70
7	4,97	5,84	7,14	6,52
14	5,40	5,05	5,11	5,17
21	3,68	3,99	4,99	4,55
28	3,68	3,04	3,75	3,12
36	3,64	2,71	2,79	2,48
43	2,67	2,41	2,43	3,01
47	2,47	2,45	2,47	2,51

Os teores de vitamina C dos sucos concentrados congelados de maracujá e de limão foram, respectivamente, de 46,23 mg/100 g e 60,31 mg/100 g (em base seca). Logo após o processo de co-cristalização, no que se considerou o tempo zero de armazenamento, esses teores caíram drasticamente, como se observa nas Tabelas 5.17 e 5.18. Em média, houve redução da ordem de 85% na concentração para o co-cristalizado com suco de maracujá e de 89% com de limão. Essa redução está associada, em primeiro lugar, à incorporação da sacarose, o que causa um efeito de diluição da vitamina C na matéria seca. Em segundo lugar, provavelmente ocorre degradação durante o processo pela combinação de agitação e temperatura elevada, mesmo que por um curto espaço de tempo. Tais condições favorecem a oxidação do ácido ascórbico, no entanto, qualquer outro processo de secagem também implicaria na perda parcial do nutriente.

Tomando como referência os teores do nutriente após a co-cristalização, verificou-se que durante o armazenamento, os valores

médios de perda de vitamina C foram de, aproximadamente, 53% para os produtos com suco de maracujá após 1344 horas (56 dias) e de 64% após 1128 horas (47 dias) para os produtos com suco de limão. Sugere-se, para trabalhos futuros, que sejam feitos testes comparativos com sucos puros liofilizados, armazenados sob as mesmas condições que os co-cristalizados. Também é importante salientar que a umidade relativa de armazenamento foi bem alta e que os produtos não estavam protegidos por embalagens.

Para facilitar a visualização do processo de degradação da vitamina C ao longo do armazenamento, os dados das Tabelas 5.17 e 5.18 foram graficados nas Figuras 5.12 e 5.13. Para o co-cristalizado com suco de maracujá (Figura 5.12), observou-se, com exceção das amostras com 15% de suco em pH 4,5, uma grande dispersão dos dados experimentais, dificultando o ajuste de um modelo para a cinética de degradação. Por outro lado, os dados obtidos com o co-cristalizado de limão (Figura 5.13), mostraram uma tendência de queda mais regular ao longo do tempo. A dispersão dos dados para o produto de maracujá talvez seja devida ao fenômeno já observado nos experimentos de higroscopicidade, isto é, a inversão progressiva da sacarose que causa mudanças na composição e na umidade das amostras e poderia afetar as taxas de reação de degradação do ácido ascórbico. Nos produtos com 10% de suco, existe ainda a hipótese de que as amostras não estivessem perfeitamente homogêneas, isto é, haveria porções do material com maior

ou menor quantidade de suco e, portanto, de ácido ascórbico, incorporado. Isso explicaria o aparente aumento de concentração ao longo do tempo observado em alguns pontos da Tabela 5.17.

As curvas indicadas pelas linhas sólidas nas Figuras 5.12 e 5.13 correspondem ao ajuste do modelo de Weibull (equação 5.2) aos dados experimentais.

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (5.2)$$

Na equação 5.2, os símbolos C e C_0 referem-se, respectivamente, às concentrações de ácido ascórbico em um determinado tempo, t , e no tempo zero de armazenamento, enquanto α e β são os parâmetros de ajuste do modelo.

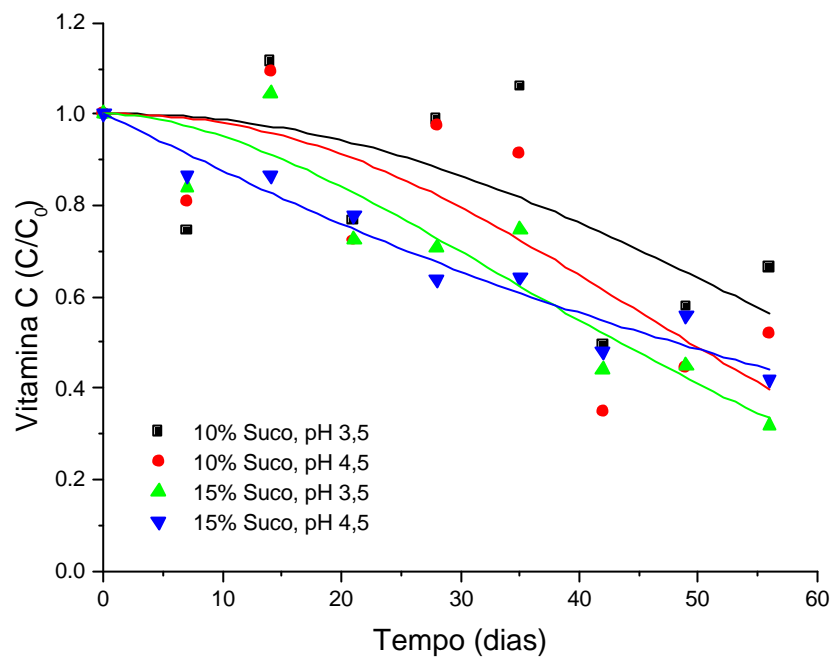


FIGURA 5.12 - Degradação de vitamina C durante o armazenamento do produto com suco de maracujá.

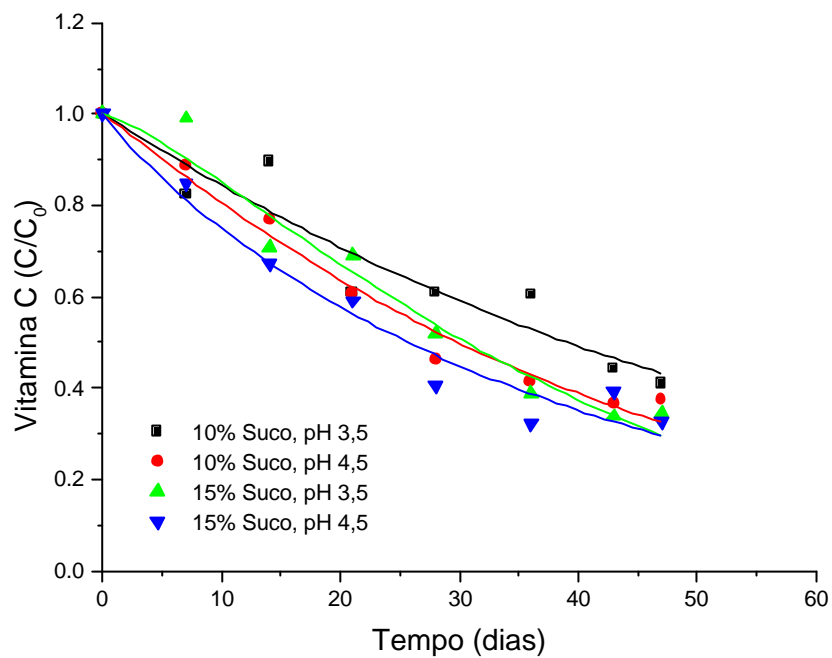


FIGURA 5.13 - Degradação de vitamina C durante o armazenamento do produto com suco de limão.

A equação 5.2 foi originalmente apresentada em 1939 por W. Weibull para descrever o colapso de materiais submetidos à tensão ao longo do tempo. A partir daí, já foi usado e tem se mostrado bastante útil na descrição de cinéticas de degradação química, enzimática ou microbiana - situações que também implicam no colapso de um sistema após um determinado tempo de exposição a condições de tensão. O parâmetro α pode ser interpretado como uma constante cinética de reação e representa o tempo característico de colapso do sistema, isto é, o tempo necessário para que a concentração, C , atinja um valor

correspondente a 36,8% ($1/e$) da concentração inicial, C_0 . A constante β é um índice de comportamento e, quando $\beta=1$, o modelo se reduz a uma cinética de primeira ordem, isto é, a taxa de degradação é constante ao longo do tempo. Por outro lado, para $\beta>1$, a taxa de reação aumenta ao longo do tempo e a curva de degradação assume forma sigmoideal. Já para $\beta<1$ a taxa de reação diminui em função do tempo, com taxas de degradação superiores à exponencial sendo observadas no início do processo (Cunha et al., 1998). Manso et al. (2001) obtiveram sucesso na descrição da cinética de degradação de vitamina C e de escurecimento não-enzimático utilizando o modelo de Weibull.

O ajuste da equação 5.2 aos dados experimentais foi feito por regressão não-linear, utilizando o software Origin v.5.0 (Microcal Software, Inc., 1997). Os valores obtidos para os parâmetros α e β são apresentados na Tabela 5.19, onde foram incluídos os valores do coeficiente de regressão, R, e da raiz do quadrado médio dos resíduos, RMS, calculada pela equação 5.3.

$$\text{RMS} = 100 \sqrt{\frac{\sum ((C_{\text{obs}} - C_{\text{pred}})/C_{\text{obs}})^2}{N}} \quad (5.3)$$

Na equação 5.3, C_{obs} e C_{pred} indicam, respectivamente, os valores de concentração observados experimentalmente e preditos pelo

modelo, enquanto N indica o número de pontos empregados para o ajuste.

Tabela 5.19 – Resultados do ajuste do modelo de Weibull às curvas de degradação de vitamina C nos produtos co-cristalizados

	% Suco	pH	a (dias)	β	RMS (%)	R*
Maracujá	10	3,5	72,05	2,21	24,24	0,602
	10	4,5	58,10	2,24	31,04	0,768
	15	3,5	53,24	1,79	11,87	0,930
	15	4,5	67,95	1,05	7,54	0,972
Limão	10	3,5	55,73	1,04	8,74	0,952
	10	4,5	42,13	1,07	7,01	0,992
	15	3,5	40,54	1,30	7,80	0,983
	15	4,5	38,10	0,93	11,59	0,983

*Coeficiente de correlação

A Tabela 5.19 mostra que, com exceção das amostras contendo 10% de suco de maracujá, o modelo utilizado pôde ser bem ajustado aos dados experimentais, apresentando valores de RMS na faixa de 7 a 12% e coeficientes de regressão superiores a 0,93. Lewicki (2000) admitiu o valor de RMS = 25% como limite máximo de aceitação para o ajuste de modelos teóricos ou empíricos a dados experimentais de isotermas de sorção de diversos produtos.

De modo geral, verifica-se que o parâmetro α diminuiu com o aumento da proporção de suco adicionada e com o aumento do pH. Menores valores de α implicam em maiores taxas de degradação.

Uma hipótese para esse comportamento seria o fato de que quando se adiciona maior proporção de suco em relação à sacarose, a eficiência da encapsulação diminui, pela falta de material para o recobrimento completo do material de recheio. Quanto ao efeito do pH, Gregory (1996) afirma que a perda de vitamina C durante a degradação oxidativa do ácido ascórbico ocorre com a hidrólise do ácido dehidroascórbico, a qual é favorecida em pH's maiores que 5,5.

A Tabela 5.19 mostra ainda que, de modo geral, os valores de α foram menores para o co-cristalizado com suco de limão do que para o de maracujá. Como será mostrado no item referente à análise com microscopia com luz polarizada, o co-cristalizado com suco de limão apresenta um número maior de cristais com morfologia próxima da sacarose pura, indicando que uma determinada porção do açúcar não atuou como encapsulante. Essa menor eficiência de encapsulação poderia explicar as maiores taxas de degradação da vitamina C.

Com exceção da curva referente a 15% de suco de limão co-cristalizado e pH de 4,5, os valores do parâmetro β foram maiores que a unidade. Como já foi dito, isso significa que as taxas de degradação do ácido ascórbico aumentaram ao longo do tempo, o que pode ser atribuído à absorção progressiva de umidade, que favoreceu o aumento da mobilidade molecular e o aumento das taxas de reação (Roos e Lievonem, 2002).

5.5. Microscopia Ótica Com Luz Polarizada

A microscopia ótica com luz polarizada é uma técnica de indução de contraste, onde a luz incidente sobre a amostra é polarizada em um determinado plano, isto é, vibra apenas em uma única direção. Se o material contém estruturas anisotrópicas ou birrefringentes, ou seja, estruturas capazes de girar o plano da luz, o feixe de luz emergente será distorcido ou parcialmente extinto. Por outro lado, substâncias isotrópicas têm apenas um índice de refração não são capazes de girar o plano da luz polarizada. As regiões de estrutura cristalina (anisotrópicas) são birrefringentes e podem ser identificadas pelo uso da microscopia ótica de luz polarizada (Aguilera e Stanley, 1999).

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram micrografias de luz polarizada obtidas, respectivamente, para o co-cristalizado com suco de maracujá e de limão. Para efeito de comparação, a Figura 5.16 apresenta micrografias obtidas nas mesmas condições para o material encapsulante puro, isto é, sacarose microcristalina.

Em todas as figuras pode-se verificar a existência de birrefringência, o que indica que a sacarose se encontra no estado cristalino. Existe, porém uma grande diferença na morfologia das partículas dos produtos co-cristalizados e da sacarose pura. Enquanto as primeiras constituem-se de agregados de cristais muito pequenos, formando grânulos, de formato irregular, a sacarose pura apresenta-se na forma de cubos ou paralelepípedos, de faces planas e regulares.

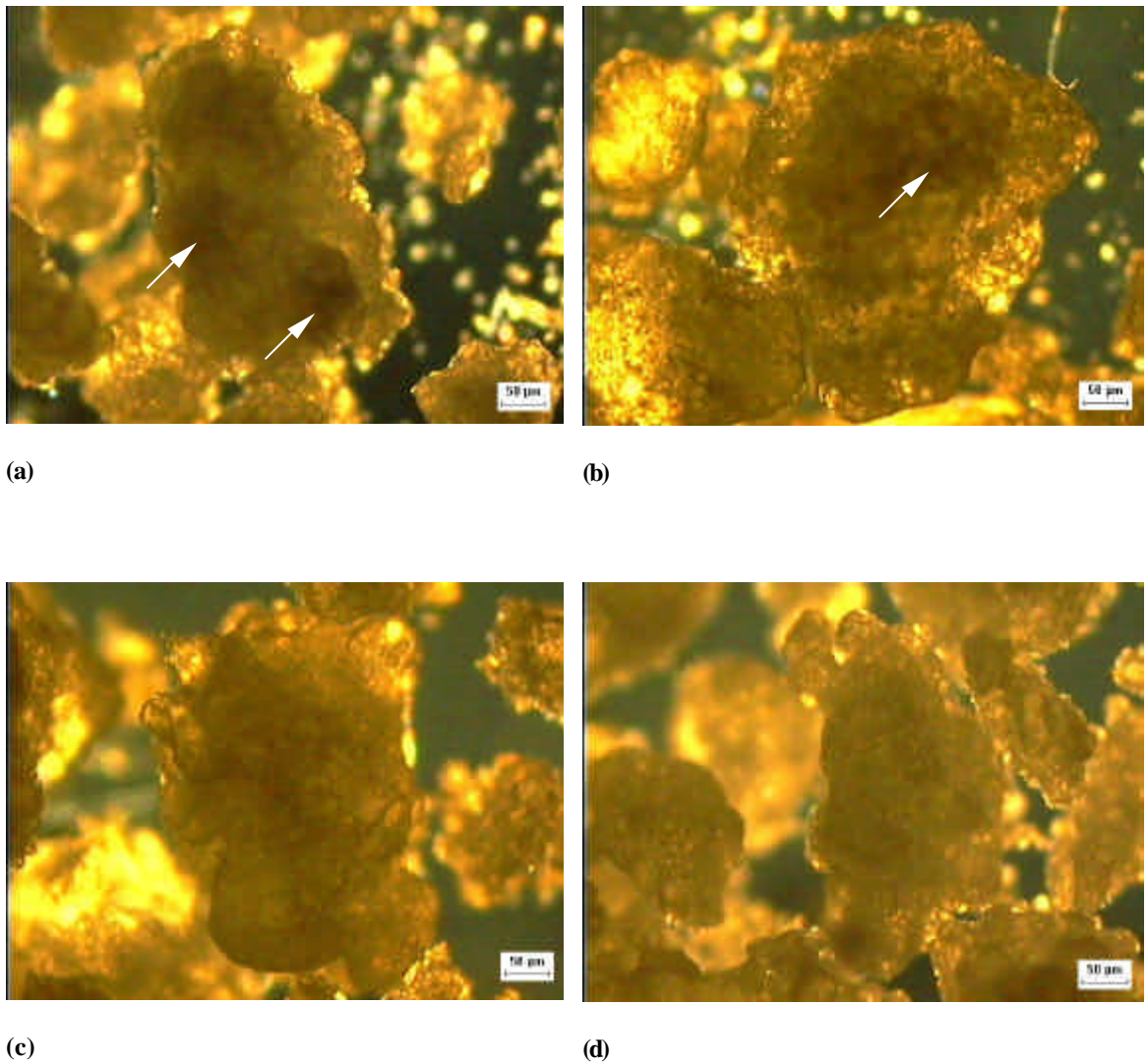


Figura 5.14 - Micrografias com luz polarizada de suco de maracujá co-cristalizado com sacarose. (a) 10% de suco, pH 3,5; (b) 10% de suco, pH 4,5; (c) 15% de suco, pH 3,5; (d) 15% de suco, pH 4,5. (aumento 10x)

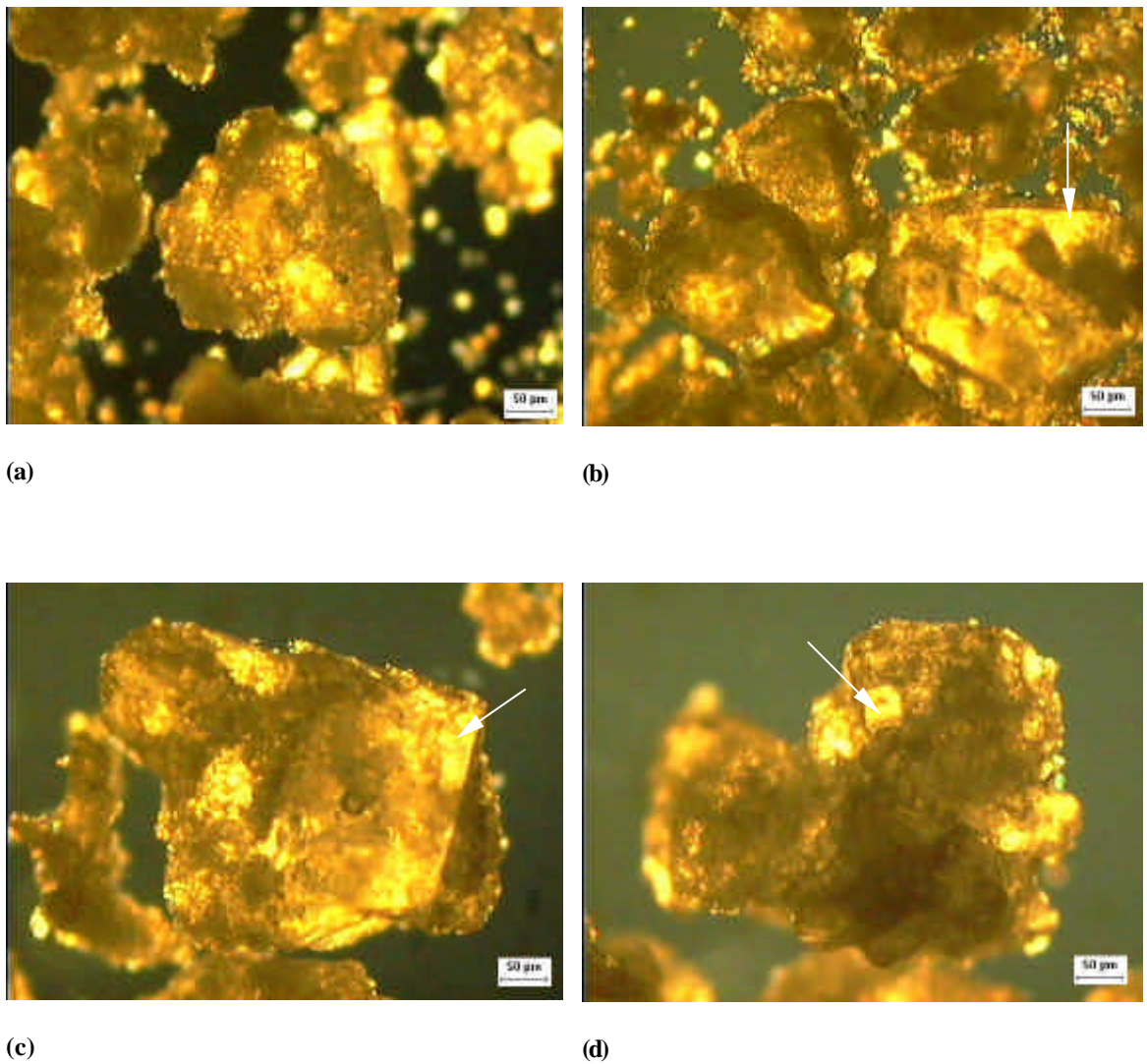


Figura 5.15 - Micrografias com luz polarizada de suco de limão co-cristalizado com sacarose. (a) 10% de suco, pH 3,5; (b) 10% de suco, pH 4,5; (c) 15% de suco, pH 3,5; (d) 15% de suco, pH 4,5. (aumento 10x)

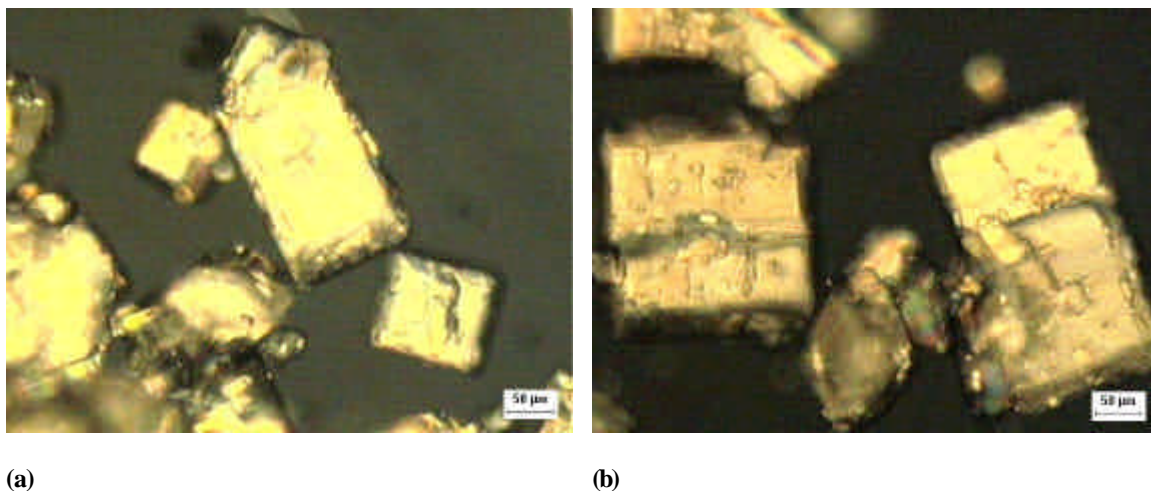


Figura 5.16 - Micrografias com luz polarizada da sacarose microcristalina. (a) e (b) sacarose pura. (aumento 10x)

Nos produtos co-cristalizados, é possível observar a existência de regiões mais escuras, não birrefringentes, o que se supõe corresponder a porções de suco encapsulado pelos microcristais de sacarose.

Não foi possível detectar diferenças entre as amostras correspondentes ao suco da mesma fruta, porém preparadas com diferentes frações de suco e diferentes pH's. Por outro lado, verificou-se a existência de diferenças entre as micrografias obtidas com suco de maracujá e de limão. Os microcristais que formam a superfície dos grânulos do co-cristalizado com suco de maracujá apresentam-se mais finos e completamente distribuídos ao redor da partícula. Para o produto

obtido com suco de limão, observa-se em várias regiões a existência de cristais com formato próximo ao da sacarose pura, isto é, partículas maiores, com faces planas e formato cúbico. Nessas partículas, a birrefringência é maior, o que poderia indicar que trata de regiões onde ocorreu a separação da sacarose e que a mesma cristalizou como se estivesse pura, sem contribuir para a encapsulação do suco. Essa hipótese poderia ser uma explicação para o fato de que as taxas de degradação de vitamina C tenham sido maiores para o co-cristalizado com suco de limão do que com o de maracujá, como já foi observado no item 5.4.

5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Vários pesquisadores têm estudado as transições de fases em sistemas constituídos de sacarose pura ou em misturas com outras substâncias, formando sistemas modelo, empregando como ferramenta principal o calorímetro diferencial de varredura (DSC). Essa técnica fornece a diferença entre as quantidades de energia absorvidas ou liberadas pelo material que está sendo analisado (amostra) e por um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada. Qualquer alteração termicamente induzida é registrada como um pico (transição de primeira ordem) ou como uma inflexão (transição de segunda ordem) no termograma, sendo possível

identificar a temperatura em que se dá a transição e a quantidade de energia envolvida (entalpia de transição) (Telis, 1996).

De modo geral, as transições de fase de primeira ordem são aquelas que ocorrem entre as fases sólido/líquido, sólido/gás e líquido/gás em equilíbrio, como por exemplo, cristalização e fusão, condensação e sublimação e condensação e evaporação, respectivamente. Em alimentos, as principais transições de primeira ordem são as que envolvem água e lipídios, mas a desnaturação de proteínas e a gelatinização do amido também podem ser consideradas como tendo características de transições de primeira ordem. Outras transições de primeira ordem comuns em alimentos incluem a cristalização e a fusão de carboidratos.

Transições de fase de segunda ordem são termodinamicamente definidas como aquelas nas quais as derivadas de segunda ordem do potencial químico e da energia livre de Gibbs exibem uma descontinuidade na temperatura de transição. A transição vítrea de materiais amorfos, incluindo alimentos, tem propriedades de uma transição de fase de segunda ordem (Roos, 1998).

A Figura 5.17 mostra um termograma obtido para o co-cristalizado com suco de maracujá, sem nenhum condicionamento posterior ao processo de preparação, isto é, a cápsula contendo a amostra foi resfriada até -50°C e o termograma foi obtido durante o seu

líquido, sendo congeladas muito rapidamente, e então reaquecidas no calorímetro. O resultado é apresentado na Figura 5.18.

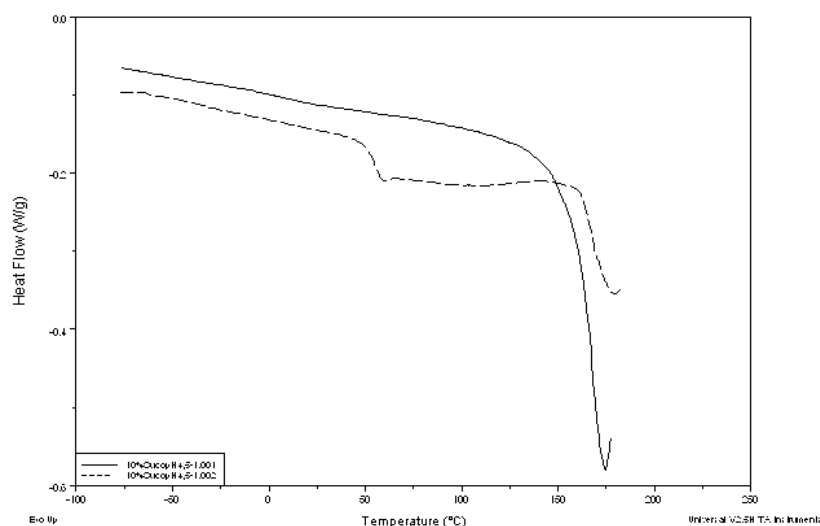


Figura 5.18 - Termogramas de suco de maracujá co-cristalizado com sacarose: 10% de suco, pH 4,5 (— 1ª passagem; ---- 2ª passagem).

No termograma da 2ª passagem aparece de forma muito clara uma transição do tipo degrau, característica das transições de fase de segunda ordem, correspondente à transição vítrea do material que, após a fusão e o congelamento rápido, solidificou-se no estado amorfo.

Um comportamento similar também foi verificado para a sacarose microcristalina pura, isto é, açúcar refinado comercial (Figura 5.19), submetida a análises calorimétricas nas mesmas condições. Foi confirmado que se trata de material no estado cristalino e não amorfo, como costuma ser denominado no meio industrial.

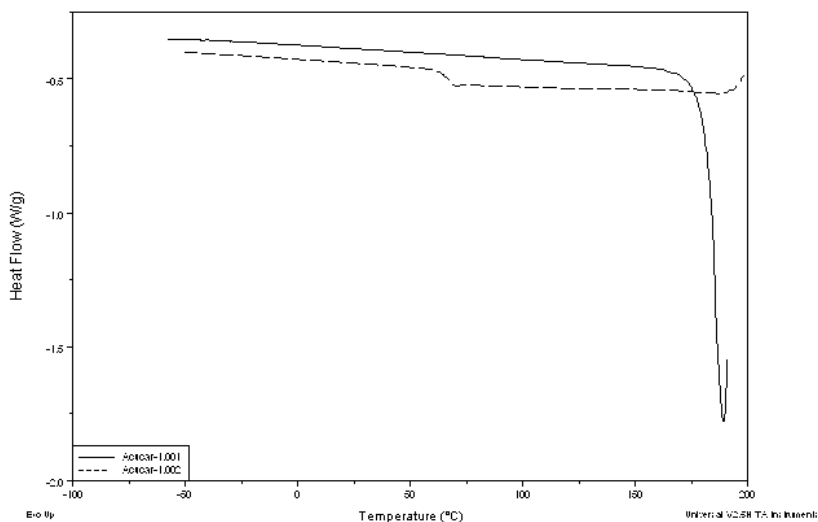


Figura 5.19. Termogramas da sacarose microcristalina. — 1^a passagem; ---- 2^a passagem.

Termogramas similares foram obtidos para amostras de co-cristalizado com suco de maracujá produzido com diferentes proporções de suco e pH e as temperaturas de fusão (determinadas na 1^a passagem) e de transição vítrea (medidas na 2^a passagem) são apresentadas na Tabela 5.20. A Figura 5.20 mostra o conjunto de termogramas de 2^a passagem para os produtos co-cristalizados com suco de maracujá e para a sacarose pura, onde se verifica uma tendência de diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento da proporção de suco presente na amostra.

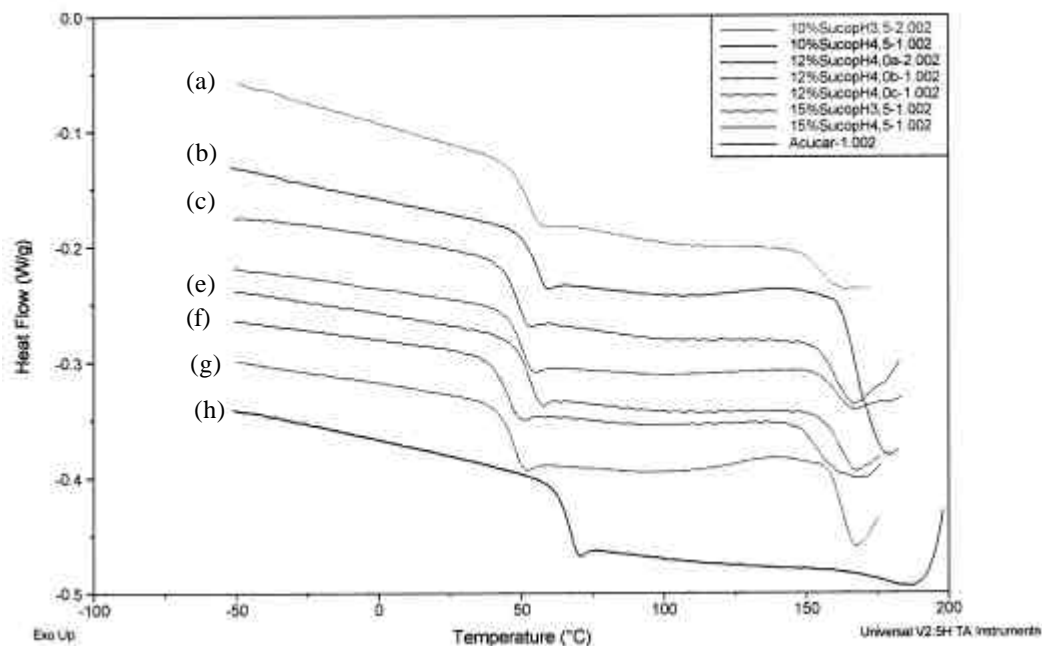


Figura 5.20 - Termogramas de suco de maracujá co-cristalizado com sacarose (----- 2ª passagem): (a) 10% suco, pH 3,5; (b) 10% suco, pH 4,5; (c) 12,5% suco, pH 4,0 a; (d) 12,5% suco, pH 4,0 b; (e) 12,5% suco, pH 4,0 c; (f) 15% suco, pH 3,5; (g) 15% suco, pH 4,5; (h) Açúcar microcristalino.

TABELA 5.20 – Temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g) para o co-cristalizado com suco de maracujá em função do pH e da proporção de suco adicionada.

Experimento	% Suco	pH	T_m^* (°C)	T_g (°C)
1	15,0	4,5	148,01	48,10
2	15,0	3,5	140,12	46,04
3	10,0	4,5	153,24	54,38
4	10,0	3,5	141,02	52,24
5 (C)	12,5	4,0	146,03	48,04
6 (C)	12,5	4,0	147,01	49,57
7 (C)	12,5	4,0	146,25	52,37

*Temperatura inicial

Para investigar a significância dos efeitos da proporção de suco adicionada e do pH sobre os dados de T_m e T_g , os mesmos foram analisados estatisticamente e os resultados da análise de variância são mostrados na Tabela 5.21, enquanto os gráficos de superfície encontram-se nas Figuras 5.21 e 5.22. A Tabela 5.21 mostra que para a temperatura de fusão, tanto a proporção de suco quanto o pH, bem como a interação entre ambos, foi significativa ao nível de 5%, enquanto para a temperatura de transição vítrea, apenas o efeito da proporção de suco foi significativo.

TABELA 5.21 – Análise de variância para as temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g) do co-cristalizado com suco de maracujá.

	Fator	SQ	GL	QM	F	p
T_m	% Suco	10,116	1	10,116	30,497	0,0117
	PH	101,103	1	101,103	304,800	0,0004
	% Suco x pH	4,687	1	4,687	14,131	0,0329
	Erro	0,995	3	0,332		
	Total SS	116,901	6			
T_g	% Suco	37,869	1	37,869	10,540	0,0476
	PH	4,410	1	4,410	1,228	0,3487
	% Suco x pH	0,002	1	0,002	0,001	0,9845
	Erro	10,778	3	3,593		
	Total SS	53,059	6			

A influência da proporção de suco adicionada sobre as temperaturas de fusão da fase cristalina e de transição vítrea do material

amorfo, provavelmente está associada ao efeito plasticizante dos compostos de menor peso molecular, como os açúcares redutores, presentes em grande quantidade no suco de maracujá (Roos, 1995). Substâncias de menor peso molecular causam a diminuição da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão e, portanto, as amostras com as maiores frações de suco adicionado apresentam as menores T_g 's e T_m 's. Para efeito de comparação, a temperatura de fusão da sacarose pura é de 188°C, enquanto a fusão dos produtos co-cristalizados ocorreu abaixo de 160°C.

Sob o ponto de vista da estabilidade dos produtos co-cristalizados, é interessante que os mesmos já se encontrem no estado cristalino, uma vez que produtos encapsulados cujas matrizes encapsulantes se encontrem no estado amorfo podem, devido a mudanças na temperatura e/ou umidade a que estão expostos, sofrerem a transição vítrea e passar ao estado cristalino. Nessa transição, pode ocorrer a completa liberação do material encapsulado devido à ruptura da cápsula (Roos e Karel, 1991; Onwulata e Holsinger, 1995; Kouassi e Roos, 2001).

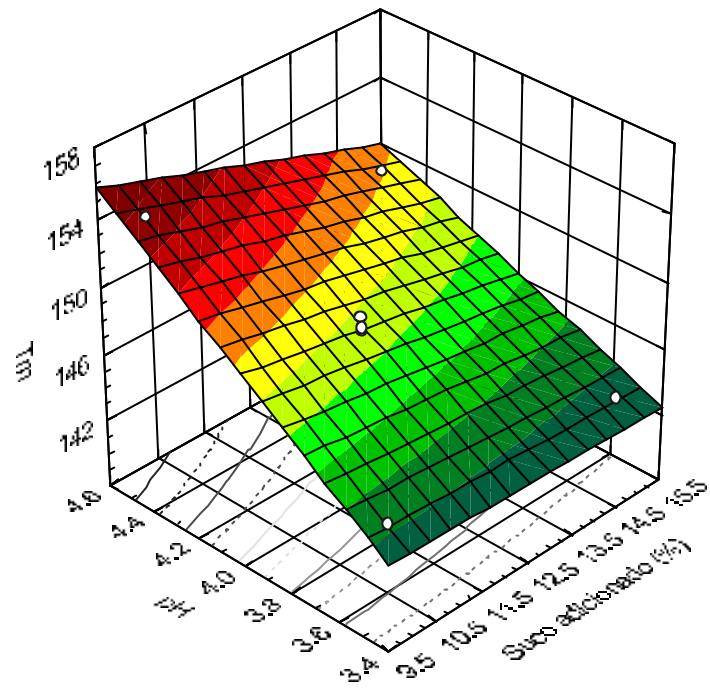


Figura 5.21 - Temperaturas de fusão de suco de maracujá co-cristalizado com sacarose.

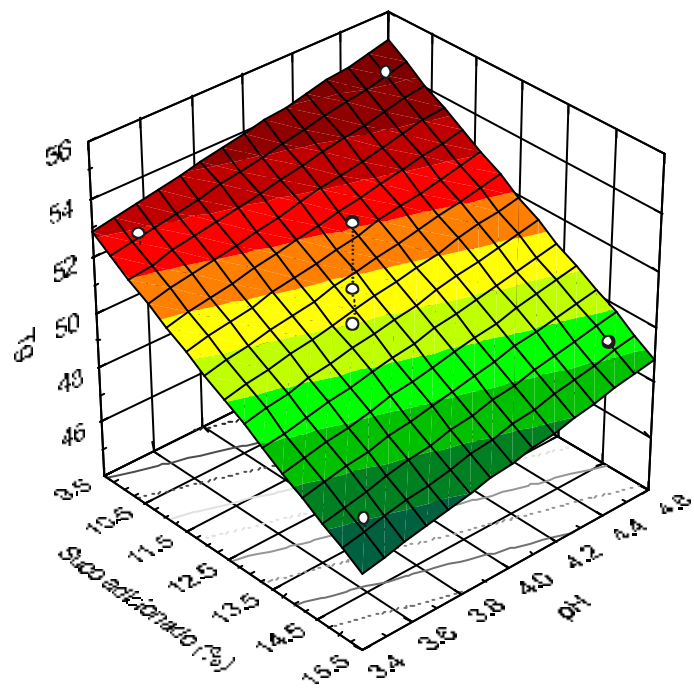


Figura 5.22 - Temperaturas de transição vítrea de suco de maracujá co-cristalizado com sacarose.

6. CONCLUSÕES

Considerando os efeitos da proporção de suco adicionada e do pH sobre as propriedades físicas dos produtos co-cristalizados, podemos concluir que:

1) A porcentagem de suco adicionada deve ser a mais baixa possível, desde que garanta a funcionalidade do produto, uma vez que, à medida que se aumenta a proporção de suco adicionada, aumenta o tempo de cristalização, aumenta a umidade final, diminui a solubilidade e aumentam a higroscopicidade e as taxas de degradação de vitamina C.

2) O pH não apresentou efeito significativo sobre o tempo de cristalização e a umidade, porém, a solubilidade, o comportamento higroscópico e a preservação da vitamina C foram favorecidos quando o pH situou-se em torno de 4,5.

3) A densidade aparente e o ângulo de repouso não foram afetados significativamente pelo pH e pela proporção de suco adicionada, apresentando valores satisfatórios e similares à maioria dos pós alimentícios, incluindo a matriz encapsulante.

4) As análises de microscopia ótica com luz polarizada mostraram que os produtos encontram-se no estado cristalino e, o co-cristalizado com suco de maracujá aparentou ter sido encapsulado com maior eficiência que o de limão, o que foi confirmado pelas menores taxas de degradação de vitamina C observadas no produto de maracujá.

5) A calorimetria diferencial de varredura confirmou que, a exemplo da matriz encapsulante, os produtos co-cristalizados também encontram-se no estado cristalino. Além disso, observou-se que a proporção de suco adicionada e o pH afetaram significativamente a temperatura de fusão dos produtos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1) Estudar detalhadamente e, se possível, modelar o processo de nucleação, confrontando a cinética de cristalização do açúcar microcristalino e dos produtos co-cristalizados.

2) Realizar uma análise minuciosa dos fatores que influenciam o tempo de cristalização, objetivando o menor tempo de processo por batelada. Isso inclui estudar os efeitos do resfriamento e da diluição causados pela adição do material a ser encapsulado.

3) Realizar experimentos de co-cristalização em escala piloto, buscando avaliar os custos do processo, comparando-o com o processo de liofilização, que seria a alternativa para a obtenção de sucos desidratados.

4) Realizar análises de microscopia eletrônica de varredura para avaliar com mais profundidade a microestrutura dos produtos co-cristalizados.

5) Conduzir uma análise sensorial dos produtos obtidos, verificando a proporção suco/sacarose desejável para alguns produtos e selecionando a substância mais adequada para a correção do pH.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B.R. e Troung, V. 2003. Effect of addition of maltodextrin on drying Kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying: experiments and modeling. *Journal of Food Engineering*. In press. Corrected Proof, Available online 28 June 2003 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T8J-48Y6PGN-4/2/dc71a93d9745cf23c8f9902051f776a8>)
- Aguilera, J.M. e Stanley, D.W. 1999. *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*, 2nd ed. 432 p., Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg.
- Awad, A. e Chen, A.C. 1993. A new generation of sucrose products made by cocrystallization. *Food Technology*, 47: 146-148.
- BeMiller, J.N. e Whistler, R.L. 1993. *Industrial Gums: Polysaccharides and their Derivatives*, 642 p., Academic Press, San Diego.
- Benassi, M.T. e Antunes, A.J. 1988. A comparison of meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, 31: 507-513.
- Beristain, C.I., Mendoza, R.E., Garcia, H.S. e Vazquez, A. 1994. Cocrystallization of jamaica (*Hibiscus sabdarifa* L.) granules. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technolgie*, 27(4): 347-349.
- Beristain, C.I., Vazquez, A., Garcia, H.S. e Vernon-Carter, E.J. 1996. Encapsulation of orange peel oil by co-crystallization. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technolgie*, 29: 645-647.
- Bhandari, B.R., Datta, N. e Howes, T. 1997. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*, 15(2): 671-684.
- Bhandari, B.R., Datta, N., D'Arcy, B.R. e Rintoul, G.B. 1998. Co-Crystallization of honey with sucrose. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technolgie*, 31: 138-142.
- Bhandari, B.R., Hartel, R.W. 2002. Co-crystallization of sucrose at high concentration in the presence of glucose and fructose. *Food Engineering and Physical Properties, Journal of Food Science*, Vol. 67, Nº 5: 1797-1802.

- Bubnik, Z., Kadlec, P., Urban, D., Bruhns, M. 1995. Solutions of pure saccharides. In: *Sugar Technologists Manual*, ed. Bartens, 8th ed., Grafische Kunstanstalt & Verlag Jos., Germany, pp. 124-132.
- Chen, A.C. 1994. Ingredient technology by the sugar co-crystallization process. *International Sugar Journal*, Vol. 96, Nº. 1152: 493-496.
- Chen, A.C., Veiga, M.F. e Rizzuto, A.B. 1988. Co-Crystallization: an encapsulation process. *Food Technology*, 44: 87-90.
- Chen, J.C.P. 1999. *Cane Sugar Handbook*, 1200 p. John Wiley & Sons, Inc., Houston.
- Constant, P.B.L. e Stringheta, P.C. 2002. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 36(1): 12-18.
- Cunha, L.M., Oliveira, F.A.R. e Oliveira, J.C. 1998. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function. *Journal of Food Engineering*, 37:175-191.
- Domino Sugar Corp.. 1995. Sugar Sans Sweetness. *Prepared Foods*, May, 1 p.
- Flink, J.M., 1983. Structure and Structure Transitions in Dried Carbohydrate Materials. In: *Physical Properties of Foods*, ed. Peleg, M. e Bagley, E.B., AVI Publishing Co., Westport, pp. 473-521.
- Garcia, E.E.C., Ardito, E.F.G., Grosso, C.R.F., Leite, R.S.S.F., Savitci, L.A., Gasparino Filho, J. e Pinto Neto, M. 1992. O uso de polietileno de baixa densidade (PEBD) para embalagem de até 5 Kg de açúcar cristal e refinado. *CETEA/ITAL*, Setembro, 8 p.
- Gregory, J.F. 1996. Vitamins. In: *Food Chemistry*, 3rd ed. Ed. O.R. Fennema, pp. 531-616, Marcel Dekker, New York.
- Hartel, R. W. 1992. Solid-liquid equilibrium. In: *Physical Chemistry of Foods*, ed. Schwartzberg, H.G., Hartel, R. W., AVI Publishing Co., Westport, pp. 47-81.
- King, A.H. 1995. Encapsulation of food ingredients. In: *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, ed. Risch, S.J. e Reineccius, G.A. ACS Symposium Series, Washington DC, pp. 26-39.
- Knight Jr., R.J. e Sauls, J.W. 2001. The passion fruit. *Homepage service* http://edis.ifas.ufl.edu/body_mg328, 22/03/01.

- Kouassi, K. e Roos, Y.H. 2001. Glass transition and water effects on sucrose inversion in noncrystalline carbohydrate food systems. *Food Research International*, 34: 895-901.
- Lewicki, P.P. 2000. Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*, 43: 31-40.
- Luh, B.S. 1980. Tropical fruit beverages. In: *Fruit & Vegetable Juice Processing Technology*, ed. Nelson, P.E. e Tressler, D.K., 3rd ed., AVI Publishing Co., Westport, pp. 344-435.
- Manso, M.C., Oliveira, F.A.R., Oliveira J.C. e Frias, J.M. 2001. Modelling ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions. *International Journal of Food science and Technology*, 36:303-312.
- Marín, F.R., Martínez, M., Uribealago, T. Castillo, S. E Frutos, M.J. 2002. Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems. *Food Chemistry*, 78: 319-324.
- Mullin, J.W. 1972. *Crystallization*, 480 p. CRC Press, London.
- Nori, M.A. 1996. Ingredientes e aditivos microencapsulados na indústria de alimentos. *Engenharia de Alimentos*, Setembro, 33-35.
- Nyvit, J., Hostomsky, J., Giuletti, M. 2001. *Cristalização*, 160 p. Editora da UFSCar/IPT, São Carlos.
- Okoth, M.W., Kaahwa, A.R. e Imungi, J.K. 2000. The effect of homogenization, stabilizer and amylase on cloudiness of passion fruit juice. *Food Control*, 11: 305-311.
- Onwulata, C.I. e Holsinger, V.H. 1995. *Journal of Food Processing and Preservation*, 19: 33-51.
- Peleg, M., 1983. Physical characteristics of food powders. In: *Physical Properties of Foods*, ed. Peleg, M. e Bagley, E.B., AVI Publishing Co., Westport, pp. 293-323.
- Pereira, A.G. 1997. *Cristalização de Sacarose em Leito Vibro-Jorrado*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 144 pp.
- Roos, Y. 1998. Role of water in phase-transition phenomena in foods. In *Phase/State Transition in Foods*, ed. Rao, M.A. e Hartel, R.W. pp. 57-86. Marcel Dekker, New York.

- Roos, Y. 1995. Characterization of food polymers using state diagrams. *Journal of Food Engineering*, 24(3): 339-360.
- Roos, Y. e Karel, M. 1991. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science*, 56(1), 38-43.
- Roos, Y. H. e Lievonen, S.M. 2002. State transitions and reaction rates in concentrated food systems. In: *Engineering and Food for the 21st Century*, ed. J. Welty-Chanes, G.V. Barbosa-Cánovas e J.M. Aguilera. Pp. 67-86, CRC Press, Boca Raton.
- Rosalen, P.L., Pearson, S.K. e Bowen, W.H. 1996. Effects of copper, iron and fluoride co-crystallized with sugar on caries development and acid formation in desalivated rats. *Archives on Oral Biology*, 41(11): 1003-1010.
- Shahidi, F. e Han, X.-Q. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33(6): 501-547.
- Swisher, H.E. e Swisher, L.H. 1980. Lemon and lime juices. In: *Fruit & Vegetable Juice Processing Technology*, ed. Nelson, P.E. e Tressler, D.K., 3rd ed., AVI Publishing Co., Westport, pp. 144-179.
- Tavare, N.S. 1994. *Industrial Crystallization. Process Simulation Analysis and Design*. Plenum Press, New York, 527 pp.
- Telis, V.R.N. 1996. *Estudo das Alterações Estruturais na Gema de Ovo Durante o congelamento*. Tese de doutorado. 148 p. FEA/UNICAMP. Campinas.
- US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory. *Homepage service*
<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/>, 04/11/03
- Vazquez, A. e Beristain, C.I. 1998. Co-crystallization of cucumber concentrate. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*, 48(3): 247-249.