



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

**KATIELI MARTINS TODISCO**

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE COBERTURAS COMESTÍVEIS  
COM REAPROVEITAMENTO DOS SUBPRODUTOS DA  
GOIABA SOBRE A SECAGEM E SOBRE A QUALIDADE  
NUTRICIONAL E SENSORIAL DE GOIABAS VERMELHAS**

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO  
2016**

**KATIELI MARTINS TODISCO**

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE COBERTURAS COMESTÍVEIS  
COM REAPROVEITAMENTO DOS SUBPRODUTOS DA  
GOIABA SOBRE A SECAGEM E SOBRE A QUALIDADE  
NUTRICIONAL E SENSORIAL DE GOIABAS VERMELHAS**

Tese apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO  
2016**

Todisco, Katieli Martins.

Efeito da aplicação de coberturas comestíveis com reaproveitamento dos subprodutos da goiaba sobre a secagem e sobre a qualidade nutricional e sensorial de goiabas vermelhas / Katieli Martins Todisco. -- São José do Rio Preto, 2016

138 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Maria Aparecida Mauro

Coorientador: Natália Soares Janzantti

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

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos - Desidratação. 3. Goiaba - Secagem. 4. Revestimentos para comestíveis. 5. Pectina. 6. Antioxidantes. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 664.028.4

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

**KATIELI MARTINS TODISCO**

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE COBERTURAS COMESTÍVEIS  
COM REAPROVEITAMENTO DOS SUBPRODUTOS DA  
GOIABA SOBRE A SECAGEM E SOBRE A QUALIDADE  
NUTRICIONAL E SENSORIAL DE GOIABAS VERMELHAS**

Tese apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti

**COMISSÃO EXAMINADORA**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro

Prof. Dr. Joel Fernando Nicoleti

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivanise Guilherme Branco

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Regina Nicoletti Telis

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ellen Silva Lago-Vanzela

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO  
2016**

A Deus, por sempre me fazer trilhar o caminho certo.  
E a minha família, por estarem ao meu lado na busca desse sonho.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela força, fé e por sempre colocar em meu caminho pessoas tão maravilhosas e amigas.

A Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro, por todos os ensinamentos e lições ao longo dessa caminhada.

A Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti, pela co-orientação, pelo conhecimento oferecido, e por sempre ser atenciosa.

Aos professores membros da banca examinadora pela colaboração muito valiosa dada ao meu trabalho.

Ao professor Maurício Boscolo pela colaboração, e por ter disponibilizado o laboratório de Sucroquímica e Química Analítica da Unesp, para a realização das análises de compostos voláteis. E principalmente a técnica Daniela pela grande ajuda e amizade.

Agradeço ao LME-IQ da Unesp de Araraquara pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e aos técnicos Antônio e Juan.

À professora Vania, sempre muito amável e por ceder seu laboratório para o uso do DSC e ao amigo Ezequiel por toda a ajuda e apoio.

À professora Célia, pela disposição de seu laboratório e de seus alunos para as análises de raio X.

Ao técnico Ginaldo pela ajuda e pelas conversas animadas.

A todos os professores e técnicos do DETA, por toda atenção e disponibilidade durante esses anos.

Às minhas grandes e valiosas amigas Viviane, Irene, Mariana, Ana Paula, Ana Maria, Laís, pela amizade, e principalmente pela paciência.

A todos os colegas do departamento, pela amizade e colaboração.

À minha grande amiga Helena, obrigada por toda a ajuda e pela valiosa amizade.

Aos meus amigos de corrida, pelo companheirismo e pela diversão.

À PURAC Sínteses – Brasil pelo fornecimento de lactato de cálcio.

À Danisco pelo suprimento de pectina amidada de baixa metoxilação.

Aos meus pais por me apoiarem acima de todas as dificuldades as quais passamos e por terem feito o impossível para eu chegar até aqui.

Aos meus irmãos por terem me ajudado na realização deste sonho.

A CAPES pela bolsa de doutorado.

A FAPESP (Proc 2014/11514-8) pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Quando o homem aprender a respeitar até o menor ser da criação, seja animal ou vegetal, ninguém precisará ensiná-lo a amar seu semelhante." - Albert Schwweitz*

## **RESUMO**

Neste trabalho propôs-se investigar o uso de subprodutos oriundos da goiaba para o desenvolvimento de coberturas comestíveis à base de pectina a serem aplicadas sobre goiabas em pedaços, avaliando seu efeito sobre a cinética de secagem e sobre características físico-químicas, compostos bioativos, fração volátil e aceitação sensorial da fruta desidratada. Goiabas vermelhas foram selecionadas pelo teor de sólidos solúveis (10 °Brix). A polpa da goiaba foi cortada em rodelas de 2,2 cm de diâmetro enquanto as cascas e o miolo com sementes foram triturados e peneirados, formando um purê de subprodutos. Foi utilizado um delineamento fatorial completo para duas variáveis independentes, temperatura de secagem e concentração de subprodutos nas coberturas ( $2^2$ ), com quatro pontos axiais e cinco repetições do ponto central, com o objetivo de identificar as condições ótimas para retenção dos compostos bioativos, bem como para difusão da água durante a secagem de rodelas de goiaba. Para isso, o subproduto foi incorporado a uma solução aquosa com 2% de pectina amidada de baixa metoxilação, em concentrações variando de 0 a 50% de subprodutos sobre a solução total, que foi aplicada em fatias de goiaba e gelificada por imersão em solução de lactato de cálcio, previamente à secagem com ar quente aquecido (45,9 a 74,1 °C). Como resultado, pôde-se observar que temperaturas em torno de 60 °C e concentrações de subprodutos de até 25% proporcionaram, simultaneamente, retenções significativas de carotenoides e de compostos fenólicos totais nas goiabas desidratadas. Em relação à cinética de secagem, a difusividade foi principalmente afetada pela temperatura, sendo que a concentração exerceu influência muito pequena, quase não afetando os tempos de secagem. Após esse estudo, foi selecionada a condição de temperatura de secagem de 60 °C, e a solução composta por 25% de subprodutos, para as próximas etapas. Coberturas compostas somente por pectina e por pectina com incorporação de subprodutos, na condição previamente selecionada, também foram investigadas na forma de filmes, com o intuito de avaliar seu comportamento separadamente da fruta. Foram determinadas características estruturais e morfológicas, propriedades físicas, térmicas e de sorção dos filmes. Os filmes compostos por pectina e subprodutos não apresentaram temperaturas de transição vítreia (Tgs), somente a polpa de goiaba desidratada apresentou transição de fase em torno de 30 °C. A adição dos subprodutos proporcionou certa cristalinidade ao filme de pectina, enquanto que os açúcares elevaram ligeiramente a capacidade de retenção de água do filme. A temperatura de transição vítreia encontrada na polpa de goiaba indicou que se a fruta desidratada apresentar níveis mais elevados de umidade à temperatura ambiente, esta se encontrará em estado gomoso, o que

pode trazer maciez à fruta, que é bastante granulosa, como observado através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas de raios X (DRX) dos filmes de pectina mostraram comportamento amorfo e cristalino, simultaneamente. No filme de pectina que continha subprodutos de goiaba foram encontrados valores coincidentes com picos característicos de celulose microcristalina, sugerindo que os subprodutos proporcionaram maior cristalinidade a este filme. As imagens obtidas na microscopia (MEV) exibiram boa integração das coberturas comestíveis com a superfície da fruta em pedaços, mostrando que as coberturas se aderem à fruta, não modificando sua estrutura. Por fim, amostras de goiaba desidratadas sem coberturas e com coberturas elaboradas à base de pectina e pectina com subprodutos, esta última na condição previamente selecionada, foram avaliadas quanto à sua composição volátil, conteúdo de substâncias antioxidantes e aceitação sensorial. Na análise de aceitação sensorial, não houve diferença significativa entre as goiabas desidratadas para os atributos aparência, cor e impressão global, e intenção de compra. O atributo aroma foi o melhor avaliado, sendo que a goiaba com cobertura de pectina recebeu a maior media. Em relação ao perfil volátil das amostras desidratadas, verificou-se que a secagem em si traz perdas significativas nos compostos presentes na goiaba. No entanto, os principais compostos permaneceram após a secagem, e outros, como o hexanal ou o 1-hexanol, ficaram mais evidentes nas amostras secas. Os compostos antioxidantes apresentaram maiores retenções nas amostras com coberturas compostas por pectina e subprodutos, mostrando que os subprodutos conferiram mais efetividade aos revestimentos na goiaba.

**Palavras chave:** cinética de secagem, difusão, pectina, propriedades térmicas, compostos antioxidantes, perfil volátil.

## **ABSTRACT**

This work aimed to assess the use of guava byproducts to develop edible pectin-based coatings to be applied on pieces of guava, evaluating its effect on the drying kinetics and on physicochemical characteristics, bioactive compounds, volatile fraction and the sensory acceptance of the dehydrated fruit. Red guavas were sourced in São José do Rio Preto – São Paulo, and selected for their soluble solid content (10 °Brix). The guava pulp was cut into slices of 2.2 cm in diameter, while the peel and the core containing seeds were triturated and sieved, resulting in a byproducts puree. A complete factorial design was used for two independent variables (temperature and concentration of byproducts in the coatings ( $2^2$ )) with four axial points and five repetitions from the central point, in order to identify the optimum conditions for bioactive compounds retention, as well as water diffusion during the drying process of guava slices. For this, byproducts were mixed with a low-methoxyl amidated pectin solution (2%, w/w), at concentrations ranging from 0 to 50%. The solution was applied on guava slices and immersed into a gelling solution of calcium lactate prior to hot-air drying (45.9 to 74.1 °C). It was observed that temperatures around 60 °C and byproducts concentrations up to 25% simultaneously provided significant retention of carotenoids and total phenolic compounds in the dehydrated guava. Regarding the drying process, diffusivity was affected mainly by the temperature while byproduct concentration had a very small influence and almost did not change the drying times. After this study, temperature of 60 °C and the pectin coating solution with 25% of byproducts was selected for the next steps. Coatings made only with pectin and with pectin and those with 25% of byproducts were also assessed as films, in order to verify its behavior separated from the fruit. The structural and morphological film characteristics, physical and thermal properties and water sorption capacity were determined. The films made with pectin or pectin and byproducts showed no glass transition temperature (Tg), where as the dehydrated guava pulp showed a Tg around 30 °C. The byproducts incorporation provided certain crystallinity to the pectin film, while the sugars slightly increased the film ability to retain water. The temperature of glass transition found in guava pulp showed that if the dehydrated fruit had higher levels of moisture at room temperature, it would become rubbery, which may bring softness to the fruit, that is a very granular material, as observed by images obtained by the scan electronic microscopy (SEM). The X-Ray diffractogram (XRD) of pectin films showed a crystalline and amorphous behavior, simultaneously. Values similar to characteristic peaks of microcrystalline cellulose were found for the films with pectin and guava byproducts, suggesting that the byproducts

provided more crystallinity to the film. The images obtained by the microscopy (SEM) showed good interaction between the edible coatings and the fruit surface, because they adhered to the fruit without changing its structure. Finally, dehydrated guavas with pectin coating, with pectin and byproducts coating and without coating were evaluated according to their volatile composition, antioxidant compound content and sensory acceptance. The sensory acceptance analysis of the dried samples did not show significant differences for appearance, color, over all acceptance and purchase intent. The higher scores were attributed to the aroma, with the higher mean given to the pectin coated samples. As for the volatile profile of the dehydrated samples, it was observed that the drying process caused significant losses of these compounds in guavas; however, the main compounds remained after the drying and others, such as hexanal or 1-hexanol, became more evident in the dried samples. The antioxidant compounds showed more retention in the samples covered with pectin and byproducts, evidencing that the coatings with byproducts were more effective.

**Keywords:** drying kinetics, diffusion, pectin, thermic properties, antioxidants compounds, volatile profile

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	26
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
Referências Bibliográficas.....	27
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>30</b>
3.1 GOIABA.....	30
3.2 SUBPRODUTOS DE FRUTAS.....	31
3.3 COMPOSTOS VOLÁTEIS EM FRUTAS.....	32
3.3.1 Separação e Identificação de Compostos Voláteis.....	33
3.4 REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS APLICADOS EM PRODUTOS DESIDRATADOS.....	34
3.4.1 Pectina.....	37
3.4.2 Pectina de baixa metoxilação amidada.....	38
3.5 PROPRIEADEADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS.....	38
3.5.1 Temperatura de transição vítreia (Tg).....	38
3.5.2 Isotermas de Sorção.....	40
3.6 SECAGEM DE ALIMENTOS.....	41
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
<b>CAPÍTULO I - Effects of pectin edible coatings incorporated with guava by-products on the drying kinetics and quality of dried red guava.....</b>	<b>52</b>
ABSTRACT.....	53
1. INTRODUCTION.....	54
2. MATERIALS AND METHODS.....	55
2.1 Materials.....	55
2.2 Sample Preparation.....	55
2.3 Coating Preparation.....	55
2.4 Hot-Air Drying.....	56
3. ANALYTICAL PROCEDURES.....	56
3.1 Water content.....	56
3.2 Total Carotenoid Content .....	56
3.3 Total Phenolic Content.....	58
4. DETERMINATION OF RETENTION .....	58

5. DRYING KINETICS AND EFFECTIVE DIFFUSIVITY .....	58
5.1 Empirical models.....	59
6. EXPERIMENTAL DESIGN AND STATISTICAL ANALYSIS.....	59
7. RESULTS.....	61
7.1 Bioactive Compounds.....	61
7.2 Drying kinetics .....	68
8. CONCLUSION.....	71
9. ACKNOWLEDGEMENTS.....	72
10. REFERENCES.....	72
<b>CAPÍTULO II - Caracterização de coberturas comestíveis à base de pectina e subprodutos de goiaba vermelha.....</b>	<b>76</b>
RESUMO.....	77
1. INTRODUÇÃO.....	78
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
2.1 Materiais.....	80
2.2 Preparação das coberturas e filmes comestíveis.....	81
2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	82
2.4 Análise de difração de Raio X (DRX).....	82
2. Análise de Microscopia (MEV).....	82
2.6 Isotermas de Sorção.....	82
2.6.1 Modelos matemáticos de isotermas.....	83
2.6.2 Método Estatístico.....	83
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	84
3.2 Raios X.....	88
3.3 Análise de Microscopia – MEV.....	90
3.4 Isotermas de sorção.....	92
4. CONCLUSÃO.....	96
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
<b>CAPÍTULO III - Efeito da adição de coberturas comestíveis nos compostos bioativos, perfil de voláteis e aceitação em goiabas vermelhas desidratadas.....</b>	<b>103</b>
RESUMO.....	104
1. INTRODUÇÃO.....	105
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	106
2.1 Materiais.....	106

2.1.1 Coberturas Comestíveis.....	106
2.1.2 Secagem Convectiva.....	107
2.2 Métodos.....	107
2.2.1 Determinação dos Compostos Bioativos e Atividade Antioxidante.....	107
2.2.2 Análise sensorial.....	108
2.2.3 Análise dos compostos voláteis.....	109
2.3 Análise Estatística.....	110
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
3.1 Compostos Bioativos das goiabas desidratadas.....	110
3.2 Análise de aceitação das goiabas desidratadas.....	113
3.3 Perfil volátil das goiabas desidratadas.....	115
4. CONCLUSÃO.....	120
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
Anexo 1.....	126
Anexo 2.....	127
Anexo 3.....	128
Anexo 4.....	129
Anexo 5.....	131
CONCLUSÕES GERAIS.....	133
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
APÊNDICE I: ENSAIOS PRELIMINARES.....	136

## LISTAS DE FIGURAS

<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de um termograma obtido por DSC, de uma transição de primeira ordem.....	39
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática de um termograma obtido por DSC, de uma transição de segunda ordem.....	40
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>52</b>
<b>Fig 1.</b> Response surface plot of total carotenoid retention (TC Ret, %) as a function of the drying temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %).....	62
<b>Fig 2.</b> Response surface plot of total phenolic compound retention (TPC Ret, %) as a function of the drying temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %).....	65
<b>Fig. 3.</b> Profiles for predicted values of total carotenoid retention (TC Ret, %) and total phenolic compound retention (TPC Ret, %), individual desirability functions ( $d_i$ ) and overall desirability ( $D$ ) as a function of the temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %).....	67
<b>Fig. 4.</b> Response surface plot of diffusion coefficients ( $D_{eff}$ ) as a function of the drying temperature (T, °C) and percentage of guava by-products (BP, %).....	68
<b>Fig. 5.</b> Comparison between moisture ratio content (MR) observed and calculated, according to the empirical models, as a function of drying time of guava slices submitted to the different treatments: <b>(a)</b> coated with 25% BP concentration and non-coated, dried at 60 °C; <b>(b)</b> coated with different BP concentrations and dried at lower temperatures (50.°C and 45.9 °C); <b>(c)</b> coated with different BP concentrations and dried at 60 °C; <b>(d)</b> coated with different BP concentrations and dried at higher temperatures (70 °C and 74,1 °C) .....	69
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 1.</b> Termograma de polpa de goiaba desidratada.....	86
<b>Figura 2.</b> Termogramas de filmes a base de pectina (a) e subprodutos (b).....	87
<b>Figura 3.</b> Espectro de raios X da pectina pura (A) e do filme de pectina (B).....	89
<b>Figura 4.</b> Espectro de raios X da celulose microcristalina (A) e do filme composto	89

por subprodutos (B).....

**Figura 5.** Micrografias da cobertura a base de pectina e subprodutos aplicadas em goiabas desidratadas, observadas em microscópico eletrônico de varredura (MEV), aumento de 20×): (A) goiaba desidratada; (B) filme de pectina com subprodutos (67 g de subprodutos secos/100 g matéria seca); (C1) cobertura comestível de pectina adicionada à fruta; (C2) cobertura comestível de pectina adicionada à fruta; (D1) cobertura comestível de pectina com subprodutos (67 g subprodutos secos/100 g matéria seca) adicionada à fruta; (D2) Cobertura comestível de pectina com subprodutos de goiaba (76 g subprodutos secos/100 g matéria seca) adicionada à fruta; (D3) cobertura comestível de pectina com subprodutos de goiaba (86 g subprodutos secos/100 g matéria seca) adicionada à fruta (aumento de 20×).....

91

**Figura 6.** Valores experimentais e teóricos, determinados pelo modelo de BET, para isoterma de sorção de goiaba fresca a 30 °C.....

94

**Figura 7.** Valores experimentais e teóricos, determinados pelo modelo de GAB, para isotermas de sorção de filme de pectina e filme de pectina e subprodutos.....

95

## LISTA DE TABELAS

<b>CAPÍTULO I.....</b>	52
<b>Table 1.</b> Central Composite Rotatable Design arrangement, coded (uncoded) levels of temperature (T) and percentage of guava by-products ( <i>BR</i> ) pectin-based coating solution; water content, total carotenoid and total phenolic contents, before after drying.....	57
<b>Table 2.</b> Central Composite Rotatable Design arrangement, coded and (uncoded) levels of temperature (T) and percentage of by-products added to the edible coating ( <i>BR</i> ), responses based on bioactive compounds retention and on effective diffusion coefficients and corresponding $R^2$ and <i>P</i> (%) for the Eq. (4) fittings.....	63
<b>Table 3.</b> The regression model of the total carotenoid retention, total phenolics retention and diffusivity.....	64
<b>Table 4.</b> Analysis of variance of the influence and significance of the effect of temperature ( <i>T</i> , °C) and by-products concentration $x_2$ (BP, %) factors on total carotenoids retention ( $Y_1$ ), total phenolic content retention ( $Y_2$ ) and effective diffusion coefficients $D_{eff}(Y_3)$ .....	66
<b>Table 5.</b> Parameters determined according the Newton, Page, and Henderson-Pabis models, coefficients of determination ( $R^2$ ) and mean relative error, <i>P</i> (%), as a function of levels of temperature ( <i>T</i> , °C) and percentage of guava by-products (BP, %) added to the pectin coating.....	70
<b>CAPÍTULO II.....</b>	76
<b>Tabela 1.</b> Modelos de isotermas de sorção.....	84
<b>Tabela 2.</b> Temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ) e variação do calor específico na respectiva temperatura ( $\Delta Cp$ ) temperaturas de transição de primeira ordem e respectivos calores latentes ( $\Delta H$ ).....	85
<b>Tabela 3.</b> Coeficientes das equações de BET, GAB, Henderson, Halsey e Oswin, coeficiente de determinação $R^2$ e média relativa dos resíduos, <i>P</i> (%), de isotermas de dessorção de goiaba fresca e de adsorção de filmes à base de pectina.....	93
<b>CAPÍTULO III.....</b>	103
<b>Tabela 1.</b> Compostos bioativos e atividade antioxidante total nas amostras de goiaba com ou sem cobertura antes e após a secagem a 60 °C, além dos valores de retenção	113

(R).....

**Tabela 2.** Média dos atributos aparência, cor, impressão global e aroma, e da intenção de compra para as goiabas desidratadas com cobertura e com cobertura de pectina e pectina com subprodutos..... 115

**Tabela 3.** Alguns compostos voláteis presentes em goiaba fresca, goiaba sem cobertura e seca a 60 °C, goiaba com adição de cobertura de pectina e seca a 60 °C e goiaba com adição de cobertura de subprodutos da goiaba e seca a 60 °C..... 118

## 1. INTRODUÇÃO

A produção, o comércio e consumo de frutas tropicais e exóticas tem aumentado significativamente no mercado nacional e internacional devido às suas propriedades sensoriais, nutricionais e funcionais (SOUZA FILHO et al., 2002; MARTINÉZ et al., 2012). A goiaba (*Psidium guajava* L.), da espécie Myrtaceae, é uma fruta tropical, cultivada principalmente na América do Sul, norte da África e sudeste da Ásia. É amplamente consumida na sua forma fresca, em função do seu sabor agradável, e também como alimento processado na forma de sucos, geleias, doces e sorvetes (STEINHAUS et al., 2008; LEE et al., 2010). Possui alto valor nutritivo, constituído principalmente por vitamina C, compostos fenólicos, carotenoides como β-caroteno e licopeno, além de minerais e fibras. Muitos destes compostos exibem propriedades antioxidantes que atuam minimizando os danos oxidativos causados ao organismo pelas espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, prevenindo doenças crônicas degenerativas não transmissíveis, como câncer, atherosclerose, entre outras (ALBUQUERQUE et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2011).

O Brasil, além de possuir uma grande área territorial, é um país que reúne condições climáticas favoráveis para a agricultura. Durante a safra da fruta seu consumo *in natura* cresce devido à redução do preço e da alta qualidade, mas este fato não é suficiente para evitar o desperdício acarretado pelo excedente da produção. A goiaba é uma fruta altamente perecível, apresentando uma alta taxa de respiração pós-colheita que ocasiona um rápido amadurecimento durante o armazenamento. Portanto, é de grande importância encontrar soluções viáveis para reduzir as perdas e melhorar a qualidade dos frutos de goiaba após a colheita (QUEIROZ et al., 2007; HONG et al., 2012).

A indústria de processamento de frutas lida com uma grande porcentagem de subprodutos, produzidos nas diferentes fases do processo, os quais incluem as cascas, sementes e frutas impróprias para o processo. Muitas vezes, os subprodutos destas frutas possuem teores de compostos bioativos maiores do que a própria fruta. Novas aplicações para estes subprodutos podem melhorar a rentabilidade do processamento de frutas tropicais, pela conversão desses subprodutos em ingredientes alimentícios e outros materiais com valor agregado (SILVA et al., 2014; CERQUEIRA et al., 2011; SOUZA, 2009; MARTINÉZ et al., 2012). Os processos pós-colheita possuem a finalidade de conservar os alimentos por períodos maiores de tempo, conservando suas características e nutrientes.

A secagem de alimentos é um processo tecnológico de grande importância para a conservação e distribuição de matérias-primas com alto conteúdo de água, como frutas e

hortaliças. A umidade alta é um fator de degradação da qualidade destes alimentos e, para isso, sua secagem a reduz a níveis suficientes para que os vegetais se tornem estáveis à degradação química e microbiana. No entanto, a desidratação é inevitavelmente acompanhada por alterações físicas, químicas e biológicas, as quais também afetam a qualidade do produto final. As técnicas de secagem utilizadas promovem a vaporização da água de um alimento usando o calor por condução, convecção e radiação, sendo o vapor posteriormente removido através do ar forçado. A secagem convectiva consiste na utilização de ar fornecido por um aquecedor e um ventilador para distribuir o ar quente, e uma câmara de secagem com as amostras diretamente expostas ao fluxo contínuo de ar quente (PATIL et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2016).

O processo de secagem traz modificações importantes na composição química e no valor nutritivo dos produtos vegetais. Modificações químicas procedentes da secagem incluem as reações de Maillard, degradação das vitaminas, oxidação lipídica, mudanças na cor e no sabor. Para prevenir ou minimizar essas alterações os vegetais podem ser submetidos a tratamentos antes do processo de secagem. Pré-tratamentos podem melhorar significativamente a retenção dos nutrientes, mas a sua escolha deve estar de acordo com as características do produto e com perdas mínimas dos compostos que trazem benefícios para a saúde (OLIVEIRA et al., 2016).

Coberturas comestíveis são finas camadas de materiais comestíveis aplicadas em produtos, que desempenham um importante papel na preservação de alimentos. Nos últimos anos, o interesse na aplicação de revestimentos comestíveis para alimentos altamente perecíveis, tais como minimamente processados, tem aumentado devido às suas vantagens e potenciais aplicações. Coberturas comestíveis têm sido desenvolvidas como uma alternativa tecnológica com o intuito de reduzir as taxas de trocas gasosas e a perda de água de frutas e hortaliças, ou ainda para carrear substâncias de interesse como aditivos para controlar reações prejudiciais à sua qualidade (ORIANI et al., 2014; BITENCOURT et al., 2014; MORAES et al., 2008).

Os biopolímeros mais utilizados na elaboração de filmes e coberturas comestíveis são as proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, zeína e proteínas miofibrilares), os polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato e carragena) e os lipídios (monoglicerídeos acetilados, ácido esteárico, ceras e ésteres de ácido graxo) ou a combinação dos mesmos (VICENTINO et al., 2011).

Algumas coberturas formadas à base de hidrocoloides são eficientes barreiras ao

oxigênio (GONTARD et al., 1996). Essa propriedade pode ser útil na fabricação de alimentos desidratados, desde que o revestimento não restrinja efetivamente a transferência de umidade. Reações de oxidação são uma das maiores causas de degradação de vitaminas, sendo que as coberturas teriam o papel de diminuir tais reações ao atuar como barreira ao oxigênio.

Há indicativos de que, durante o processo de secagem convectiva, revestimentos possam exercer efeito protetor em relação à oxidação de nutrientes, contribuindo também para a melhoria dos atributos de aparência. A aplicação de coberturas comestíveis anteriormente à secagem, como à base de amido (LAGO-VANZELA et al., 2013), de proteína de soro de leite e goma alfarroba (SILVA, 2013) e de pectina (GARCIA et al., 2014), tem mostrado resultados promissores. No trabalho de Lago-Vanzela et al. (2013) foi observada maior retenção dos carotenoides em fatias de abóboras pré-tratadas, em comparação às frescas, o que foi atribuído à proteção que as coberturas exerceram em relação à oxidação dos pigmentos. Nos dois outros trabalhos foi verificada maior retenção de vitamina C em frutas.

Considerando o aproveitamento de sobras de fruta que seriam descartadas, este trabalho investiga o aproveitamento de subprodutos obtidos das cascas e miolo com sementes, oriundos da goiaba, triturados e incorporados a coberturas comestíveis à base de pectina, para serem aplicadas à fruta em pedaços, antes da secagem.

Inicialmente, avaliou-se como as coberturas com e sem agregação de subprodutos afetam a cinética de secagem e a retenção de compostos bioativos durante o processo.

Além disso, para uma adequada utilização de filmes e coberturas desidratadas, é necessário estabelecer critérios de estabilidade relacionados à secagem e ao armazenamento, especialmente por meio do conhecimento de propriedades como capacidade de sorção de água, transição vítreia e extensão da cristalinidade, mas também por meio de imagens como aderência das coberturas à fruta em pedaços. Em seguida, foi realizada a caracterização das propriedades físicas e térmicas de filmes fabricados à base de pectina, com e sem incorporação de subprodutos de goiaba vermelha, com o intuito de serem utilizados como coberturas comestíveis sobre pedaços de goiabas, aplicadas antes da desidratação da fruta.

Por fim, uma avaliação mais ampla da qualidade desses produtos foi realizada, por meio da comparação entre a fruta sem cobertura, com cobertura de pectina e com cobertura de pectina incorporada de subprodutos de goiaba. A avaliação nutricional constou da análise de compostos bioativos e atividade antioxidante, além da análise sensorial e análise do perfil de voláteis.

O conjunto destas investigações é voltado para a utilização de subprodutos do

processamento de frutas incorporados a coberturas comestíveis a serem aplicadas em frutas, previamente à secagem, e agrega conhecimento ao campo de desenvolvimento de novas tecnologias para a melhoria da qualidade de frutas desidratadas.

A apresentação do trabalho está dividida em introdução, objetivos, revisão bibliográfica geral sobre os temas abordados e três capítulos com os resultados da pesquisa, na forma de artigos, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussões, conclusões e referências bibliográficas.

Capítulo I: ‘Effects of pectin edible coatings incorporated with guava by-products on the drying kinetics and quality of dried red guava’: apresenta o efeito de temperaturas de secagem e de composição de coberturas comestíveis à base de pectina com incorporação de subprodutos sobre a cinética de secagem e a qualidade de goiabas vermelhas desidratadas. Um delineamento experimental foi realizado para otimizar a retenção de nutrientes durante a secagem.

Capítulo II: ‘Caracterização de coberturas comestíveis à base de pectina e subprodutos de goiaba vermelha’: apresenta a caracterização físico-química de filmes à base de pectina, com e sem incorporação de subprodutos, e avalia a adequação dos mesmos para aplicação como coberturas comestíveis.

Capítulo III: ‘Efeito da adição de coberturas comestíveis sobre o perfil de voláteis, análise de aceitação e compostos bioativos de goiabas vermelhas desidratadas’: apresenta uma avaliação da qualidade da goiaba desidratada, comparando frutas sem cobertura, frutas com cobertura de pectina e com cobertura de pectina e subprodutos agregados, bem como apresenta a quantificação dos bioativos, perfil de voláteis e análise de aceitação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Com o intuito de aproveitar subprodutos provenientes das cascas e do miolo de goiabas vermelhas e melhorar a qualidade de goiabas desidratadas, esta pesquisa teve como objetivo investigar o uso de coberturas comestíveis à base de pectina e subprodutos aplicadas previamente à secagem e seus efeitos sobre a cinética de secagem e as propriedades físico-químicas do produto desidratado.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar os efeitos da composição de coberturas e temperaturas sobre a cinética de secagem e difusividade de água em goiabas e otimizar a retenção de nutrientes através de um planejamento experimental;

Avaliar propriedades físicas e térmicas de coberturas comestíveis à base de pectina e subprodutos, na forma de filmes, utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação da capacidade de sorção de água;

Avaliar a retenção de nutrientes, composição volátil e aceitação sensorial de amostras sem cobertura, com coberturas de pectina e de pectina incorporada com subprodutos de goiaba.

## Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, E. M. B.; ALMEIDA, F. A. C.; GOMES, J. P.; ALVES, N. M. C.; SILVA, W. P. Production of “peanut milk” based beverages enriched with umbu and guava pulps. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 14, n. 1, p. 61-67, 2015.
- BITENCOURT, R. G.; POSSA, A. M. M.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F. Antimicrobial and aromatic edible coating on fresh-cut pineapple preservation. **Ciência Rural**, v. 44, n. 6, p. 1119-1125, 2014.
- CERQUEIRA, T. S.; JACOMINO, A. P.; SASAKI, F. F. ALLEONI, A. C. C. Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. **Revista Bragantia**, v. 70, n. 1, p. 216-221, 2011.
- FRIAS, J. M.; OLIVEIRA, J. C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 255-262, 2001.
- GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology (Print)**. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2828-2839, 2014.
- GONTARD, N.; THIBAULT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of relative humidity and film composition on oxygen. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 44, p. 1064-1069, 1996.
- HONG, K.; XIE, J.; ZHANG, L.; SUN, D.; GONG, D. Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of guava (*Psidium guajava* L.) fruit during cold storage. **Scientia Horticulturae**, v. 144, p. 172-178, 2012.
- LEE, S.; CHOI, H. K.; CHO, S. K.; KIM, Y. S. Metabolic analysis of guava (*Psidium guajava* L.) fruits at different ripening stages using different data-processing approaches. **Journal of Chromatography B**, v. 878, p. 2983-2988, 2010.

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

MARTINÉZ, R.; TORRES, P.; MENESES, M. A; FIGUEROA, J. G.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A.; VIUDA-MARTOS, M. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fibre concentrate. **Food Chemistry**, v. 135, p. 1520-1526, 2012.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 738-745, 2008.

OLIVEIRA, S. M.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Influence of Drying Processes and Pretreatments on Nutritional and Bioactive Characteristics of Dried Vegetables: A Review. **Food Engineering Reviews**, v. 8, p. 134-163, 2016.

OLIVEIRA, D. S.; AQUINO, P. P.; RIBEIRO, S. M. R.; PROENÇA, R. P. C.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Vitamina C, carotenoides, fenólicos totais e atividade antioxidante de goiaba, manga e mamão procedentes da Ceasa do Estado de Minas Gerais. **Acta Scientiarum Health Sciences**, v. 33, n. 1, p. 89-98, 2011.

ORIANI, V. B.; MOLINA, G.; CHIUMARELLI, M.; PASTORE, G. M.; HUBINGER, M. D. Properties of Cassava Starch-Based Edible Coating Containing Essential Oils. **Journal of Food Science**, v. 9, n. 2, p. 189-194, 2014.

PATIL, V.; CHAUHAN, A. K.; SINGH, R. P. Optimization of the spray-drying process for developing guava powder using response surface methodology. **Powder Technology**, v. 253, p. 230-236, 2014.

QUEIROZ, V. A. V.; BERBET, P. A.; MOLINA, M. A. B.; GRAVINA, G. A.; QUEIROZ, L. R.; DELIZA, R. Desidratação por imersão-impregnação e secagem por convecção de goiaba. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 10, p. 1479-1486, 2007.

STEINHAUS, M.; SUNICO, D.; POLSTER, J.; OSORIO, C.; SCHIEBERLE, P. Characterization of the Aroma-Active Compounds in Pink Guava (*Psidium guajava* L.) by Application of the Aroma Extract Dilution Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4120-4127, 2008.

SILVA, K. de S. **Efeitos dos agentes de impregnação e coberturas comestíveis sobre a secagem e sobre a qualidade física e nutricional do abacaxi**. Tese. Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’ – UNESP, 199 p, 2013.

SILVA, L.M.; HILL, L.E.; FIGUEIREDO, E.; GOMES, C.L. Delivery of phytochemicals of tropical fruit by-products using poly (DL-lactide-co-glycolide) (PLGA) nanoparticles: Synthesis, characterization, and antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v.165, p. 362-370, 2014.

SOUZA, J. S. **Secagem de misturas de polpas de frutas tropicais em leito de jorro**. Tese. Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SOUZA FILHO, M. S. M.; LIMA, J. R.; NASSU, R. T.; BORGES, M. F. Nota Prévia: Avaliação Físico-química e Sensorial de Néctares de Frutas Nativas da Região Norte e Nordeste do Brasil: Estudo Exploratório. **Brazilian Journal Food Technology**, n. 5, p. 139-143, 2002.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. Q.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 GOIABA**

A goiabeira (*Pisidium guajava* L) é uma árvore nativa da América Tropical, e no Brasil encontra-se distribuída naturalmente por todo o território nacional. Seu cultivo é muito importante sob o ponto de vista econômico e social, principalmente para o estado de São Paulo, que é responsável por mais de 60% da produção nacional desta fruta para o consumo *in natura* e industrial. A goiaba, de todas as espécies do gênero *Pisidium*, família Myrtaceae, é uma das frutas mais cultivadas comercialmente e o Brasil é o país que possui o maior número de variedades nativas de goiabeiras no mundo (MORGADO, 2010; MEHMOOD et al., 2014; MUSA et al., 2011).

O Brasil é um dos três maiores produtores de goiaba do mundo e a cultivar mais consumida é a ‘Pedro Sato’. A goiaba pode ser consumida como fruta fresca ou transformada em doces, geleias, néctares e sucos (AZZOLINI et al., 2005; MEHMOOD et al., 2014; VIEIRA et al., 2012). Botanicamente, a goiaba é um fruto que pode ser arredondado, ovalado ou em forma de pêra. A fruta varia de 25 - 102 mm de diâmetro e de 56 - 450 g de peso. A cor da casca da fruta madura é geralmente amarelada e a polpa pode ser branca, rosa, amarela ou creme. A polpa pode ser espessa com apenas algumas sementes em uma pequena cavidade ou fina, com numerosas sementes. Os frutos variam em sabor doce em algumas variedades, a azedas e muitos ácidas em outras. O aroma e sabor característico são bastante evidentes na maioria das variedades, mas em alguns tipos são mais leves e agradáveis (MEHMOOD et al., 2014 *apud* MENZEL, 1985).

A caracterização química da fruta é importante para o fornecimento de informações úteis na sua utilização. A goiaba é altamente nutritiva, de excelente sabor, rica em ácido ascórbico, vitamina A, ácidos cítrico, lático, míslico, oxálico e acético, bem como em açúcares e minerais. Segundo a tabela brasileira de composição de alimentos, a fruta tem em média 80,6 mg de ácido ascórbico/100 g, podendo este conteúdo variar de região e cultivar (TACO, 2011). Na polpa de goiaba são encontrados de 2,1-4,2 µg de β-caroteno/g e 53-66 µg de licopeno/g (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008), sendo que a atividade pró-vitamina A é calculada em 35 RAE (Equivalentes de Atividade de Retinol) (WILBERG; RODRIGUEZ-AMAYA, 1995).

O consumo de frutas tropicais e produtos derivados estão aumentando no mercado interno e externo, devido ao crescente reconhecimento de seus valores nutricionais. O Brasil possui um grande numero de espécies frutíferas nativas e exóticas pouco exploradas, de

potencial interessante para a agroindústria e uma possível fonte de renda para a população local. A produção dessas frutas representa uma oportunidade para os produtores locais obterem acesso a mercados especiais, onde os consumidores valorizam o caráter exótico e a presença de nutrientes capazes de prevenir doenças degenerativas (ALVES et al., 2008; RUFINO et al., 2010).

O consumo de frutas não é mais apenas resultado da aceitação ou “preferência”, mas também da preocupação com a saúde, pois a maioria das frutas possui alto conteúdo de nutrientes. Além dos nutrientes essenciais, muitas delas possuem consideráveis quantidades de micronutrientes, tais como minerais, fibras, vitaminas e compostos fitoquímicos. Evidências crescentes mostram a importância desses micronutrientes para a saúde humana. Dietas ricas em compostos antioxidantes como os carotenoides e compostos fenólicos, têm sido associadas com reduzido risco de doenças cardiovasculares e neurodegenerativas (BUENO et al., 2012; SILVA et al., 2014)

Em relação à goiaba, além de seu uso na alimentação, estudos farmacológicos mais recentes mostram que principalmente as folhas de goiabeiras são utilizadas em muitas partes do mundo, por sua função anti-inflamatória e para o controle do diabetes, hipertensão, alívio de dores e febre (GUTIÉRREZ et al., 2008). Há relatos da ação antifúngica, antibacteriana e antimicrobiana em folhas, frutos e raízes de goiabeira (CHAH et al., 2006).

RODRIGUEZ-AMAYA et al. (2007) ressaltam que, embora a goiaba fresca e os produtos oriundos de seu processamento sejam fontes de carotenoides importantes, como licopeno e β-caroteno, muitos processos podem acarretar perdas consideráveis destes valores e estudos são necessários para avaliar a retenção dos compostos bioativos nos produtos derivados.

### **3.2 SUBPRODUTOS DE FRUTAS**

Subprodutos de frutas são classificados como as cascas, sementes e partes de polpas não utilizadas, que são gerados nas diferentes etapas do processo industrial. Normalmente, não tendo uso definido, são desperdiçados e descartados (SILVA et al., 2014). A utilização eficiente, barata e ambientalmente racional dos subprodutos das indústrias agro alimentícias, é de grande importância para uma maior rentabilidade e um mínimo impacto ambiental. Uma das opções de maior valor é a recuperação de componentes bioativos de algumas plantas, que poderiam ser usados em produtos farmacêuticos, cosméticos e na indústria de alimentos (MAKRIS et al., 2007).

Com o incremento da atividade agroindustrial da fruticultura no Brasil, a geração de subprodutos tem aumentado de maneira proporcional. Nas regiões produtoras de goiaba para a industrialização, o descarte do subproduto gerado no processamento pode ser considerado um problema ambiental, embora esse produto possa ser fonte de nutrientes e compostos bioativos, com enorme potencial de agregação de valor (GORINSTEIN et al., 2011). A quantidade de subprodutos obtidos como resultado do processamento de frutas pode se aproximar ou até ultrapassar o peso do produto correspondente.

SILVA et al. (2014) estudaram a composição de compostos antioxidantes de polpas de goiaba e subprodutos da goiaba (cascas, restos de polpa e sementes) e relataram maiores valores de flavonóides amarelos, antocianinas e compostos fenólicos nos subprodutos do que na polpa, além de quantidades consideráveis de  $\beta$ -caroteno, licopeno e resveratrol. NASCIMENTO et al. (2010) avaliaram a atividade antioxidante de diferentes extratos de resíduos de goiaba, obtendo resultados relevantes em relação ao poder antioxidante em diferentes combinações de extratos.

### **3.3 COMPOSTOS VOLÁTEIS EM FRUTAS**

O sabor de um alimento é uma resposta integrada entre as sensações do gosto e aroma, sendo a sensação do gosto atribuída aos compostos não voláteis, tais como açúcares, sais e ácidos, responsáveis pelos cinco gostos básicos: salgado, doce, amargo, ácido e umami. O aroma, por sua vez, é constituído por dezenas ou centenas de compostos voláteis pertencentes a várias classes químicas e em diferentes concentrações. Ele é dado pela presença de compostos voláteis que impressionam os receptores olfativos e representa uma sensação bem mais complexa que a produzida pelo sabor, pois o olfato pode discriminar entre milhares de compostos (JÉLEN et al., 2012; VIEIRA, 2006; GARRUTI, 2001). O aroma é um fator de qualidade importante que influencia o consumidor a aceitar um determinado produto.

A associação da aparência e do aroma, que são percebidas antes do consumo, são as geradoras de uma impressão inicial que leva o consumidor a uma avaliação. A partir daí são inseridas outras sensações que condicionaram a resposta do indivíduo ao alimento (GARRUTI, 2001).

A percepção do aroma depende do impacto individual de cada um dos compostos voláteis presente em um alimento, mas é o resultado do balanço global entre eles. Nenhum constituinte individual é totalmente responsável pelo aroma característico de um alimento, mas em alguns produtos, existem um ou mais componentes que, sozinhos, lembram a

qualidade característica de seu aroma e são chamados de compostos de impacto. Os demais componentes que são necessários para produzir o sabor pleno do alimento são chamados de compostos contribuintes (GARRUTI, 2001).

O conhecimento científico dos compostos químicos responsáveis pelo sabor característico das frutas tropicais ou subtropicais justifica-se pela importância que estes desempenham na qualidade das frutas e seus produtos (NARAIN et al., 2004). A composição da fração volátil de alimentos é essencial para a caracterização e a identificação de alimentos. O sabor de um determinado produto, que é um dos principais atributos para análise sensorial e aceitação do consumidor, é dado pela combinação de (geralmente) muitas moléculas voláteis (BICAS et al., 2011.)

Na natureza, moléculas voláteis normalmente agem como sinais químicos que podem atrair polinizadores, detectar inimigos, e encontrar membros do sexo oposto (feromônios), além de outras propriedades. Em frutas e hortaliças, os compostos voláteis que representam o seu sabor característico são geralmente pertencentes a diferentes classes químicas como por ésteres, aldeídos, álcoois, ácidos, cetonas e terpenos ou seus derivados (BICAS et al., 2011).

O aroma da goiaba fresca é formado principalmente por uma mistura complexa de compostos voláteis, incluindo ésteres, terpenos, aldeídos, álcoois, ácidos e cetonas (PINO et al., 2008; PINO; BENT, 2013; PORAT et al., 2011), enquanto que a goiaba desidratada é constituída principalmente por terpenos, ésteres e aldeídos (NUNES et al., 2016).

### **3.3.1 Separação e Identificação de Compostos Voláteis**

A análise dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma exige a utilização de métodos bastante seletivos, sensíveis e eficientes, pois envolve a separação de um grande número de compostos, presentes em quantidades muito pequenas, que apresentam grande diferença em suas propriedades físico-químicas por pertencerem a variadas classes de compostos (JANZANTTI; FRANCO, 2004; GARRUTI, 2001).

A cromatografia gasosa (CG) constitui-se na técnica de separação mais indicada, pois apresenta um poder de resolução excelente, tornando possível a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Outro importante fator é a sua alta sensibilidade, necessitando de apenas pequenas quantidades de amostra para a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas (GARRUTI, 2001). A cromatografia gasosa não é uma técnica qualitativa eficiente, necessitando de técnicas auxiliares para a identificação segura das substâncias presentes na amostra. O acoplamento de

um espectrofotômetro de massas ao CG tem se tornado a principal ferramenta na pesquisa do sabor. O espectrômetro de massas é o instrumento mais utilizado na identificação dos compostos voláteis presentes nos alimentos. Após a separação na coluna cromatográfica, o composto volátil é enviado à fonte de íons, onde é bombardeado por elétrons de alta energia e são gerados íons, que são acelerados em direção ao analisador de massas, cuja função é separar os íons, resultando no espectro de massas típico do composto (GARRUTI, 2001; MIYAZAWA, 2009). A união da cromatografia gasosa com o espetrômetro de massas representa uma ferramenta eficaz na separação e na identificação de compostos provenientes de misturas complexas, sendo que estas técnicas são muito convenientes e úteis em análise de aroma.

O isolamento e a identificação dos compostos voláteis em frutas têm sido realizados através de várias técnicas, tais como: headspace dinâmico (HSD); destilação e extração simultânea (SDE), extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) (VIEIRA, 2006). Para a obtenção do perfil volátil de um determinado alimento, a SPME é, desde a sua invenção, o método predominante para essa finalidade. A razão é que ele oferece de maneira rápida a obtenção de um "perfil" de compostos voláteis, sendo uma das técnicas mais utilizadas em vários campos da química analítica, em aplicações principalmente ambientais, alimentos e aromas, pesquisa clínica e toxicológica. Ao olhar para os tipos de alimentos em que SPME foi utilizado para análise de aromas/compostos voláteis, o maior grupo foi o vinho, seguido de frutas/verduras, produtos lácteos, bebidas, carnes, especiarias e ervas, cereais, confeitoria, gorduras e óleos, frutos do mar/peixes e mel (JÉLEN et al., 2012).

### **3.4 REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS APLICADOS EM PRODUTOS DESIDRATADOS**

A secagem é aplicada em muitos alimentos, a fim de preservá-los durante o armazenamento e transporte. No entanto, a secagem implica não só em mudanças físicas, facilmente detectáveis pelo consumidor por meio de avaliação visual, mas também em modificações químicas, estas nem sempre são visíveis, mas são responsáveis por alterações na cor, sabor e valor nutricional, que comprometem a qualidade do produto final. As principais alterações químicas associadas com secagem estão relacionadas com a degradação dos fitoquímicos, como vitaminas, antioxidantes, minerais, pigmentos e outros compostos bioativos sensíveis ao calor, luz e oxigênio. Além disso, as perdas de nutrientes são

inevitavelmente associadas com a lixiviação como resultado da remoção de água a partir do vegetal durante o processo de secagem (OLIVEIRA et al., 2016).

Mesmo quando secas ou desidratadas, frutas e hortaliças podem sofrer alterações de deterioração durante o armazenamento, o que faz com que sua qualidade seja reduzida e diminua seu prazo de validade. Devido ao alto teor de açúcares, frutas secas, como passas, tâmaras, damascos, figos e ameixas tendem a se tornarem pegajosas e formarem aglomerados durante o armazenamento. Com o armazenamento prolongado, frutas secas desenvolvem na superfície um revestimento de glicose, frutose e ácido tartárico, que afeta a sua aparência. A exposição de frutas secas a baixa umidade promove uma maior perda de água do produto, fazendo com que o produto se torne duro e resistente (BAKER et al., 1994) .

Muitas técnicas de armazenamento foram desenvolvidas para ampliar o período de vida útil para frutas e hortaliças após a colheita e diminuir as perdas durante o transporte. A fim de evitar ou reduzir as perdas de nutrientes e, assim, melhorar a qualidade dos alimentos, pré-tratamentos são muitas vezes aplicados, como a aplicação de coberturas comestíveis. Tais revestimentos são feitos de materiais comestíveis, que são utilizados para revestir os produtos frescos, proporcionando uma barreira semipermeável a gases e vapor d'água (BALDWIN, 1994).

Os revestimentos aplicados às frutas inteiras representam um dos usos mais antigos de coberturas comestíveis, sendo que na China, nos séculos XII e XIII, cera era aplicada em laranjas e limões, para retardar a perda de água (DONHOWE; FENNEMA, 1994).

Tradicionalmente, os revestimentos comestíveis têm sido utilizados na indústria de alimentos como uma estratégia para reduzir os efeitos causados pelo processamento mínimo em frutas e hortaliças (ROJAS-GRAÜ et al., 2009). Eles são materiais finos e flexíveis elaborados com macromoléculas biológicas capazes de formar uma matriz contínua e contendo apenas aditivos de grau alimentício (MORAES et al., 2008). Em geral, possuem a função de inibir ou reduzir a migração de substâncias como água, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, aromas, dentre outros, exercendo o papel de barreiras semipermeáveis. Com isso, proporcionam aos alimentos uma aparência mais “atrativa”, além de aumentar sua vida de prateleira (DONHOWE; FENNEMA, 1994; VICENTINO et al., 2011).

Os biopolímeros mais utilizados na elaboração destes revestimentos são as proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, zeína e proteínas miofibrilares), os polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato e carragena) e os lipídios (monoglicerídeos acetilados, ácido esteárico, ceras e ésteres de ácido

graxo) ou a combinação dos mesmos (VICENTINO et al., 2011). Muitos revestimentos são formados a partir de uma suspensão de um agente espessante que, após a aplicação sobre frutas, forma uma película que atua como uma barreira às trocas gasosas e à perda de água, modificando a atmosfera do produto e assim, retardando o amadurecimento das mesmas (MENDIETA-TABOADA et al., 2008).

Filmes comestíveis podem ser utilizados como embalagens, para proteger produtos alimentícios perecíveis da deterioração microbiológica e alterações nas características físico-químicas, com consequente perda de qualidade. Nas últimas duas décadas, a quantidade de pesquisas com enfoque no desenvolvimento e caracterização de materiais biodegradáveis e, particularmente, filmes comestíveis tem aumentado, principalmente, devido às questões de impacto ambiental envolvendo as embalagens sintéticas. Outro argumento que justifica esse incremento nas pesquisas é o uso de polímeros de fontes renováveis (MENDIETA-TABOADA et al., 2008).

Com isso, a utilização de filmes e coberturas comestíveis para prolongar a vida de prateleira de produtos frescos e minimamente processados e protegê-los dos efeitos ambientais prejudiciais, tem sido enfatizada com base na necessidade de alta qualidade e demanda de processamento de alimentos e tecnologias para armazenamento (LIN; ZHAO, 2007). SOARES et al. (2011) observaram uma menor perda de massa e crescimento fúngico em frutos de goiaba com recobrimento à base de quitosana e de amido de mandioca em relação aos frutos controle. Esse mesmo conceito pode ser útil para alimentos desidratados, especialmente à umidade intermediária, desde que o revestimento não restrinja efetivamente a transferência de umidade. Há indicativos de que, durante o processo de secagem convectiva, revestimentos possam exercer efeito protetor em relação à oxidação de nutrientes, contribuindo também para a melhoria dos atributos de aparência. Em cubos de cenoura cobertos com amido de milho previamente à secagem, foi observada maior retenção dos carotenoides das amostras pré-tratadas em comparação às frescas, o que foi atribuído à proteção que as coberturas exerceram em relação à oxidação dos pigmentos (ZHAO; CHANG, 1995).

Durante um processo de secagem, a aplicação desses revestimentos pode reduzir a perda de aromas, da cor e de nutrientes, reduzindo a difusão de oxigênio para dentro do alimento e contribuindo para a manutenção da integridade física do produto. Esta estratégia foi recentemente testada em abóboras, por meio do emprego de revestimentos comestíveis a partir de diferentes amidos de milho e mandioca, nativos e modificados (LAGO – VANZELA

et al., 2013), em fatias de mamão com coberturas a base de pectina (GARCIA et al., 2014), em fatias de abacaxi revestidos de pectina com proteína do soro do leite e goma de alfarroba (SILVA et al., 2015).

Eik (2008) realizou ensaios de secagens com fatias de caqui com cobertura de pectina e com cobertura de amaranto a temperaturas de 60 e 70 °C. O revestimento das fatias com pectina aumentou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) a retenção de carotenoides durante a secagem nas duas temperaturas utilizadas. A cobertura de amaranto também aumentou a retenção, porém, não foi tão efetiva quanto à de pectina.

A adição de extratos de folhas e frutas de mirtilo (*Vaccinium spp.*) em cobertura à base de quitosana no revestimento de frutos de mirtilo foi investigada por Yang et al. (2014), que observaram que os extratos das folhas possuem uma maior variedade de compostos fenólicos em relação à fruta, sugerindo que os revestimentos combinados possuem o potencial de prolongar a vida útil e manter os benefícios da fruta fresca.

### **3.4.1 Pectina**

Hidrocoloides alimentícios são biopolímeros hidrofílicos de elevada massa molecular, utilizados como ingredientes funcionais na indústria de alimentos para o controle da microestrutura, textura, sabor e vida de prateleira dos alimentos. O termo "hidrocoloide" compreende todos os polissacarídeos que são obtidos de plantas, algas e fontes microbianas, assim como gomas derivadas de exsudados de plantas e biopolímeros produzidos por tratamento químico ou enzimático do amido ou da celulose (DICKSON, 2003).

As pectinas são polissacarídeos, os quais são constituintes da parede celular de muitas plantas superiores. Elas contribuem para a firmeza e estrutura dos tecidos vegetais tanto como parte da parede celular primária quanto como o principal componente da lamela média de plantas. A pectina é composta por cadeias lineares de ácido D-galacturônico unidas em ligações  $\alpha$ -1,4. Na cadeia existem moléculas de ramnose, e nesses pontos há uma quebra na linearidade da estrutura molecular (CROS et al., 1992). As pectinas de alta metoxilação ( $\geq 50\%$  DE) formam géis sob condições ácidas em meio aquoso e em elevados teores de açúcares, ao passo que as pectinas de baixa metoxilação ( $< 50\%$  DE) formam géis na presença de íons de cálcio (DICKSON, 2003), sem necessidade de adição de açúcar.

A funcionalidade da molécula de pectina é determinada por inúmeros fatores, incluindo o tamanho e o grau de metoxilação da molécula. A sua aplicação como um hidrocoloide é baseado principalmente na sua propriedade de gelificação. A seleção de uma

pectina para um determinado alimento depende de muitos fatores, incluindo a textura, o pH, a temperatura de processamento, a presença de íons, proteínas e do prazo de validade do produto (VORAGEN et al., 1986; THAKUR et al., 1997).

A pectina é utilizada numa série de alimentos como agentes gelificantes, espessantes, agentes de textura, emulsionante e estabilizador. Outras aplicações da pectina incluem o uso em filmes comestíveis, espumas e plastificantes. Embora presente nas paredes celulares da maioria das plantas, polpa de maçã e casca de laranja são as duas principais fontes de pectina comercial (THAKUR et al., 1997).

### **3.4.2 Pectina de baixa metoxilação amidada**

Pectinas de baixa metoxilação podem ser obtidas por desesterificação parcial de pectinas naturais através de métodos enzimáticos ou químicos. Os métodos químicos empregam ácidos, soluções aquosas de álcalis, ou ainda amônia em meio alcoólico. Quando a desesterificação é realizada por meio de amônia em meio alcoólico, ocorre formação de pectinas de baixo teor de metoxilos contendo grupos amídicos, que são denominadas de pectinas amidadas (BOBBIO, 1985). As pectinas amidadas conferem maior termoreversibilidade aos géis e necessitam de menor quantidade de íons para gelificar (RACAPE et al. 1989).

Pectinas de baixa metoxilação e pectinas amidadas são cada vez mais utilizadas na indústria de alimentos, principalmente na fabricação de produtos à base de frutas com baixa adição de açúcares (REITSMA; PILNIK, 1989).

## **3.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS**

### **3.5.1 Temperatura de transição vítreo (T<sub>g</sub>)**

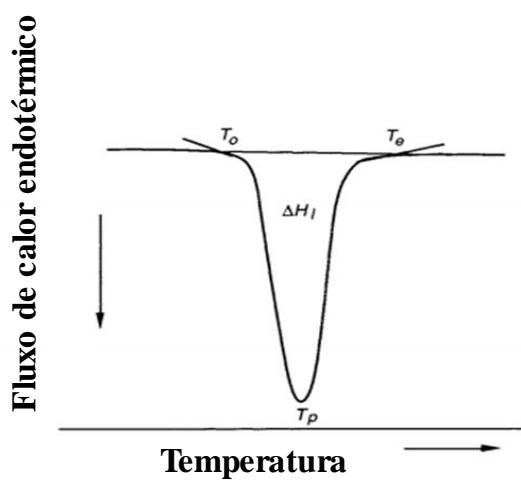
Transições de fase são as mudanças no estado físico dos materiais, que têm efeitos significativos sobre suas propriedades físicas. Compostos quimicamente puros, tais como água ou diversos compostos orgânicos e inorgânicos em alimentos possuem temperaturas de transição de fase exatas. Existem três estados físicos básicos, que são o sólido, o líquido e gasoso (ROOS, 1995).

O estado físico dos alimentos é geralmente governado pela transição de fase dos seus principais componentes. Sendo a água o principal componente e diluente, na maioria dos alimentos, ela deve afetar o estado físico e as propriedades dos demais compostos. A mudança de estado mais importante, característica do estado amorfo, ocorre na temperatura de transição

vítrea ( $T_g$ ).  $T_g$  envolve a transição de um estado amorfó sólido-vítreo para um estado amorfó semilíquido-gomoso, conhecido como estado ‘gomoso’ (ROOS, 1995).

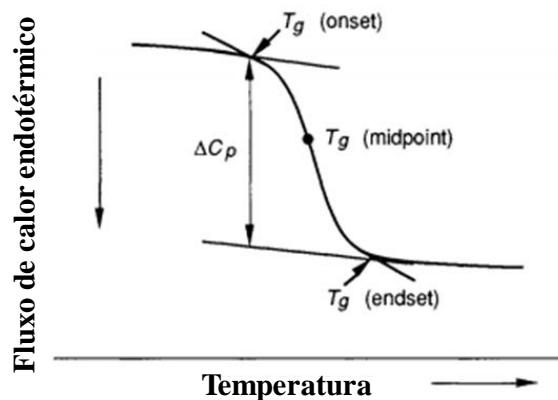
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura atribuída a uma região acima da qual materiais amorfos (não cristalinos) são fluidos ou elásticos e abaixo da qual eles são imóveis e rígidos, num estado desordenado, não cristalino. Este estado desordenado não é descrito como sólido, termo que se aplica ao estado cristalino, mas os materiais neste estado são complexos e muitas vezes frágeis. O material neste estado é definido com um material ‘vítreo’, e quando está acima da  $T_g$  é definido como estando num estado fluido ou ‘gomoso’. Os materiais em seu estado amorfó sofrem mudanças substanciais nas suas propriedades físicas à medida que passam pela transição vítreia, e essas transições são medidas utilizando análises térmicas conhecidas (GABBOTT, 2008).

DSC (Calorimetria diferencial de varredura) é um método utilizado para detectar alterações endotérmicas e exotérmicas que ocorrem durante uma medição dinâmica, como uma função da temperatura ou isotermicamente como uma função do tempo. Os termogramas obtidos mostram o fluxo de calor das amostras e os dados de DSC podem ser utilizados para calcular as alterações de entalpia e capacidades caloríficas. Transições de fase de primeira ordem (Figura 1) podem produzir picos e uma mudança no fluxo de calor ocorre nas transições de segunda ordem (Figura 2) (ROOS, 1995).



**FIGURA 1.** Representação gráfica de um termograma obtido por DSC de uma transição de fase de primeira ordem (fusão). O início da transição ocorre a  $T_0$ , que é a temperatura de transição.  $T_p$  é a temperatura endotérmica (fusão),  $T_\theta$  é a temperatura final. A integração do pico é utilizada para a obtenção de  $\Delta H$ . *Fonte:* (ROOS, 1995).

O conteúdo de água constante é extremamente importante na determinação de transições de fase de materiais alimentares. A água tem um efeito enorme em temperaturas de transição e seu impacto sobre o comportamento alimentar é de extrema importância (ROOS, 1995).



**FIGURA 2.** Representação esquemática de um termograma obtido por DSC, de uma transição de segunda ordem, mostrando as temperaturas de transição vítreia ( $T_g$ ) e a mudança na capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ). *Fonte:* (ROOS, 1995).

Aplicações de calorimetria diferencial de varredura na determinação de transições de fase em alimentos incluem alterações como a cristalização e fusão da água, lipídios, e outros componentes alimentares, além da desnaturação de proteínas, gelatinização e a retrogradação do amido. Portanto, o método pode ser usado para observar transições de fase e para determinar as temperaturas de transição sem alterações no teor de água.

### 3.5.2 Isotermas de sorção

A água é um dos componentes mais importantes dos alimentos, o que contribui para a estrutura e a textura, e sua interação com outros componentes determina a estabilidade de armazenamento destes alimentos (LEWICKI, 1997).

As isotermas de sorção de umidade descrevem matematicamente a relação entre a atividade da água ( $a_w$ ) e o teor de umidade de equilíbrio para um alimento. As isotermas de sorção de umidade são usadas para várias finalidades, incluindo cálculos do tempo de secagem, previsões de embalagem e mudanças que ocorrem durante o armazenamento e previsão da estabilidade do produto (LOMAURO et al., 1985).

Segundo Van den Berg; Bruin (1981), as isotermas de sorção podem ser divididas em três regiões. Na primeira, em umidades mais baixas, a água é fortemente ligada ao produto e inviável para reações, representando a adsorção da primeira camada de água sobre a superfície do material adsorvente. Na segunda, a água não está tão fortemente ligada e se encontra presente em pequenos capilares e cobre uma faixa de  $a_w$  em torno de 0,25 - 0,60. Na terceira região, a água é encontrada em grandes capilares e é relativamente disponível para reações, agindo como solvente de compostos solúveis presentes.

Muitos modelos matemáticos têm sido propostos para a descrição das isotermas de sorção nos alimentos. No entanto, a maioria dos diferentes modelos, empíricos, semiempíricos ou teóricos são precisos somente num limitado intervalo de atividade de água ou somente para alguns tipos de alimentos. De acordo com Van den Berg; Bruin (1981), dentre os modelos de sorção de multicamadas, destaca-se o modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller), apropriado para descrever isotermas de sorção sigmoidais até  $a_w$  em torno de 0,4 e o modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-Boer), que foi um importante melhoramento da equação de BET, devido à extensão do modelo para atividades de água maiores. A equação (1) e a equação (2) apresentam os modelos de BET e de GAB, respectivamente:

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

$$\text{GAB} \quad X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (2)$$

onde  $C$  e  $K$  são constantes;  $a_w$  é a atividade de água;  $X$  é o conteúdo de água em base seca (kg água/kg matéria seca) e  $X_m$  é o conteúdo de água da monocamada em base seca (kg água/kg matéria seca), ou seja, a quantidade quando todas as moléculas de água estão sorvidas em todos os sítios ou grupos polares ativos do sólido.

### 3.6 SECAGEM DE ALIMENTOS

Os processos fisiológicos de deterioração das frutas, após a colheita, em geral são acelerados, e seus efeitos podem ser agravados pelas condições às quais são submetidos (CERQUEIRA et al., 2011).

Entre os vários métodos empregados para a preservação de alimentos, a secagem é um processo em que a atividade de água do alimento é diminuída pela sua remoção por

vaporização ou sublimação, minimizando reações enzimáticas e microbiológicas. Por outro lado, a desidratação de alimentos também tem a vantagem de reduzir o peso e o volume dos mesmos, o que diminui os custos de transporte e armazenamento. Apesar do processo de secagem oferecer produtos desidratados que podem ter seu período de armazenamento prolongado, a qualidade dos alimentos secos é significativamente influenciada por alterações que ocorrem durante sua fabricação e/ou armazenamento (KUROZAWA et al., 2014). Além disso, a secagem com ar aquecido é comumente utilizada em frutas e vegetais,

A secagem é um dos métodos mais utilizados na indústria de alimentos, sendo que a secagem com ar aquecido é amplamente difundida entre os produtores que desidratam pequenos volumes, devido aos baixos investimentos iniciais e custos de operação. Entretanto, suas condições usuais de processo, que envolvem altas temperaturas e longos tempos de secagem, comprometem aparência, textura, cor, sabor e, principalmente, conteúdo nutricional do alimento. Assim, uma das maiores preocupações referentes à seleção, projeto e operação de secadores é a degradação da qualidade dos alimentos durante a secagem devido às alterações físicas, químicas e bioquímicas decorrentes desse processo (MUJUMDAR; LAW, 2010). Pode se destacar a degradação de importantes compostos presentes em frutas, como o ácido ascórbico (MRAD et al., 2012) compostos fenólicos ou os carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999) devido às altas temperaturas e longos tempos de secagem, bem como a reações oxidativas enzimáticas e não enzimáticas. A sensibilidade dos compostos bioativos às condições de processamento tornam o controle da secagem tão importante, na medida em que podem reduzir o consumo de energia e melhorar a qualidade do produto (FREIRE et al., 2014).

Por essa razão, na secagem convectiva, os avanços esperados apontam para tecnologias que permitam obter frutas e hortaliças desidratadas com elevados atributos de qualidade nutricional e sensorial, além de baixo consumo energético. Na literatura podem-se constatar esforços voltados para a melhoria da qualidade do alimento desidratado, por meio da utilização de diferentes métodos de secagem. O uso de baixas temperaturas na secagem tem sido uma estratégia para minimizar reações bioquímicas e químicas e melhorar a qualidade dos produtos secos (OLIVEIRA et al., 2016). Utilização de microondas com vácuo (FIGIEL, 2009), ou microondas aplicado com intermitência (SOYSAL et al., 2009) veem se mostrando eficientes na melhoria da eficiência de secagem e da qualidade dos produtos desidratados. Atmosfera com gases inertes para minimizar a oxidação também tem sido investigada (RAMESH et al., 1999; RAMESH et al., 2001).

Quanto à modelagem da cinética de secagem de alimentos, geralmente não se considera um período de taxa de secagem constante, por ser inexistente ou então muito curto (MOLINA-FILHO et al., 2016). Quando é caracterizada apenas pelo período de taxa decrescente, a migração da água é frequentemente descrita pela teoria da difusão. Lewis (1921), estudando secagem de sólidos, fez referência à Lei de Fick em seus primeiros trabalhos, pois observou que o mecanismo de transferência de água nos sólidos era difusional. A maioria dos modelos matemáticos que descrevem os processos de secagem no período de taxa decrescente, dentre os quais o modelo de Lewis (1921), baseia-se na teoria da difusão líquida de água. Essa teoria é representada pela segunda lei de Fick (CUSSLER, 1984) apresentada numa forma modificada:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (3)$$

onde  $D_{eff}$  é o coeficiente de difusão efetivo ( $m^2/s$ );  $X$  é o conteúdo de água, em base seca;  $t$  é o tempo de secagem e  $z$  é a espessura da amostra estudada.

A difusividade efetiva engloba todos os efeitos que podem intervir no fenômeno de migração da água no produto, como a dependência com a temperatura e a concentração, além de encolhimento, porosidade e tortuosidade. As soluções analíticas obtidas através da equação (3) e correspondentes condições de contorno aplicam-se aos sólidos de geometria simples e constante ao longo do processo (CRANK, 1975). A solução analítica da equação (3), integrada ao longo da espessura  $-l \leq z \leq l$ , para uma placa infinita, é dada a seguir (CRANK, 1975):

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ -(2n-1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4l^2} \right] \quad (4)$$

onde  $X_0$  é o conteúdo de água inicial (base seca);  $X_{eq}$  é o conteúdo de água de equilíbrio, na superfície do sólido (base seca);  $\bar{X}(t)$  é o conteúdo médio de água (base seca) na placa no tempo  $t$ . O termo  $MR$  representa o conteúdo médio residual de água, adimensional.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; RUFINO, M. S. M.; SAMPAIO, C. G. Antioxidant Activity Measurement in Tropical Fruits: a Case Study with Acerola. **Acta Horticulture**, v. 773, ISHS, 2008.
- AZZOLINI, M.; JACOMINO, A. P.; BRON, I. U.; KLUGE, R. A.; SCHIAVINATO, M. P. Ripening of 'Pedro Sato' guava: study on its climacteric or non-climacteric nature. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 3, p. 299-306, 2005.
- BALDWIN, E. A. **Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods**. In KROCHTA, J. M . (Ed), Edible Coatings and Films to Improve Food Quality (p. 25-44). Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Co, 1994.
- BAKER, R. A.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods**. In KROCHTA, J. M . (Ed), Edible Coatings and Films to Improve Food Quality (p. 89-104). Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Co, 1994.
- BICAS, J. L.; MOLINA, G.; DIONÍSIO, A. P.; BARROS, F. F. C.; WAGNER, R.; MORÁSTICA, M. R.; PASTORE, G. M. Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 1843-1855, 2011.
- BOBBIO, F.O. **Introdução à Química de Alimentos**. Fundação Cargill, 306 p, Campinas, 1985.
- BUENO, J. M.; SAEZ-PLAZA, P.; RAMOS-ESCUDERO, F.; JIMENEZ, A. M.; FETT, R.; ASUERO, A. G. Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part II: Chemical structure, color, and intake of anthocyanins. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 42, p. 126-151, 2012.
- CHAH, K. F.; EZE, C. A.; EMUELOSI, C. E.; ESIMONE, C. O. Antibacterial and wound healing properties of methanolic extracts of some Nigerian medicinal plants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 104, p. 164-167, 2006.

CERQUEIRA, T. S.; JACOMINO, A. P.; SASAKI, F. F.; ALLEONI, A. C. C. Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. **Revista Bragantia**, v. 70, n. 1, p. 216-221, 2011.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**, 2nd. Clarendon Press-Oxford, London, 1975.

CROS, S.; du PENHOAT, C. H.; BOUCHEMAL, N.; OHASSAM, H. Solution conformation of a pectin fragment disaccharide using molecular modeling and nuclear magnetic resonance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 14, p. 313-320, 1992.

CUSSLER, E. L. **Diffusion – Mass transfer in fluid systems**. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.

DICKSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25-39, 2003.

DONHOWE, I. G.; FENNEMA, O. **Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods**. In KROCHTA, J. M. (Ed), **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality** (p. 1-24). Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Co, 1994.

EIK, N. M. **Avaliação de Pré-Tratamentos e Aplicação de coberturas comestíveis na secagem de frutas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 175 p, 2008.

FIGIEL, A. Drying kinetics and quality of vacuum-microwave dehydrated garlic cloves and slices. **Journal of Food Engineering**, v. 94, n. 1, p. 98-104, 2009.

FREIRE, F. B.; VIEIRA, G. N. A.; FREIRE, J. T.; MUJUMDAR, A. S. Trends in modeling and sensing approaches for drying control. **Drying Technology**, v. 32, n. 13, p. 1524-1532, 2014.

GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Ed. Blackwell Publishing Ltd, 484 p, 2008.

GORINSTEIN, S.; POOVARODOM, S.; LEONTOWICZ, H.; LEONTOWICZ, M.; NAMIESNIK, J.; VEARASILP, S. Antioxidant properties and bioactive constituents of some rare exotic Thai fruits and comparison with conventional fruits. In vitro and in vivo studies.

**Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2222-2232, 2011.

GUTIÉRREZ, R. M. P.; MITCHELL, S.; SOLIS, R. V. *Psidium guajava*: A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology (Review). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 117, p. 1-27, 2008.

JELÉN, H. H.; MAJCHER, M.; DAZIADAS, M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 13-26, 2012.

GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2828-2839, 2014.

GARRUTI, D. S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. Tese. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 230 p, 2001.

KUROZAWA, L. E.; TERNG, L.; HUBINGER, M. D.; PARK, K. J. Ascorbic acid degradation of papaya during drying: Effect of process conditions and glass transition phenomenon. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 157-164, 2014.

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

LEWIS, W. K. The rate of drying of solids materials, In: The Symposium on drying. **The Journal of I. & Engineering Chemical**, v. 13, n. 5, p. 427-432, 1921.

LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 553-557, 1997.

LIN, D; ZHAO, Y. Innovations in the Development and Application of Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits and Vegetables. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 6, p. 60-75, 2007.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food Moisture Sorption Isotherm Equations. Part I: Fruit, Vegetable and Meat Products. **Food Science and Technology**, v. 18. n. 2, p. 111-117, 1985.

MAKRIS, D. P.; BOSKOU, G.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Recovery of antioxidant phenolics from white vinification solid by-products employing water/ethanol mixtures. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2963-2967, 2007.

MEHMOOD, A.; JASKANI, M. J.; KHAN, I. A.; AHMAD, S.; AHMAD, R.; LUO, S.; AHMAD, N. M. Genetic diversity of Pakistani guava (*Psidium guajava* L.) germplasm and its implications for conservation and breeding. **Scientia Horticulturae**, v. 172, p. 221-232, 2014.

MENDIETA-TABOADA, O; CARVALHO, R. A; SOBRAL, P. J. A. Análise Dinâmico-mecânica: aplicações em filmes. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-392, 2008.

MENZEL, C. M. Guava: an exotic fruit with potential in Queensland. **Agricultural Journal**, v. 111, p. 93-98, 1985.

MIYAZAWA, T. M. **Compostos voláteis da uvaia**. Dissertação. Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, 97 p, 2009.

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

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 738-745, 2008.

MORGADO, C. M. A. **Qualidade e Conservação Pós-Colheita de cultivares de goiaba: inteiras e minimamente processadas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 84 p, 2010.

MUJUMDAR, A. S.; LAW, C. L. Drying Technology: Trends and Applications in Postharvest Processing. **Food Bioprocess Technology**, v. 3, p. 843-852, 2010.

MUSA, K.H.; ABDULLAH, A.; JUSOH, K.; SUBRAMANIAM, V. Antioxidant Activity of Pink-Flesh Guava (*Psidium guajava* L.): Effect of Extraction Techniques and Solvents. **Food Analytical Methods**, v. 4, p. 100-107, 2011.

MRAD, N. D.; BOUDHARIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F.; BONAZZI, C. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 433-441, 2012.

NARAIN, N.; ALMEIDA, J. N.; GALVÃO, M. de S.; MADRUGA, M. S.; BRITO, E. S. Compostos voláteis dos frutos de maracujá (*Passiflora edulis* forma Flavicarpa) e de cajá (*Spondias mombin* L.) obtidos pela técnica de headspace dinâmico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 212-216, 2004.

NASCIMENTO, R. J.; ARAÚJO, C. R.; MELO, E. A. Atividade antioxidante de extratos de resíduo agroindustrial de goiaba (*Psidium guajava* L.). **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 2, p. 206-216, 2010.

NUNES, J. C.; LAGO, M. G.; CASTELO-BRANCO, V. N.; OLIVEIRA, F. R.; TORRES, A. G.; PERRONE, D.; MONTEIRO, M. Effect of drying method on volatile compounds, phenolic profile and antioxidant capacity of guava powders. **Food Chemistry**, v. 197, p. 881-890, 2016.

OLIVEIRA, S. M.; BRANDÃO, T. S.; SILVA, C. L. M. Influence of Drying Processes and Pretreatments on Nutritional and Bioactive Characteristics of Dried Vegetables: A Review. **Food Engineering Reviews**, v. 8, p. 134-163, 2016.

PINO, J. A.; BENT, L. Odour-active compounds in guava (*Psidium guajava* L. cv. Red Suprema). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 114-3120, 2013.

PINO, J.A.; PANADÉS, G.; FITO, P.; CHIRALT, A.; ORTEGA, A. Influence of osmotic dehydration on the volatile profile of guava fruits. **Journal of Food Quality**, v. 31, n. 3, p. 281-294, 2008.

PORAT, R.; TIETEL, Z.; ZIPPORI, I.; DAG, A. Aroma volatile compositions of highand low-aromatic guava varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, p. 2794-2798, 2011.

RACAPE, E.; THIBAULT, J.F.; REITSMA, J. C. E.; PILNIK, W. Properties of amidated pectins. 2. Poly-electrolyte behavior and calcium-binding of amidatedpectins and amidated pectic acids. **Biopolymers**, v. 28, n. 8, p. 1435-1448, 1989.

RAMESH, M. N.; WOLF, W.; TEVINI, D.; JUNG, G. Studies on inert gas processing of vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 199-205, 1999.

RAMESH, M. N.; WOLF, W.; TEVINI, D.; JUNG, G. Influence of processing parameters on the drying spice paprika. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 63-72, 2001.

REITSMA, J. C. E.; PILNIK, W. Analysis of Mixtures of Pectins and Amidated Pectins. **Carbohydrate Polymers**, v. 10, p. 315-319, 1989.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Changes in carotenoids during processing and storage of foods. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 49 (3, Supplement 1), p. 38S-47S, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Assessment of the pro vitamin A contents of foods – the Brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 3, p. 196-229, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; PORCU, M. M.; AZEVEDO-MELEIRO, C. H. Variation in the carotenoid composition of fruits and vegetables along the food chain. **Acta Horticultare**, v. 744, p. 387-394, 2007.

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

ROOS, Y. H. **Phase transitions in foods**. San Diego: Academic, 360 p, 1995.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, p. 996-1002, 2010.

SILVA, K. S.; GARCIA, C. C.; AMADO, L. R.; MAURO, M. A. Effects of edible coatings on convective drying and characteristics of the dried pineapple. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1465-1475, 2015.

SILVA, L. M. R.; FIGUEIREDO, E. A. T.; RICARDO, N. M. P. S.; VIEIRA, I. G. P.; FIGUEIREDO, R. W.; BRASIL, I. M.; GOMES, C. L. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 143, p. 398-404, 2014.

SOARES, N.F.F.; SILVA, D.F.P.; CAMILLOTO, G.P.; OLIVEIRA, C.P.; PINHEIRO, N.M.; MEDEIROS, E.A.A. Antimicrobial edible coating in post-harvest conservation of guava. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Volume Especial, p. 281-289, 2011.

SOUZA, J. S. **Secagem de misturas de polpas de frutas tropicais em leito de jorro**. Tese. Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 178 p 2009.

SOYSAL, Y.; AYHAN, Z.; EŞTÜRK, O.; ARIKAN, M. F. Intermittent microwave-convective drying of red pepper: Drying kinetics, physical (colour and texture) and sensory quality. **Biosystems Engineering**, v. 103, n. 4, p. 455-463, 2009.

STEINHAUS, M.; SUNICO, D.; POLSTER, J.; OSORIO, C.; SCHIEBERLE, P. Characterization of the Aroma-Active Compounds in Pink Guava (*Psidium guajava* L.) by Application of the Aroma Extract Dilution Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4120-4127, 2008.

TACO. (**Tabela brasileira de composição de Alimentos**). 4<sup>a</sup> Edição, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 161 p, Campinas-SP, 2011.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and Uses of Pectin - A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. **Water activity and its estimation in food systems**. In L. B. Rockland.; G. F. Stewart (Eds.), Water activity: influences on food quality (p. 147-177). New York: Academic Press, 1981.

VICENTINO, S. L; FLORIANO, P. Q; DRAGUNSKI, D. C; CAETANO, J. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.

VIEIRA, G. S.; PEREIRA, L. M.; HUBINGER, M. D. Optimisation of osmotic dehydration process of guavas by response surface methodology and desirability function. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 132-140, 2012.

VIEIRA, M. P. R. **Caracterização dos ácidos graxos das sementes e compostos voláteis dos frutos de espécies do gênero Passiflora**. Dissertação. Faculdade de Ciências

Agronômicas da Unesp - Campus de Botucatu, 71 p, 2006.

VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A.; PILNIK, W. Determination of the degree of methylation and acetylation of pectins by h.p.l.c. **Food Hydrocolloids**, v. 1 n. 1, p. 65-70, 1986.

WILBERG, V. C; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. HPLC quantization of major carotenoids of fresh and processed guava, mango and papaya. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 28, p. 474-480, 1995.

YANG, G.; YUE, J.; GONG, X.; QIAN, B.; WANG, H.; DENG, Y.; ZHAO, Y. Blueberry leaf extracts incorporated chitosan coatings for preserving postharvest quality of fresh blueberries. **Postharvest Biology and Technology**, v. 92, p. 46-53, 2014.

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

## CAPÍTULO I

**Title: Effects of temperature and pectin edible coatings incorporated with guava by-products on the drying kinetics and quality of dried red guava**

**Running Head: Effects of edible coatings on red guava drying**

**Authors:**

Katieli Martins Todisco<sup>1\*</sup>, Natália Soares Janzantti<sup>1</sup>, Adriana Barbosa Santos<sup>2</sup>, Felipe Sestari Galli<sup>1</sup>, Maria Aparecida Mauro<sup>1</sup>

**Filiations:**

<sup>1</sup> Department of Food Engineering and Technology; Institute of Biosciences, Language, and Physical Sciences (IBILCE), UNESP, São Paulo State University, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil.

<sup>2</sup> Department of Computer Science and Statistic; Institute of Biosciences, Language, and Physical Sciences (IBILCE), UNESP, São Paulo State University, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil.

**ABSTRACT**

Effects of edible coatings based on pectin incorporated with disintegrated guava by-products (up to 50% concentration) and drying temperatures (46 to 74 °C) on drying kinetics and nutritional properties of dried red guava were evaluated. Coatings were applied on guava slices prior to hot-air drying. A Central Composite Rotatable Design was used to optimize carotenoids and phenolic compounds retention. The effects of the edible coatings compositions combined with the drying temperatures affected the effectiveness of the film as barrier in relation to carotenoid oxidation. Total phenolic compounds retention, however, was affected only by temperature. Responses were simultaneously optimized and provided high carotenoid and total phenolic retentions around 60 °C and between 0-25% by-product concentrations. Effective water diffusivities were mainly affected by temperature. Consequently, coatings improved nutritional quality without to cause any major impact on drying times.

**Keywords:** *psidium guajava* L.; diffusion; bioactive compounds; carotenoids; total phenolic compounds; desirability approach.

## 1. INTRODUCTION

The guava (*Psidium guajava* L.) is a tropical fruit primarily cultivated in South America, North Africa and Southeast Asia. It possesses pleasant aroma and flavour and has excellent nutritional value due to their vitamin, mineral, fibre, and antioxidant contents, which include the carotenoids lycopene and β-carotene in the red and pink-flesh varieties (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2007; FLORES et al., 2015). However, guavas are climacteric fruits and therefore they present high metabolic activity after harvest (VIEIRA et al., 2012). Post-harvest losses are immense for a variety of reasons, including unmet quality standards, excess production, poor distribution logistics, and wasteful food industry processing.

Drying, one of the most commonly used methods in the food industry, reduces the fruit's water content to a level that prevents microbial growth and other reactions. Hot-air drying is commonly applied to fruits and vegetables, despite its disadvantages and limitations. These issues include its effects on the degradation of important compounds such as ascorbic acid (MRAD et al., 2012) or carotenoids (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999) because of high temperatures for long times as well as of enzymatic and non-enzymatic oxidation. The sensitivity of the bioactive compounds to the processing conditions makes the drying control too important, as far as it can reduce the energy consumption and enhance the product quality (FREIRE et al., 2014). Moreover, treatments such as heat blanching and sulphuring methods have been frequently used before air drying to minimize enzymatic browning and reduce the drying time, yielding good quality products (PIGA et al., 2004).

As pointed out by Altan et al. (2009), considerable attention has been given to the conversion of fruits and vegetables by-products into useful products containing valuable substances. Residues and by-products of fruits and vegetables have been found to be potential sources of natural antioxidants. Guava by-products (skin, pulp scraps, seeds and placenta) possess greater quantities of yellow flavonoids, anthocyanins, total phenolic compounds, β-carotene, lycopene, and resveratrol than the guava pulp itself (KABIR et al., 2015).

New technologies seek to make use of these residues and by-products during processing in order to give value to a portion of the food that would otherwise be discarded (da SILVA et al., 2014). These technologies include edible coatings that are traditionally used in minimal food processing, to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits in an attempt to improve appearance, extend shelf life and enhance their quality and nutritional value (ROJAS-GRAÜ et al., 2009). However, in the recent literature, there are indications that

edible coatings used before drying processes may have a protective effect in terms of nutrient oxidation, and may therefore help to improve appearance attributes. Lago-Vanzela et al. (2013) when using starch-based coatings on pumpkin slices have observed a greater carotenoid retention in pre-treated slices than in fresh slices. Also Canizares; Mauro (2015) and Garcia et al. (2014) have detected an enhancement in ascorbic acid retention in pieces of papayas coated with pectin before air-drying.

With the goal of making better use of agro-industrial guava by-products and improving the quality of the dried guava, this study investigated the applying of pectin-based coatings incorporated with guava by-products, prior to hot-air drying, and their effects on the drying kinetics and on the bioactive compounds retention.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 Materials**

Red guavas (*Psidium guajava* L.) of the Pedro Sato cultivar were acquired directly from the producer in the greater São José do Rio Preto region of São Paulo State, Brazil. Chemicals reagents were acquired from LabSynth Laboratory Products (Diadema, São Paulo, Brazil). Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) supplied the gallic acid and Folin-Ciocalteu reagent. Food-grade amidated citric pectin (degree of methoxylation: 34%; degree of amidation: 17%) (GRINDSTED® LA 210, Danisco, São Paulo, Brazil) and calcium lactate pentahydrate (PURAC® Synthesis, São Paulo, Brazil) were used to prepare the coating.

### **2.2 Sample preparation**

Fruits presenting approximately 10 °Brix were selected, washed and wiped dry. The skins and the flesh containing seeds were removed, ground with a blender (Philips Walita®, Varginha, Brazil) and strained, forming a pure of by-products (BP). Pulp was cut into 2.2-cm diameter slices using a sharp-edged tube.

### **2.3 Coating preparation**

A 2% (w/w) aqueous pectin solution was prepared at 70 °C. Coatings were obtained by mixing the disintegrated by-products (BP) with the 2% pectin solution in different proportions according to the experimental design (Table 1) and maintained at 40 °C using a water bath. The guava slices were placed in perforated baskets, immersed in the coating solution at 40 °C for 1 min and then immersed in a 1% (w/w) calcium lactate aqueous

solution for 1 min to cause the pectin gelling.

## 2.4 Hot-Air Drying

The coated guava slices were weighed in stainless steel mesh trays and dried in a fixed-bed batch dryer with forced convection of hot-air ( $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) until moisture reached approximately 20% (w/w) (wet basis), using different drying temperatures ( $T$ ) as shown in Table 1. The trays were weighed every 20 min during the first hour of drying and then every 30 min until the samples reached the desired moisture level.

## 3. ANALYTICAL PROCEDURES

### 3.1 Water content

The water content was gravimetrically determined in triplicate by drying the samples in a vacuum oven at  $60^\circ\text{C}$  and 10 kPa until a constant weight was reached (AOAC, 2005). The results were expressed as kg of water $\cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  of dry matter.

### 3.2 Total Carotenoid Content

Total carotenoid content (TC) was determined in triplicate according to the methodology proposed by Rodriguez-Amaya; Kimura (2004). Absorbance was measured at 470 nm in a spectrophotometer (Beckman, Fullerton, USA). The results were expressed as mg of lycopene $\cdot \text{kg}^{-1}$  of dry matter, as shown in Equation 1:

$$w_{j,TC} = \frac{A \cdot V \cdot 10^4}{A_{1cm}^{1\%} \cdot m} \quad j = 0, f \quad (1)$$

where  $A$  represents the sample absorbance,  $V$ , the total volume of the extract ( $\text{cm}^3$ ),  $A_{1cm}^{1\%}$ , the coefficient of absorbance of 3450 for lycopene in petroleum ether, and  $m$ , the dry mass of the sample in kg.

**Table 1.** Central Composite Rotatable Design arrangement, coded (uncoded) levels of temperature ( $T$ ) and percentage of guava by-products (BP) in the pectin-based coating solution; water, total carotenoid and total phenolic contents, before and after drying.

Coded and uncoded variables			Water content <sup>1</sup>		Total carotenoid content <sup>2</sup>		Total phenolic content <sup>3</sup>	
Trial	$x_1$ (T, °C)	$x_2$ (BP, %)	Before drying $X_0$	After drying $X_f$	Before drying $w_{TC, 0}$	After drying $w_{TC, f}$	Before drying $w_{TPC, 0}$	After drying $w_{TPC, f}$
<b>1</b>	0(60)	0(25)	6.89±0.14	0.25±0.05	710.19±35.01	540.57±78.84	35.17±0.92	23.99±1.57
<b>2</b>	-1(50)	-1(7.3)	5.99±0.05	0.33±0.01	500.29±27.10	593.46±35.32	38.50±2.27	25.80±0.75
<b>3</b>	0(60)	0(25)	5.85±0.17	0.28±0.03	531.03±19.96	526.22±40.34	30.87±1.08	27.72±1.22
<b>4</b>	0(60)	0(25)	6.70±0.07	0.19±0.02	838.22±65.76	808.45±99.32	31.20±2.40	24.41±1.11
<b>5</b>	0(60)	-1.414(0)	6.87±0.09	0.23±0.08	768.67±4.09	634.74±10.60	40.75±1.86	26.61±1.13
<b>6</b>	1(70)	1(42.7)	7.23±0.27	0.19±0.02	913.05±113.76	701.66±98.65	31.80±0.92	21.97±1.91
<b>7</b>	0(60)	1.414(50)	7.67±0.16	0.20±0.00	1191.00±93.64	839.57±106.09	28.64±3.15	20.15±1.15
<b>8</b>	1(70)	-1(7.3)	7.99±0.03	0.26±0.01	1228.75±90.15	703.03±38.74	31.34±1.81	26.87±0.40
<b>9</b>	-1(50)	1(42.7)	8.42±0.16	0.23±0.01	964.78±50.11	683.99±26.51	41.07±0.72	28.04±0.79
<b>10</b>	0(60)	0(25)	7.23±0.19	0.22±0.02	717.06±12.89	613.74±80.78	31.57±1.37	22.93±1.21
<b>11</b>	1.414(74.1)	0(25)	7.51±0.18	0.23±0.02	824.59±8.64	485.28±9.98	31.72±1.75	19.87±0.45
<b>12</b>	-1.414(45.9)	0(25)	7.25±0.03	0.18±0.01	669.79±33.44	466.72±48.58	30.90±1.46	14.10±0.76
<b>13</b>	0(60)	0(25)	6.72±0.09	0.24±0.01	586.03±18.85	558.33±13.06	28.16±1.27	19.22±1.33

<sup>1</sup> expressed as kg water·kg<sup>-1</sup> dry matter; <sup>2</sup> expressed as mg lycopene·kg<sup>-1</sup> dry matter; <sup>3</sup> expressed as g gallic acid equivalent (GAE)·kg<sup>-1</sup> dry matter.

### 3.3 Total Phenolic Content

Total phenolic content (TPC) was determined in triplicate using the Folin-Ciocalteu reagent (ASAMI et al., 2003). The extracts of the samples were prepared using extraction solution containing 70% acetone (v/v). Absorbance was measured at 720 nm in a spectrophotometer (Beckman, Fullerton, USA). The calibration curve was prepared with a standard gallic acid solution at range from 80 to 200  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  of water. The results were expressed as g of gallic acid equivalent (GAE) $\cdot\text{kg}^{-1}$  of dry matter.

## 4. DETERMINATION OF RETENTION

Bioactive compounds retention ( $C_{\text{Ret}}$ ) of total carotenoids and total phenolic compounds during the drying process was evaluated according to Murphy et al. (1975) as follows:

$$Y_i = C_{\text{Ret}} = \frac{w_{f,C} \cdot m_f}{w_{0,C} \cdot m_0} \times 100, \quad i = 1, 2 \quad C = \text{TC, TPC} \quad (2)$$

where  $Y_i$  represents bioactive compound retention, being  $i= 1$  for total carotenoids retention ( $Y_1$  or TC Ret) and  $i= 2$  for total phenolic compounds retention ( $Y_2$  or TPC Ret);  $w$  represents bioactive compound content;  $m$  represents mass; 0 corresponds to the initial condition, before drying and  $f$ , the final, after drying.

## 5. DRYING KINETICS AND EFFECTIVE DIFFUSIVITY

To describe the drying of the guava slices, it was assumed that the moisture migration occurs by diffusion in an infinite flat plate whose shrinkage is negligible and the temperature and the diffusion coefficients are approximately constant over time. Therefore, the water evaporation was modelled according to the Fick's second law:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (3)$$

where  $D_{\text{eff}}$  is the effective diffusion coefficient ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ );  $X$  is the mass fraction of water ( $\text{kg water}\cdot\text{kg}^{-1}$  dry matter);  $t$  is the drying time (s) e  $z$  represents the coordinate axis (m) along the thickness slice. The analytical solution of Eq. (3), integrated along the thickness  $-l \leq z \leq l$  for an infinite flat plate, is given in terms of the mean concentration in the plate at time  $t$  (CRANK, 1975):

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ - (2n-1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4l^2} \right] \quad (4)$$

where  $\bar{X}(t)$  is the mean fraction of the water mass in the slice, at time  $t$ ,  $X_0$  is the initial water mass fraction (dry basis) and  $X_{eq}$  represents the equilibrium water concentration on the slice surface (dry basis). MR represents the average fraction or residual moisture, dimensionless. The Eq. (4) was fitted to the experimental data using “Prescribed” software (SILVA; SILVA, 2008) for determining the diffusion coefficient. The fitting efficiency was based on the coefficient of determination of the fit ( $R^2$ ) and the mean relative error ( $P$ ), as defined by Eq. (5) (LOMAURO et al., 1985):

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{1}^{n} \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{y^{exp}} \quad (5)$$

where  $y^{exp}$  represents the experimental value,  $y^{calc}$  the calculated value and  $n$  the number of observations.

### 5.1 Empirical models

The drying kinetics was also evaluated by simple empirical drying models suitable to thin-layer drying (ERTEKIN; YALDIZ, 2004), which were the Newton (Eq. 6), the Page (Eq. 7), and the Henderson-Pabis model (Eq. 8):

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp[-kt] \quad (6)$$

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp[-kt^n] \quad (7)$$

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = a \exp[-kt] \quad (8)$$

where  $k$  is the drying rate constant, ( $s^{-1}$ ) or ( $s^{-n}$ ),  $n$  and  $a$  are fitting constants (dimensionless).

The Eq. (6) to (8) were fitted to the experimental data using “Prescribed” software (SILVA; SILVA, 2008) for determining the model constants.

## 6. EXPERIMENTAL DESIGN AND STATISTICAL ANALYSIS

To determine the by-product (BP) quantity to be incorporated to the based-pectin

coating solution, preliminary experiments were performed. By-products were mixed to pectin solution (2%, w/w) according to mass concentrations varying from 0% (w/w) of BP (only pectin) to 100% (w/w) of BP (no pectin) on the total coating solution. These experiments showed that coating solutions composed of more than 50% of BP were difficult to apply to the guava slices and standardize the thickness and therefore they were limited to 50% concentration.

In order to optimize the process based on the ranges selected, a Central Composite Rotatable Design (CCRD) was used ( $2^2$ ) with four axial points and five replications of the central point (MONTGOMERY, 2001). The two investigated factors were drying temperature ( $T$ ) and by-product concentration (BP) in the coating pectin-based solution. Drying temperatures varied from 46 to 74 °C and by-product concentration varied from 0-50% of the total coating solution. Table 1 shows each trial with the combinations of the  $T$  (°C) and BP (%) factors and their codified values  $x_1$  and  $x_2$ .

The codified values  $x_1$  and  $x_2$  were obtained by the expressions:

$$x_1 = \frac{(T - 60)}{10} \quad (9)$$

$$x_2 = \frac{(BP - 25)}{17.7} \quad (10)$$

The responses analyzed were total carotenoid retention ( $Y_1$ ), total phenolic compounds retention ( $Y_2$ ) and the water diffusivity ( $Y_3$ ). The regression model used for describing each response variable (or dependent variable) was the second-order model (MONTGOMERY, 2001):

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (11)$$

for  $i=1, 2, 3$ . In Eq. (11),  $x_1$  and  $x_2$  represent linear terms,  $x_1^2$  and  $x_2^2$  are the quadratic terms,  $x_1 x_2$  is the cross product of the terms;  $\beta_0, \beta_1, \beta_2$  and  $\beta_{12}$  are the coefficients of the linear terms;  $\beta_{11}$  and  $\beta_{22}$  are the coefficients of the quadratic terms, and  $\varepsilon$  is the random error.

The effect of the factors on each response was evaluated using analysis of variance (ANOVA) in the software Statistica 7.0 (STATSOFT, 2007). In addition, simultaneous optimization was carried out for bioactive compounds (MONTGOMERY, 2001). The desirability approach proposed by Derringer; Suich (1980) was applied using the software

Statistica 7.0 (STATSOFT, 2007).

The general approach involves transformation of each estimated response variable  $Y_i$  ( $i=1, 2$ ) to an individual desirability value  $d_i$  whose values range from 0 to 1. Basically, if the response is outside an acceptable region, then  $d_i = 0$  and if the response is at its target,  $d_i = 1$ . Then the design variables are chosen to maximize the overall desirability of the combined responses, as follows:

$$D = (d_1 \times d_2 \times \cdots \times d_m \cdots)^{1/m} \quad (12)$$

where  $m$  is the responses number.

If the target (the most desirable value)  $c_i$  is located between the lower  $Y_{i,\min}$  and upper  $Y_{i,\max}$  limits, the transformations are given by:

$$d_i = \begin{cases} \left[ \frac{Y_i - Y_{i,\min}}{c_i - Y_{i,\min}} \right]^s & Y_{i,\min} \leq Y_i \leq c_i \\ \left[ \frac{Y_i - Y_{i,\max}}{c_i - Y_{i,\max}} \right]^t & c_i \leq Y_i \leq Y_{i,\max} \\ 0 & Y_i < Y_{i,\min} \text{ or } Y_i > Y_{i,\max} \end{cases} \quad (13)$$

The values  $s$  and  $t$  are specified by the user to indicate how important is for  $Y_i$  to be close to the target  $c_i$  (MONTGOMERY, 2001).

## 7. RESULTS

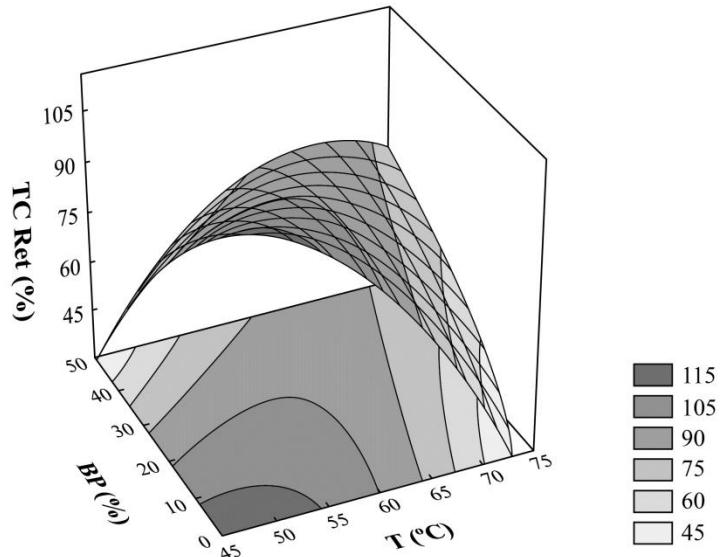
### 7.1 Bioactive compounds

Contents of water, total carotenoid and total phenolic compounds, before and after drying, are shown in Table 1, as a function of the coded (and un-coded) levels of temperature (°C) and percentage of red guava BP incorporated to the pectin coating, according to the applied Central Composite Rotatable Design (MONTGOMERY, 2001). Responses of bioactive compounds retention are presented in Table 2.

In the analysis of total carotenoid retention responses, the regression model is shown by Eq. (14) in Table 3. The effects of drying temperature and the interaction between temperature and by-product concentration, represented by the significance of the  $x_1$ ,  $x_1^2$  and  $x_1x_2$  terms, are shown in Table 4. The coefficients of the linear and quadratic terms of

temperature were negative (Eq. 14), indicating that total carotenoid retention tends to be greater at lower drying temperatures. Fig. 1 presents a curvature influenced mainly by the effect of the interaction  $x_1x_2$  and of the quadratic term  $x_1^2$ . This surface shows that the highest carotenoid retention value corresponds to the lowest BP concentration in the coating solution and the lowest drying temperature. However, as both drying temperature and by-product concentrations are simultaneously increased from the optimum region, high values of retention are still observed. Therefore, the temperature and the by-product concentration at which good retentions are found, ranges between 46 and 60 °C and between 0 and 25%, respectively. This may be partly explained by the fact that the ionic gelling of the pectin-based coating is expected to be more effective in the coatings with higher amount of pectin.

The presence of large amounts of by-products may form irregular pores that increase the ability of the coating to be permeated by gases. It is known that the lower the water content of the pectin coating the less it can be permeated by gases (GONTARD et al., 1996; CUQ et al., 1995). In fact, the effect of the BP (%) on carotenoids retention has been found to be significant only when it interacts with temperature (Table 4).



**Fig. 1.** Response surface plot of total carotenoid retention (TC Ret, %) as a function of the drying temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %).

As mentioned before, the higher the by-product amount added to the pectin coating, the higher the temperature needed to form a cohesive and efficient film able to act as barrier to carotenoids oxidation. This high effectiveness of the coating when temperature and by-

product quantities increase simultaneously could be attributed to drying speed combined with increasing the solids content, leading to a progressive increase of its thickness and cohesion. In addition, the temperature and the barrier to oxygen are expected to affect the carotenoids degradation in a combined manner. According to Rodriguez-Amaya (1999), during processing and storage of foods, the major cause of carotenoid destruction is enzymatic and non-enzymatic oxidation, which depends on the presence of oxygen and the other factors that stimulate oxidation such as heat and enzymes, among others.

**Table 2.** Central Composite Rotatable Design arrangement, coded (uncoded) levels of temperature ( $T$ ) and percentage of guava by-product added to the edible coating (BP), responses based on bioactive compound retention and on effective diffusion coefficients and corresponding  $R^2$  and  $P$  (%) for the Eq. (4) fittings.

Trial	Coded and uncoded variables			Responses			
	$x_1$ (T, °C)	$x_2$ (BP, %)	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$R^2$	$P$ (%)
			TC Ret	TPC Ret	$D_{eff} \times 10^{10}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )		
1	0(60)	0(25)	75.90	68.14	9.91	0.990	22.1
2	-1(50)	-1(7.3)	118.58	67.03	8.10	0.990	25.4
3	0(60)	0(25)	99.00	89.85	8.80	0.990	23.6
4	0(60)	0(25)	96.64	78.27	7.76	0.989	28.5
5	0(60)	-1.414(0)	82.58	65.29	8.51	0.987	11.2
6	1(70)	1(42.7)	77.10	69.18	10.31	0.981	41.4
7	0(60)	1.414(50)	70.52	70.44	6.44	0.991	23.6
8	1(70)	-1(7.3)	57.20	85.75	9.07	0.980	23.3
9	-1(50)	1(42.7)	70.87	68.28	5.51	0.990	13.7
10	0(60)	0(25)	85.53	72.65	9.17	0.992	14.7
11	1.414(74.1)	0(25)	58.85	62.68	11.40	0.987	19.4
12	-1.414(45.9)	0(25)	69.72	45.62	5.93	0.993	10.1
13	0(60)	0(25)	95.26	68.24	7.24	0.992	13.3

$Y_1$  = total carotenoid retention;  $Y_2$  = total phenolic retention;  $Y_3$  = Diffusion coefficients.

**Table 3.** The regression model of the total carotenoid retention, total phenolics and diffusivity.

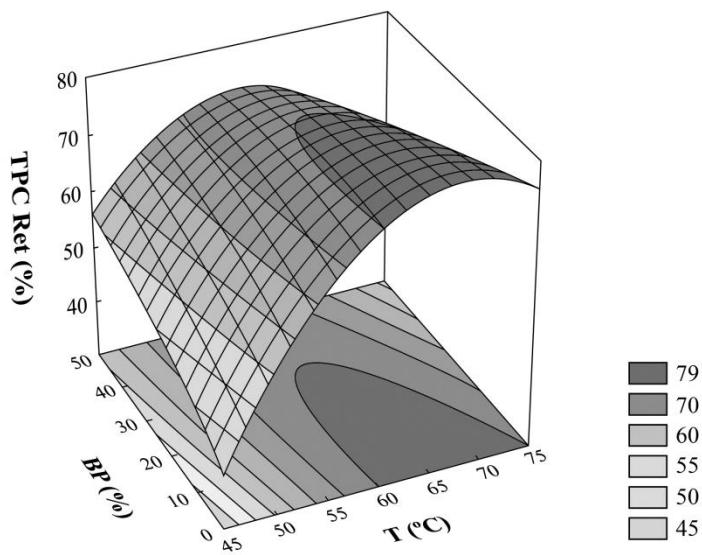
Variables	Equations	Number of Equations
Total		
Carotenoids retention	$Y_1 = 90.463 - 8.816x_1 - 5.610x_2 - 10.460x_1^2 - 4.437x_2^2 + 16.904x_1 \cdot x_2$	(14)
Total Compounds		
Phenolic Compounds	$Y_2 = 75.427 + 5.469x_1 - 1.005x_2 - 7.752x_1^2 - 0.892x_2^2 - 4.456x_1 \cdot x_2$	(15)
Diffusivity	$Y_3 = 8.58 \times 10^{-10} + 1.69 \times 10^{-10}x_1 - 5.37 \times 10^{-11}x_2 + 8.83 \times 10^{-12}x_1^2 - 5.05 \times 10^{-11}x_2^2 + 9.57 \times 10^{-11}x_1 \cdot x_2$	(16)

It is important to point out that carotenoids retention greater than 100% were observed in the better treatment conditions. This has been reported in studies concerning plant foods processing and attributed to an incomplete carotenoids extraction from the fresh samples, in comparison with treated samples (LAGO-VANZELA et al., 2013). As mentioned by the authors, this can occur because carotenoids are physically protected or combined with other components in the fresh plant, reducing the extraction efficiency in comparison to thermal-processed plant tissues.

The total phenolic content retention response was described as a function of the coded variables by Eq. (15), as shown in Table 3.

Table 4 shows that only the temperature had an important influence on the phenolic compounds retention, particularly the quadratic term  $x_1^2$ , which had significant influence on the curvature of the response surface (Fig. 2).

The response surface for total phenolic compound retention during drying of the coated guava slices shows that the temperatures at which the retention achieved the greatest values ranged between 60 and 74 °C (Fig. 2). The total phenolic content degradation was also more relevant at low temperatures probably because of the corresponding lengthy dryings.



**Fig. 2.** Response surface plot of total phenolic compound retention (TPC Ret, %) as a function of the drying temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %)

Many authors have reported the effects of temperature and process time on total phenolic compound degradation, such as Vega-Galv  z et al. (2012) when drying apple slices at 40, 60, and 80 °C at air speeds between 0.5 and 1.5 m·s<sup>-1</sup>. The greatest retentions at the highest temperature were found only at the 1.5 m·s<sup>-1</sup> air-velocity but not at lower velocities. The authors attributed this result to the high drying rates on the interface, retarding the heat diffusion into the solid, shortening the drying time and reducing the exposure of the phenolic compounds to thermal and oxidative degradation.

**Table 4.** Analysis of variance of the influence and significance of the effect of temperature  $x_1$  ( $T$ , °C) and by-product concentration  $x_2$  (BP, %) factors on total carotenoids retention ( $Y_1$ ), total phenolic compounds retention ( $Y_2$ ) and effective diffusion coefficients,  $D_{eff}$  ( $Y_3$ ).

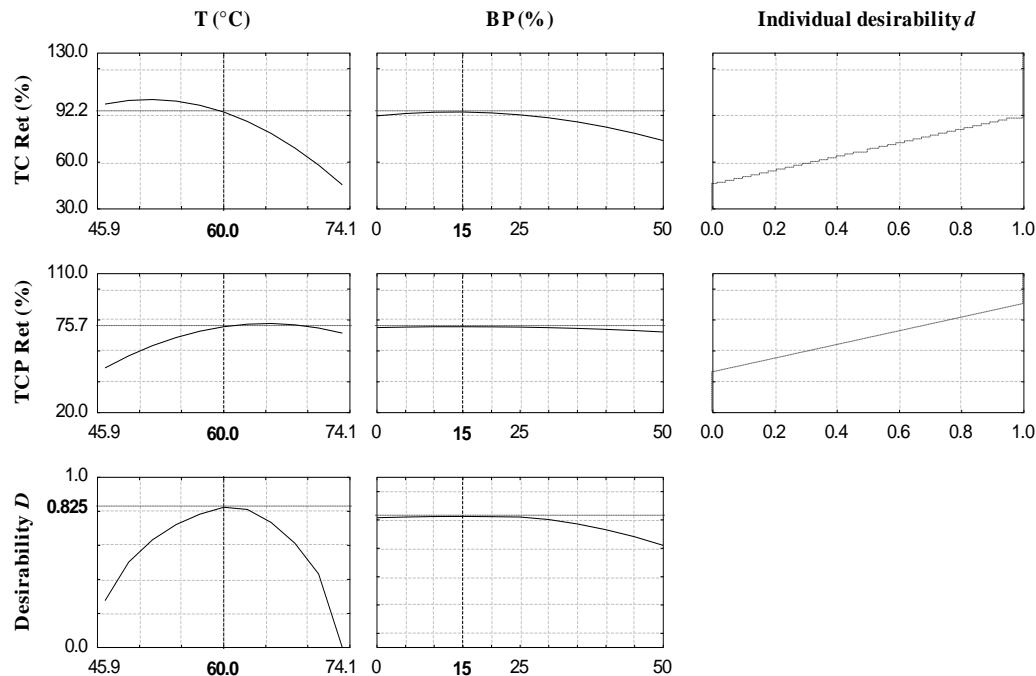
<b>Variable</b>	<b>TC Ret</b> ( $Y_1$ )	<b>TPC Ret</b> ( $Y_2$ )	$D_{eff}$ ( $Y_3$ )
	<b>p-value</b>	<b>p-value</b>	<b>p-value</b>
<b>Model</b>	<0.0001	<0.0001	<0.0001
$x_1$	0.053*	0.156	0.001*
$x_2$	0.182	0.779	0.800
$x_1^2$	0.037*	0.074*	0.130
$x_2^2$	0.323	0.816	0.176
$x_1x_2$	0.016*	0.390	0.067*
<b>Error</b>	114.916	94.575	0.078
<b>R<sup>2</sup></b>	0.779	0.529	0.863

\* significance level of 10%.

Conversely, it should not be disregarded the fact that some phenolic compounds could be formed during the drying process, as already observed by Que et al. (2008) in the case of pumpkin flour dried at 70 °C. These authors suggested that the formation of phenolic compounds could be associated with the availability of precursor molecules of these compounds or even, at least in part, with increasing and accumulation of Maillard-derived melanoidins resulting from the heating process. In addition, lignin binds with other acids that, when broken down at high temperatures, can liberate phenolic acid derivatives (MAILLARD; BERSET, 1995).

Finally, both carotenoids and phenolic compounds retention were simultaneously maximized by applying the desirability method (DERRINGER; SUICH, 1980). Fig. 3 shows the predicted profiles of the response variables TC Ret (%) and the TCP Ret (%), as a function of the independent variables  $T$  (°C) and BP (%). The predicted optimal process

condition that satisfied simultaneously the carotenoids and phenolic compounds retention was found at 60 °C and 15% of BP (%) and corresponded to a 0.825 global desirability, when the desirability functions were linear ( $s=t=1$ ). However, analyzing the profiles, it can be seen a large range of BP concentrations where high nutrient retentions could be obtained. Therefore, temperatures around 60 °C and BP concentrations from 0 to 25% simultaneously satisfy requirements for a good retention of both total carotenoid and total phenolic compounds. Other authors have obtained success using the desirability methodology, such as Vieira et al. (2012) that found optimal process conditions for osmotic dehydration of guavas through this approach.



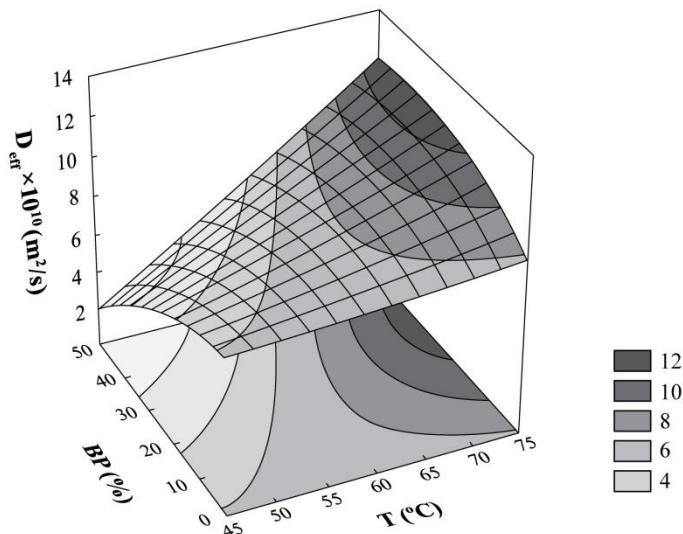
**Fig. 3.** Profiles for predicted values of total carotenoid retention (TC Ret, %) and total phenolic compound retention (TPC Ret, %), individual desirability functions ( $d_i$ ) and overall desirability ( $D$ ) as a function of the temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %).

## 7.2 Drying kinetics

The effective water diffusion coefficients were obtained by fitting Eq. (4) to the experimental data, considering the average of slice thicknesses randomly measured for each experimental essay. The coating thickness was assumed to be negligible in comparison to the fruit slice thickness. The diffusion coefficients and corresponding  $R^2$  and  $P$  (%) are shown in Table 2. High determination coefficients  $R^2$  were obtained ( $>0.98$ ). However, the relative errors  $P$  (%) higher than 10 did not represent a good fit (LOMAURO et al., 1985), but these values are justified by the very small water content at the last drying stages, which amplifies the respective relative deviations (Eq. 5).

The kinetics was also described by the empirical models of Newton (Eq. 6), Page (Eq. 7), and Henderson-Pabis (Eq. 8), and the model constants are presented in Table 5. All models were satisfactory, as shown by  $R^2$  and  $P$  (%) in the same table. However, in general, the best  $R^2$  and  $P$  (%) were found for the Page's model.

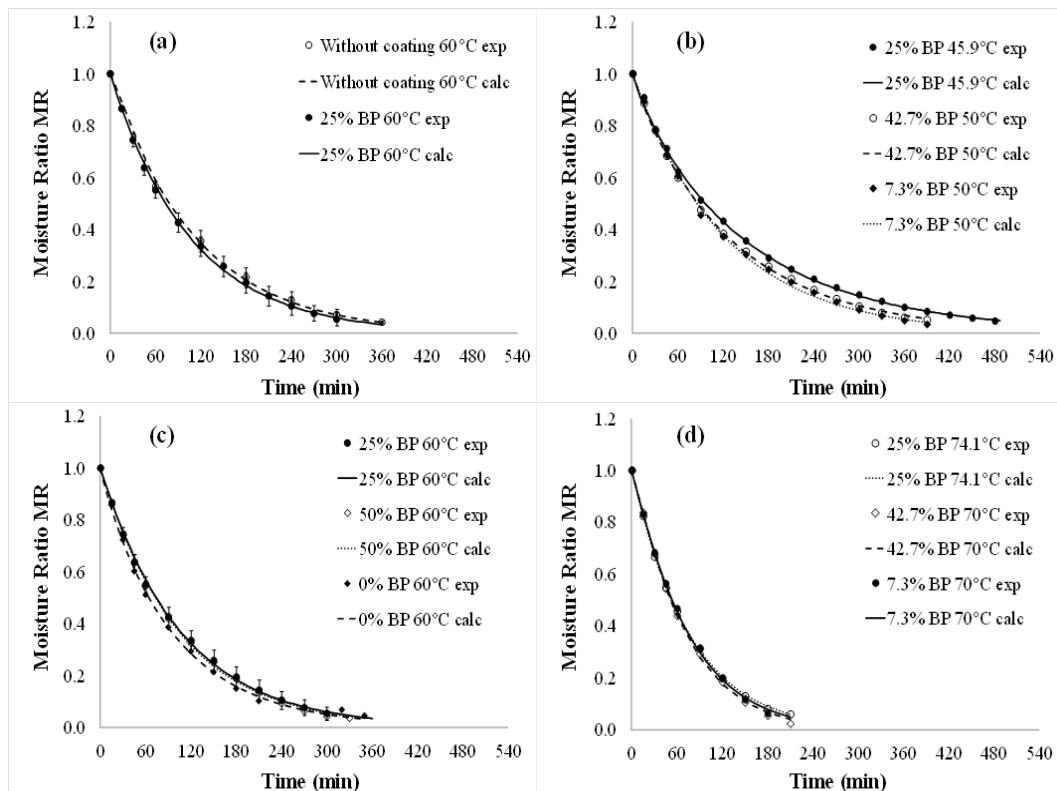
Regarding the diffusion coefficients, the result of the regression model fitting (Eq. 11) is described by Eq. (16), as shown in Table 3. The response surface is presented in Fig 4.



**Fig. 4.** Response surface plot of diffusion coefficients ( $D_{eff}$ ) as a function of the drying temperature (T, °C) and percentage of guava by-products (BP, %).

The linear term of temperature ( $x_1$ ) was the most significant factor affecting positively the effective diffusion coefficients, while the by-products concentration only affected them

through the interaction term ( $x_1 \cdot x_2$ ) (Table 4). None the less, the effects of the temperature on the drying kinetics were always more perceptible than of the coating composition, as shown in Fig. 5, which compares the drying curves for different temperatures and BP concentrations. These curves show the moisture ratio contents (MR) observed and calculated according to the Page's model (Eq. 7) as a function of the drying time.



**Fig. 5.** Comparison between moisture ratio content (MR) observed and calculated, according to the Page model (Eq. 6), as a function of drying time of guava slices submitted to the different treatments: **(a)** coated with 25% BP concentration and non-coated, dried at 60 °C; **(b)** coated with different BP concentrations and dried at lower temperatures (50 °C and 45.9 °C); **(c)** coated with different BP concentrations and dried at 60 °C; **(d)** coated with different BP concentrations and dried at higher temperatures (70 °C and 74.1 °C).

**Table 5.** Parameters determined according to the Newton, Page, and Henderson-Pabis models, coefficients of determination ( $R^2$ ) and mean relative error,  $P$  (%), as a function of levels of temperature ( $T$ , °C) and percentage of guava by-products (BP, %) added to the pectin coating.

Trial	Newton				Page				Henderson- Pabis				
	$x_1$ (T, °C)	$x_2$ (BP, %)	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$P$ (%)	$k \times 10^4$ (s <sup>-n</sup> )	$n$	$R^2$	$P$ (%)	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$a$	$R^2$	$P$ (%)
<b>1</b>	0(60)	0(25)	1.61	0.9990	5.47	1.82E-04	0.986461	0.9991	6.41	1.61E-04	0.99741	0.9990	5.63
<b>2</b>	-1(50)	-1(7.3)	1.35	0.9988	5.26	1.69E-04	0.975195	0.9991	6.11	1.34E-04	0.995323	0.9989	5.33
<b>3</b>	0(60)	0(25)	1.70	0.9988	7.50	1.93E-04	0.985495	0.9988	8.48	1.68E-04	0.993036	0.9988	7.92
<b>4</b>	0(60)	0(25)	1.60	0.9988	12.07	1.38E-04	1.016218	0.9989	10.11	1.61E-04	1.004287	0.9989	11.65
<b>5</b>	0(60)	-1.414(0)	1.77	0.9977	10.00	2.65E-04	0.953132	0.9984	8.62	1.75E-04	0.992201	0.9978	9.76
<b>6</b>	1(70)	1(42.7)	2.31	0.9970	20.47	1.04E-04	1.095285	0.9993	9.78	1.34E-04	0.995323	0.9977	18.16
<b>7</b>	0(60)	1.414(50)	1.61	0.9991	6.50	1.87E-04	0.983312	0.9992	7.52	1.60E-04	0.992964	0.9991	6.81
<b>8</b>	1(70)	-1(7.3)	2.19	0.9977	8.88	1.21E-04	1.070833	0.9991	4.87	2.22E-04	1.012508	0.9980	8.10
<b>9</b>	-1(50)	1(42.7)	1.31	0.9983	4.46	2.17E-04	0.943528	0.9995	3.31	1.28E-04	0.984543	0.9987	3.47
<b>10</b>	0(60)	0(25)	1.29	0.9981	3.72	2.09E-04	0.94645	0.9992	4.82	1.26E-04	0.980399	0.9988	3.63
<b>11</b>	1.414(74.1)	0(25)	2.22	0.9996	2.78	1.99E-04	1.012453	0.9997	2.24	2.22E-04	1.00226	0.9996	2.65
<b>12</b>	-1.414(45.9)	0(25)	1.15	0.9957	6.10	2.61E-04	0.909932	0.9990	1.48	1.11E-04	0.977326	0.9968	4.95
<b>13</b>	0(60)	0(25)	1.69	0.9985	4.85	2.80E-04	0.94233	0.9990	2.94	1.66E-04	0.984836	0.9988	3.57

Fig. 5a shows that the presence of the 25% BP in the pectin coating (five replicates) only slightly affected the drying kinetics of guava slices at 60 °C, in comparison to the drying of guava slices without coating (duplicate). Fig. 5b compares drying curves for the lower temperatures, where the dryings at 50 °C were more effective than at 45.9 °C and, as pointed out before, coating effects on the drying kinetics at 50 °C were rather small. This low influence of the coatings can also be observed in Fig 5c, where dryings at 60 °C are compared, as well as in Fig. 5d, which presents drying curves at 70 and 74.1 °C. The effects of the temperature can also be highlighted in the Fig. 5 through the necessary drying time for the samples to reach the pre-determinate moisture.

The very slight effect of the edible coatings on the drying kinetics suggests that the main resistance to the water diffusion is the fruit itself. This result corroborates previous works concerning coatings based on pectin that have verified small influence of these films on the drying kinetics of papayas (LAGO-VANZELA et al., 2013; CANIZARES; MAURO, 2015). In fact, the average value of the diffusion coefficients determined at 60 °C (Table 2), whose value was  $(8.2 \pm 1.3) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , if compared to diffusion coefficients obtained from independent drying experiments at 60 °C of samples without coating  $(7.8 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (data not shown), appear to be very similar. This shows that the drying efficiency almost did not change due to the pectin coatings and the by-products concentration.

## 8. CONCLUSION

Total carotenoid retention was significantly affected by the drying temperature and the concentration of guava by-products incorporated to the pectin-based coating. The lower drying temperatures and a lack of by-product in the pectin coating maximized the carotenoid retention, however, when both drying temperature and by-product concentrations were simultaneously increased, retention was still very high. The higher the by-product concentration, the higher the temperature needed to provide an efficient barrier in relation to carotenoid oxidation. Maximum retention of total phenolic compounds, however, was found at higher drying temperatures, probably because of the corresponding short dryings. When both carotenoid and total phenolic responses were simultaneously optimized, the best retention values were found around 60 °C and between 0-25% by-product concentrations.

It was concluded that the effects of the edible coatings compositions combined with the drying temperatures can affect the permeation properties of the coatings and consequently, retention of nutrients. Diffusivities, in turn, were mainly influenced by drying temperatures

while the coatings or the by-products concentration only slightly affected them without causing any major impact on the drying times. Therefore, this technology is promising for developing dried products with desirable nutritional characteristics by using fruit by-products-pectin coatings.

## 9. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the scholarship, the São Paulo Research Foundation (FAPESP, Process 2014/11514-8) for financing and the Purac Synthesis (Brazil) and Danisco (Brazil) for their contributions.

## 10. REFERENCES

- ALTAN, A.; MCCARTTHY, K. L.; MASKAN, M. Effect of extrusion process on antioxidant activity, total phenolics and  $\beta$ -glucan content of extrudates developed from barley-fruit and vegetable by-products. **International Journal of Food Science and Technology**, v.44, p. 1263-1271, 2009.
- ASAMI, D. K.; HONG, Y-J.; BARRETT, D. M.; MITCHELL, A. E. Comparison of the total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and air-dried marionberry, strawberry, and corn grown using conventional, organic, and sustainable agricultural practices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1237-1241, 2003.
- AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th Ed. AOAC: Arlington, 2005.
- AZIZPOUR, M.; MOHEBBI, M.; KHODAPARAST, M.; VARIDI, M. Optimization of foaming parameters and investigating the effects of drying temperature on the foam-mat drying of shrimp (*Penaeus indicus*). **Drying Technology**, v. 32, p. 374-384, 2014.
- CANIZARES, D.; MAURO, M. A. Enhancement of quality and stability of dried papaya by pectin-based coatings as air-drying pretreatment. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1187-1197, 2015.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion** (2nd ed.); Clarendon Press-Oxford: London, 1975.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. **Edible films and coatings as active layers. In Active Food Packaging**; Rooney, M. L., Ed.; Chapman & Hall: Glasgow, p. 111-142, 1995.

da SILVA, L. M. R.; FIGUEIREDO, E.; RICARDO, N. M. P. S.; VIEIRA, I. G. P.; FIGUEIREDO, R. W.; BRASIL, I. M. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 143, p. 398-404, 2014.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous-optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

EIM, V. S.; URREA, D.; ROSSELLÓ, C.; GARCÍA-PÉREZ, J. V.; FEMENIA, A.; SIMAL, S. Optimization of the drying process of carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the basis of quality criteria. **Drying Technology**, v. 31, p. 951-962, 2013.

ERTEKIN, C.; YALDIZ, O. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 349-359, 2004.

FLORES, G.; WU, S-B.; NEGRIN, A.; KENNELLY, E. J. Chemical composition and antioxidant activity of seven cultivars of guava (*Psidium guajava*) fruits. **Food Chemistry**, v. 70, p. 327-335, 2015.

FREIRE, F. B.; VIEIRA, G. N. A.; FREIRE, J. T.; MUJUMDAR, A. S. Trends in modeling and sensing approaches for drying control. **Drying Technology**, v. 32, p. 1524-1532, 2014.

GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2828-2839, 2014.

GONTARD, N.; THIBAULT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 44, p. 1064-1069, 1996.

KABIR, F.; TOW, W. W.; HAMAUZU, Y.; KATAYAMA, S.; TANAKA, S.; NAKAMURA, S. Antioxidant and cytoprotective activities of extracts prepared from fruit and vegetable wastes and by-products. **Food Chemistry**, v. 167, p. 358-362, 2015.

KEK, S. P.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Simultaneous time-temperature-thickness

superposition theoretical and statistical modelling of convective drying of guava. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, p. 3609-3622, 2014.

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

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetables and meat products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 18, p. 111-117, 1985.

MAILLARD, M - N.; BERSET, C. Evolution of antioxidant activity during kilning: role of insoluble bound phenolic acids of barley and malt. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 1789-1793, 1995.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**, (5nd. Ed). John Wiley & Sons: New York, 2001.

MRAD, N. D.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F.; BONAZZI, C. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 433-441, 2012.

MURPHY, E. W.; CRINER, P. E.; GRAY, B.C. Comparisons of methods for calculating retentions of nutrients in cooked foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 23, p. 1153-1157, 1975.

PIGA, A.; PINNA, I.; ÖZER, K. B.; AGABBIO, M.; AKSOY, U. Hot air dehydration of figs (*Ficus carica L.*): drying kinetics and quality loss. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 793-799, 2004.

QUE, F.; MAO, L.; FANG, X.; WU, T. Comparison of hot air-drying and freeze-drying on the physicochemical properties and antioxidant activities of pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) flours. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 1195-1201, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Changes in carotenoids during processing and storage of

foods. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 49, n. (3 Supplement 1), p. 38S-47S, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **Harvest Plus Handbook for Carotenoid Analysis**. Food Policy Research Institute (IFPRI): Washinton DC, p. 13-37, 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; PORCU, M. M.; AZEVEDO-MELEIRO, C. H. Variation in the carotenoid composition of fruits and vegetables along the food chain. **Acta Horticulturae**, v. 744, p. 387-394, 2007.

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

SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S. (2008). Prescribed adsorption-desorption, Version 2.2, online, available from world wide web: <http://zeus.df.ufcg.edu.br/labfit/Prescribed.htm>, date of access: February, 2016.

STATSOFT. **Statistica for Window - Computer program manual**. Version 7.0 Statsoft Inc.: Tulsa, 2007.

VEGA-GALVÉZ, A.; AH-HEN, K.; CHACANA, M.; VERGARA, J.; MARTINÉZ-MONZÓ, J.; GARCÍA-SEGOVIA, P. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. *Granny Smith*) slices. **Food Chemistry**, v. 132, p. 51-59, 2012.

VIEIRA, G. S.; PEREIRA, L. M.; HUBINGER, M. D. Optimisation of osmotic dehydration process of guavas by response surface methodology and desirability function. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 132-140, 2012.

## CAPÍTULO II

## **Caracterização de coberturas comestíveis à base de pectina e subprodutos de goiaba vermelha**

### **RESUMO**

Com o intuito de estudar coberturas comestíveis a serem aplicadas sobre pedaços de goiabas antes da sua desidratação, no presente trabalho foram determinadas características estruturais e morfológicas, propriedades físicas, térmicas e de sorção de filmes à base de pectina e de uma mistura de pectina com subprodutos obtidos da própria goiaba. Para isso, foi utilizada calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação de curvas de sorção de água pelo método estático gravimétrico. A polpa da goiaba também foi analisada. A adição dos subprodutos proporcionou alguma cristalinidade ao filme de pectina, o que foi atribuído à celulose contida nos mesmos, enquanto que os açúcares elevaram ligeiramente a capacidade de retenção de água do filme. O conteúdo de água desses filmes também foi um pouco superior ao da polpa de goiaba, indicando que seu uso seria adequado como cobertura comestível em relação à maciez que conferiria à película. A temperatura de transição vítreia de 30 °C encontrada na goiaba desidratada a 2,8 g água/100 g de matéria seca, indicou que quando a fruta for desidratada a níveis mais elevados de umidade, se encontrará em estado gomoso, trazendo maciez a um material bastante granuloso, como mostraram as imagens obtidas por microscopia eletrônica. As imagens também exibiram boa integração das coberturas comestíveis com a superfície da fruta em pedaços. A fabricação de filmes à base de pectina e subprodutos da goiaba mostrou-se adequada para uma caracterização relativamente rápida e reproduzível de alterações estruturais e de transições de estado que podem ocorrer em coberturas comestíveis as quais são relevantes para projetar e controlar o processamento e o armazenamento desses produtos.

**Palavras chave:** calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas de sorção.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe um grande interesse na obtenção de produtos que tragam comodidade ao consumidor, mas que sejam saborosos e nutritivos. Dentre estes produtos, as frutas desidratadas podem oferecer muitas vantagens, principalmente pelo aumento da estabilidade do produto, com a diminuição do volume para o transporte.

A secagem de alimentos é um processo de grande importância para a conservação e distribuição de matérias-primas com alto teor de umidade. As condições usuais de processo envolvem altas temperaturas e longos tempos de secagem, o que compromete as características sensoriais (aparência, textura, cor e sabor) e o conteúdo nutricional dos alimentos. A fim de evitar ou reduzir as perdas de nutrientes e, assim, melhorar a qualidade dos alimentos, pré-tratamentos são muitas vezes aplicados a frutas e hortaliças. Tais revestimentos são feitos de materiais comestíveis, que são utilizados para revestir os produtos frescos, proporcionando uma barreira semipermeável a gases e vapor d'água (BALDWIN, 1994).

Filmes e coberturas comestíveis são finas camadas de materiais comestíveis elaboradas a partir de macromoléculas capazes de formar uma matriz contínua. Algumas coberturas formadas à base de hidrocoloides são eficientes barreiras ao oxigênio (GONTARD et al., 1996). Estas possuem a função de inibir ou reduzir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, aromas, dentre outros, pois promovem barreiras semipermeáveis. Com isso, proporcionam aos alimentos um aspecto atrativo, além de aumentar sua vida de prateleira (VICENTINO et al., 2011).

Com isso, podem ser úteis na fabricação de alimentos desidratados, através da aplicação prévia de uma solução filmogênica para formar a cobertura comestível, desde que o revestimento não restrinja efetivamente a transferência de umidade durante a secagem. Alguns resultados promissores têm sido obtidos durante o processo de secagem convectiva, pela utilização de revestimentos que exercem efeito protetor em relação à oxidação de nutrientes, como géis à base de amido (LAGO-VANZELA et al., 2013) e de pectina (GARCIA et al., 2014).

A reutilização de subprodutos na produção de coberturas comestíveis é uma maneira sustentável de produzir uma quantidade menor de rejeitos agroindustriais e de agregar valor aos alimentos. Sua aplicação seja em frutas minimamente processadas ou secas, pode se tornar vantajosa, ao reestruturar, em parte, o alimento, e ao mesmo tempo agregar valor e nutrientes ao produto final. O processamento de frutas cria certa quantidade de resíduos, na

forma de cascas e sementes, os quais podem apresentar uma atividade antioxidante mais elevada do que a própria polpa (DUZZIONI et al., 2013; GORINSTEIN et al., 2001).

Para uma adequada utilização de filmes e coberturas desidratadas, é necessário conhecer o comportamento do material, especialmente aquelas propriedades relacionadas à secagem e às interações dos componentes com a água. O estudo das isotermas de adsorção de água é uma das ferramentas mais importantes no estabelecimento das condições de secagem e de armazenamento de alimentos com baixa umidade, sendo fundamental para o estabelecimento de critérios de estabilidade (CHIRIFE; FONTANA JR, 2007).

Outro importante parâmetro que afeta propriedades de alimentos sólidos com baixo conteúdo de água é a transição vítreia, que é afetada pela extensão da plasticidade que a água proporciona aos componentes amorfos (ROOS, 2007). A água é o principal solvente de sólidos não gordurosos e o principal plastificante (amaciador) dos componentes não cristalinos. Assim, seu papel como solvente e plastificante faz com que ela exerça grande influência sobre propriedades mecânicas e difusionais. Entretanto, como sublinha Roos (2007), enquanto a atividade de água é uma propriedade das moléculas de água presentes no alimento, a transição de fases é uma propriedade de componentes amorfos presentes nos mesmos. Portanto, os conceitos relacionados à atividade de água em alimentos podem ser complementados com os dados de temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ), proporcionando uma abordagem integrada sobre a importância da água nos alimentos. Ambos fornecem importantes informações sobre as propriedades físico-químicas de alimentos (ROOS, 2007, GOULA et al., 2008; BHANDARI; HOWES, 1999).

As transições de fases significam mudanças no estado físico do alimento, as quais têm efeitos sobre suas propriedades físicas e sua estabilidade. Essas mudanças incluem transições de fase de primeira ordem, como cristalização e fusão, e transições de segunda ordem, as quais ocorrem em materiais amorfos, entre o estado vítreo e o gomoso (ROSS, 1995). O estado físico de um material amorfo, abaixo de sua temperatura de fusão, é termodinamicamente um estado de não equilíbrio, referido como metaestável (ROSS, 1995). Entretanto, o estado gomoso (acima da temperatura de transição vítreia) é mais instável que o estado vítreo devido à maior mobilidade molecular. Assim, os alimentos podem ser considerados mais estáveis no estado vítreo porque a mobilidade molecular é significativamente reduzida abaixo da temperatura de transição vítreia, onde as mudanças são extremamente lentas (GUIZANI et al., 2010; ROSS, 1995). Por esse motivo, o controle da temperatura e da umidade relativa no armazenamento de alimentos desidratados se torna tão

importante, o que pode assegurar a estabilidade dos mesmos por longos períodos de tempo.

Além disso, outras técnicas podem acrescentar informações quanto ao estado físico em que as coberturas se encontram sobre a superfície do alimento. Enquanto as técnicas de análises térmicas são usadas para determinar o calor de fusão de cristais eventualmente formados, a difração de raios X (DRX) permite detectar a extensão da cristalinidade (ROOS et al., 1999). Utilizando difração de raios X, Haque; Roos (2005) mostraram que a transição vítreia, juntamente com atividade de água, pôde controlar a cristalização da lactose amorfa durante o seu armazenamento, enquanto que Fan; Roos (2016) demonstraram a influência da composição sobre a cristalização e as formas cristalinas da lactose num sistema composto de lactose, trealose e isolado proteico de soro de leite.

A aplicação eficiente de coberturas sobre vegetais em pedaços depende de como a superfície se encontra após o corte, uma vez que substâncias que se acumulam na região do corte podem afetar a adesão do gel no local.

A microscopia eletrônica de varredura convencional (MEV) é uma ferramenta que permite avaliar a morfologia e a aderência das coberturas comestíveis aplicadas sobre a fruta, após o processo de secagem. A técnica tem sido utilizada para os mais diversos propósitos, contribuindo para a melhoria do controle de processos e da qualidade dos alimentos (AGUILERA, 2005; VARELA et al., 2008). Sua aplicação é muito adequada a amostras desidratadas, pois amostras com baixo conteúdo de água não necessitam passar pela etapa de desidratação durante sua preparação (JAMES, 2009).

O presente trabalho teve por objetivo caracterizar propriedades físicas e térmicas de filmes fabricados à base de pectina, com e sem incorporação de subprodutos de goiaba vermelha, para serem utilizados como coberturas comestíveis sobre pedaços de goiabas, aplicadas antes da desidratação da fruta.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Goiabas vermelhas (*Psidium guajava* L.), cultivar Pedro Sato, foram adquiridas diretamente de um produtor da região de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil. Foram selecionadas as frutas que apresentavam teor de sólidos solúveis de 10 °Brix e sem injúrias. Posteriormente, as frutas foram lavadas, sanitizadas com solução aquosa de hipoclorito de sódio a 10 ppm e secas com papel absorvente. Foram retiradas as cascas e o miolo com as sementes para a elaboração de um purê à base de subprodutos, para serem incorporados à

solução de pectina. A polpa da fruta foi cortada em rodelas de 2,2 cm de diâmetro com o auxílio de um cortador com bordas afiadas. As soluções de pectina foram preparadas com pectina cítrica de baixa metoxilação, amidada (grau de metoxilação 0,34; grau de amidação 0,17) (GRINDSTED® LA 210, Danisco, São Paulo, Brasil). Lactato de cálcio pentahidratado (PURAC® Synthesis, São Paulo, Brasil) foi usado como agente gelificante.

## 2.2 Preparação das coberturas e filmes comestíveis

Os subprodutos da goiaba vermelha foram obtidos a partir das cascas e do miolo com as sementes, pela sua desintegração em um triturador de alimentos (Philips Walita®, Varginha, Brazil) seguida da separação das sementes pelo peneiramento da mistura. Solução aquosa de pectina a 2% (m/m) foi preparada sob agitação contínua e aquecimento até 70 °C. Para a gelificação da pectina foi utilizada uma solução aquosa de lactato de cálcio a 1% (m/m). As soluções formadoras de filme foram compostas somente por pectina ou por uma mistura de 75% de solução de pectina e 25% de subprodutos, referida como subprodutos e pectina. As soluções foram mantidas a 40 °C com a utilização de um banho termostático, até serem utilizadas como cobertura comestível ou na preparação de filmes.

*Cobertura comestível:* As fatias de goiaba foram dispostas em cestos perfurados e imersas na solução à base de pectina a 40 °C, por 1 minuto, para em seguida serem imersas na solução de lactato de cálcio durante 1 minuto, para promover a gelificação da pectina nas camadas de gel em contato com a solução.

*Filmes:* Filmes à base de pectina foram fabricados a partir das mesmas soluções utilizadas para as coberturas comestíveis. Aproximadamente 50 mL de solução aquosa de lactato de cálcio foi colocada no fundo de placas de Petri e em seguida, aproximadamente 50 mL de solução filmogênica foi adicionada. Após 1 minuto, o excesso da solução de lactato de cálcio foi retirado e os filmes foram dispostos em superfícies de silicone e levados a uma estufa de secagem com circulação e renovação de ar (MA 037, Marconi, Piracicaba, Brasil) à temperatura de 60 °C, até os filmes secarem por completo e se desprenderem das superfícies de silicone. Isso ocorreu em aproximadamente 6 horas de secagem e a umidade final dos filmes variou entre 6 e 7% de umidade (base úmida). Adicionalmente, para realização de análises térmicas da polpa da fruta fresca, fatias de goiaba foram trituradas, formando um purê, e secas sobre superfícies de silicone nas mesmas condições utilizadas para os filmes.

## **2.4. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Transições de fase de primeira e de segunda ordem foram investigadas por calorimetria diferencial de varredura em calorímetro Perkin Elmer DSC 8000 (Perkin Elmer Corp, Shelton, CT USA). A calibração do equipamento foi realizada com Índio. Cada amostra, 6-7 mg, foi pesada em cápsulas de alumínio, imediatamente selada e disposta no calorímetro, juntamente com uma cápsulavazia, utilizada como referência. As amostras foram resfriadas de 25 °C até -50 °C mantidas nessa temperatura por um minuto, para em seguida serem aquecidas a uma taxa de aquecimento de 35 °C·min<sup>-1</sup>. As temperaturas de transição de primeira ordem e as entalpias ( $\Delta H$ ) a elas associadas, assim como a temperatura de transição vítreia (Tg) e a variação da capacidade calorífica foram calculadas usando o Perkin Elmer Pyris software, version 10.0 (Perkin Elmer Inc, Shelton, CT, USA). As análises foram conduzidas em duplicata, tanto para a polpa desidratada, como para os filmes à base de pectina.

## **2.5. Análise de difração de Raios X (DRX)**

As análises de difração de raios X das coberturas secas foram realizadas utilizando um difratômetro de bancada (RINT 2000, Rigaku, Japão), o qual foi operado com tensão de aceleração de 50 kV e corrente emissora de 30 mA. A região de varredura do ângulo de difração foi de -5°–50° (2 $\theta$ ), com um ângulo de etapa de 0,02° a um tempo de varredura de 1s (CAPARINO et al., 2012), para coberturas de pectina, sem e com adição de subprodutos. Além disso, celulose microcristalina e pectina foram analisadas como padrão de comparação.

## **2.6. Análise de Microscopia (MEV)**

Foram analisadas as superfícies das amostras dos filmes de pectina e subprodutos e da goiaba desidratada sem cobertura e com coberturas à base de pectina com incorporação de 25%, 35% e 50% de subprodutos, utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV; Topcon, modelo SM300), operado a uma tensão de 10 kV. As amostras foram colocadas sobre suportes metálicos e encobertas com ouro metalizado.

## **2.7 Isotermas de Sorção**

Foram construídas isotermas de adsorção das coberturas comestíveis, analisadas na forma de filmes de pectina e de pectina com adição de 25% de subprodutos de goiaba vermelha, na temperatura ambiente de 30 °C. Também foi determinada isoterma de dessorção

de goiaba fresca à mesma temperatura. Utilizou-se o método estático gravimétrico proposto por Jowitt et al. (1987). Amostras de 4 a 5 gramas de goiaba fresca e 0,3 a 0,4 gramas de filme desidratado de pectina ou de filme de pectina com subprodutos foram pesadas em cápsulas de plástico, em triplicata, e expostas a 7 umidades relativas controladas, obtidas com o uso de soluções salinas saturadas correspondentes à faixa de atividade de vapor de água de 0,10 a 0,70. Os sais utilizados foram LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaBr, NaNO<sub>2</sub>, NaCl apresentando atividade de água ( $a_w$ ) de 0,11; 0,22; 0,32; 0,43; 0,56; 0,64 e 0,75, respectivamente. As cápsulas contendo as amostras foram dispostas sobre estruturas em acrílico dentro de frascos plásticos com a finalidade de reestabelecer o equilíbrio nas amostras mais rapidamente. Formol comercial (40 %) foi utilizado para limpeza dos recipientes e das estruturas em acrílico para evitar a presença de microrganismos contaminantes, como fungos. Os frascos foram fechados hermeticamente e acondicionados em estufas com temperatura de 30 °C. Pesagens periódicas das cápsulas foram realizadas até as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente, cujo critério se baseou na variação de massa, que não deveria exceder 0,1 % da massa anterior em um período de 72 horas. Sólidos totais foram analisados após as amostras atingirem o equilíbrio.

### 2.7.1. Modelos matemáticos de isotermas

Para o ajuste matemático dos dados experimentais das isotermas da amostra de goiaba fresca e das coberturas, foram utilizados os modelos matemáticos de GAB, BET, Henderson, Halsey e Oswin representados, respectivamente, pelas equações presentes na Tabela 1.

### 2.7.2. Método Estatístico

A eficiência de ajuste foi avaliada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do módulo da média relativa,  $P$ , definido pela equação 6 (LOMAURO et al., 1985).

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{y^{exp}} \quad (6)$$

onde  $y^{exp}$  representa o valor experimental;  $y^{calc}$  o valor calculado;  $n$  é o número de observações.

**Tabela 1.** Modelos de isotermas de sorção.

Modelo	Equação
BET	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)(1 + (C - 1)a_w)} \quad (1)$
GAB	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (2)$
Halsey	$X = \left[ \frac{-a}{\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (3)$
Henderson	$X = \left[ \frac{\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}} \quad a = kT \text{ } T \text{ em } ^\circ\text{C} \quad (4)$
Oswin	$X = a \left[ \frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b \quad (5)$

onde  $K$ ,  $C$ ,  $a$ ,  $b$  são constantes;  $a_w$  é atividade de água;  $X$  representa o teor de umidade em base seca (kg de água/kg de matéria seca);  $X_m$  é o valor da monocamada da água (kg de água/kg de matéria seca).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3. 1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Polpa de goiaba desidratada (2,8 g de água/100 g de matéria seca) apresentou temperatura de transição de segunda ordem em torno de  $30 \pm 1,1$  °C, com início ( $T_{gi}$ ) em  $22,0 \pm 0,3$  °C e finalização ( $T_{gf}$ ) em  $37,7 \pm 1,6$  °C e com variação da capacidade calorífica ( $\Delta Cp$ ) de  $0,27 \pm 0,04$  J·g<sup>-1</sup>. O termograma da polpa de goiaba desidratada é mostrado na Figura 1, enquanto que os valores estão na Tabela 2

A temperatura de transição vítreia é influenciada, de maneira geral, pelo conteúdo de umidade da amostra, composição e da massa dos solutos que estão presentes no alimento (ZHAO et al., 2015). Na polpa de goiaba foi encontrada uma  $T_g$  em torno de 30 °C, a qual provavelmente está relacionada aos açúcares de baixo peso molecular, como frutose e glicose anidras, cujas  $T_g$  encontram-se entre 10 e 36 °C (ROOS, 1993).

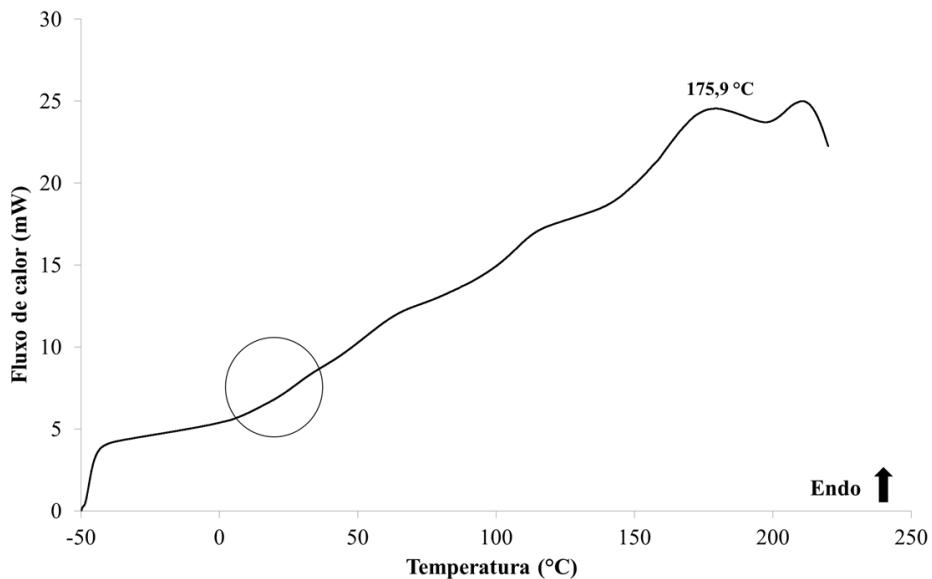
**Tabela 2.** Temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ) e variação do calor específico na respectiva temperatura ( $\Delta Cp$ ), temperaturas de transição de primeira ordem e respectivos calores latentes ( $\Delta H$ ).

Amostra	$T_g$ (°C)	$\Delta Cp$ (J/g °C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{ev}$ (°C)	$\Delta H_{ev}$ (J/g)	$T_d$ (°C)	$\Delta H_d$ (J/g)
<b>Polpa de goiaba seca</b>	30,0±1,1	0,27±0,04	175,9±2,5	31,6±21,2	nd	nd	n.d	n.d
<b>Filme de pectina com subprodutos</b>	n.d	n.d	173,7±3,7	46,7±12,7	n.d	n.d	254,1±1,0	-25,1±13,7
<b>Filme de pectina</b>	n.d	n.d	n.d.	n.d.	125,7±1,4	18,4±11,9	256,6±0,1	-113,3±3,4

$T_g$ =temperatura de transição vítreia;  $T_m$ =temperatura de fusão;  $T_{ev}$ =temperatura evaporação da água;  
 $T_d$ =temperatura de degradação da pectina.

Temperaturas de transição vítreia encontradas em morangos mantidos em atividades de água de 0,12 foram em torno de 20 - 25 °C, enquanto que em atividades de água maiores, as temperaturas caíram a valores negativos, chegando a temperaturas entre -91 e -83 °C quando a  $a_w$  foi 0,81 (SÁ; SERENO, 1994). Esses mesmos autores, assim como Roos (1995) e outros pesquisadores citados por ele, têm afirmado que frutas com baixo conteúdo de água costumam apresentar uma única temperatura de transição vítreia bastante coincidente com os açúcares nelas contido.

Uma transição de primeira ordem também foi detectada na polpa desidratada da goiaba, com média de 175,9±2,5 °C, a qual foi atribuída à fusão de açúcares presentes na goiaba, com base na temperatura de fusão da glucose (158 °C) e da sacarose (190 °C) (ROOS, 1995).



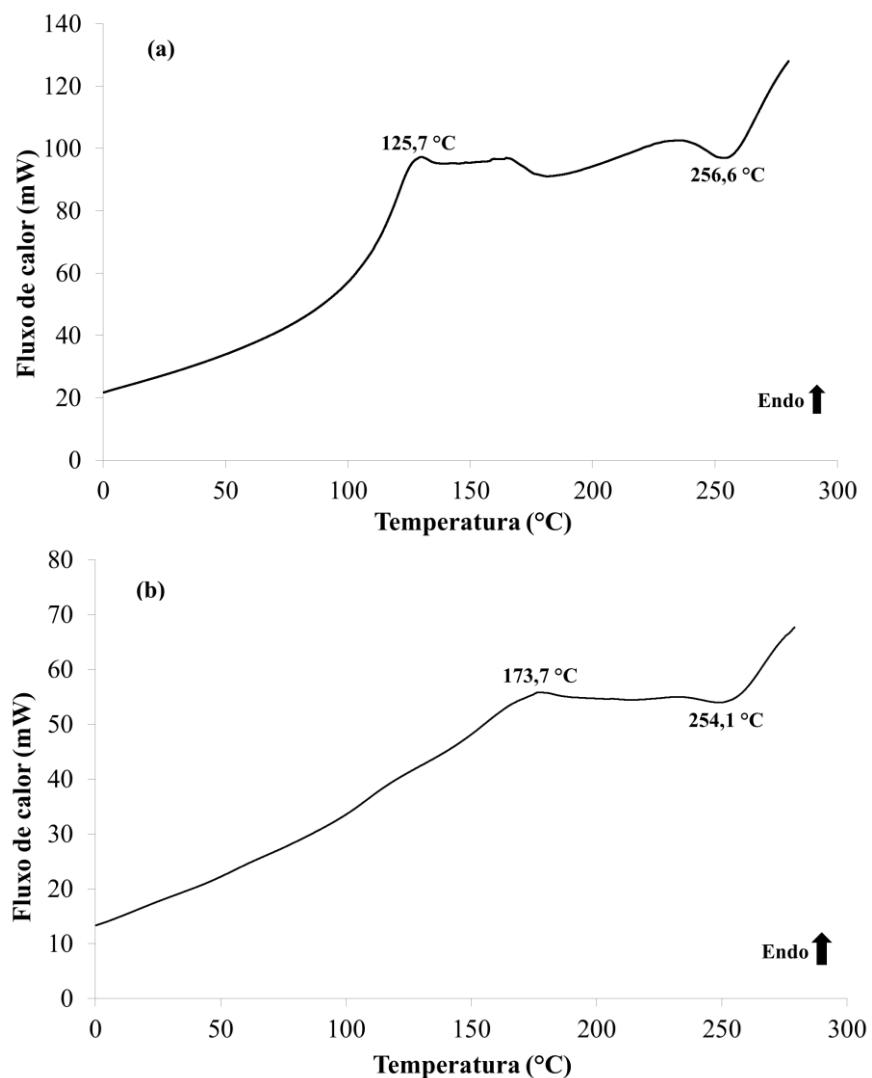
**Figura 1.** Termograma de polpa de goiaba desidratada.

Nos filmes à base de pectina (6,4 g de água/100 g de matéria seca) e à base de pectina e subprodutos (5,7 g de água/100 g de matéria seca) não foram detectadas transições de segunda ordem na faixa de temperatura estudada (Figura 2). No filme de pectina (Fig. 2a) foi detectada uma endoterma à temperatura aproximada de  $125,7 \pm 1,4$  °C. Aguilera et al. (1998) encontraram um pico endotérmico entre 124 e 136 °C em material de parede celular de maçãs que continham pectina, atribuído à evaporação da água presente nas amostras. No entanto, os mesmos autores também encontraram valores similares quando analisaram celulose microcristalina e pectina de maçã. Por outro lado, nenhuma Tg foi identificada na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C, sendo que os autores sublinham que há dificuldade na identificação de temperaturas de transição vítreas em muitos polímeros. Diversas causas têm sido atribuídas, como a significante imobilização da matriz polimérica (APPELQVIST et al., 1993). Entretanto, Iijima et al. (2000) foram capazes de identificar Tgs em pectina nativa desidratada, em torno de 35 °C, numa segunda varredura, não ultrapassando 180 °C na primeira varredura, de forma que a pectina não foi degradada. Além disso, os autores constataram que a Tg decresce drasticamente com a presença de água.

Nos filmes também foram identificados picos exotérmicos de  $256,6 \pm 0,05$  °C atribuídos à degradação da pectina. Einhorn-Stoll et al. (2007) bem como por Einhorn-Stoll; Kunzek (2009), que estudaram o comportamento térmico de várias pectinas modificadas, detectaram temperaturas de degradação em torno de 250 °C para pectinas amidadas.

No filme de pectina com adição de subprodutos (Fig. 2b) também foi verificada uma alteração endotérmica em  $173,7 \pm 3,7$  °C, próxima à encontrada nas polpas desidratadas, porém, ligeiramente inferior. Essa temperatura estaria relacionada à fusão dos açúcares presentes nos subprodutos.

As propriedades térmicas não permitiram identificação de temperaturas de transição vítreia nos filmes, mas apenas na fruta desidratada a 2,8 g de água/100 g de matéria seca, que foi 30 °C, indicando que quando a fruta for desidratada em níveis mais elevados de umidade, se encontrará em estado gomoso, garantindo maciez à mesma.



**Figura 2.** Termogramas dos filmes a base de pectina (a) e subprodutos (b).

### 3.2. Raio X

As análises de difração de raios X permitiram estudar a organização estrutural dos padrões de pectina, celulose e das coberturas com pectina e subprodutos de goiaba. Em geral, o material cristalino mostra uma série de picos agudos, enquanto que o material amorfó produz um pico largo.

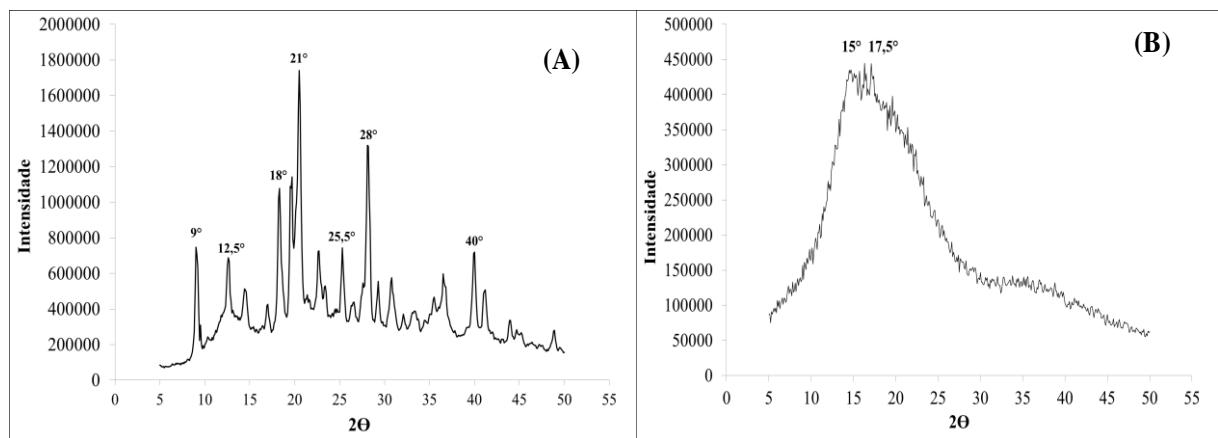
Na Figura 3, observam-se os difratogramas do padrão de pectina de baixa metoxilação, amidada, em pó (Fig 3A), e de filme formado pela mesma pectina, porém, gelificada com lactato de cálcio e desidratada (Fig. 3B). Na amostra de pectina em pó foram observados picos bem definidos ( $9^\circ$ ,  $12,5^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $25,5^\circ$ ,  $28^\circ$  e  $40^\circ$ ), similares aos verificados por Meneguin et al. (2014) para pectina de baixa metoxilação, ( $12,7^\circ$ ,  $16,72^\circ$ ,  $18,42^\circ$ ,  $25,32^\circ$  e  $40,14^\circ$ ), e principalmente aos encontrados por Kumar et al. (2010), ( $9^\circ$ ,  $12,7^\circ$ ,  $18,42^\circ$ ,  $28,22^\circ$  e  $40,14^\circ$ ), os quais foram relacionados à cristalinidade da pectina pura.

No filme de pectina constata-se a amorfização da pectina, onde a maioria dos picos característicos do polímero isolado desapareceu e o difratograma exibiu um pico largo cujo topo encontra-se entre  $15^\circ$  e  $17,5^\circ$  e cuja intensidade é bem inferior à encontrada nos picos da pectina pura. Esse resultado tem parcial similaridade com o topo de um pico largo encontrado em  $16^\circ$  por Pasini Cabello et al. (2015) em filmes à base de pectina, reticulados com acetona, glutaraldeído e ácido sulfúrico. De acordo com os autores, esse comportamento encontrado para polímeros não cristalinos é atribuído à interferência intersegmental *d-spacing*, representada por uma média das distâncias entre segmentos das cadeias de polímeros, e à atração intermolecular entre a pectina.

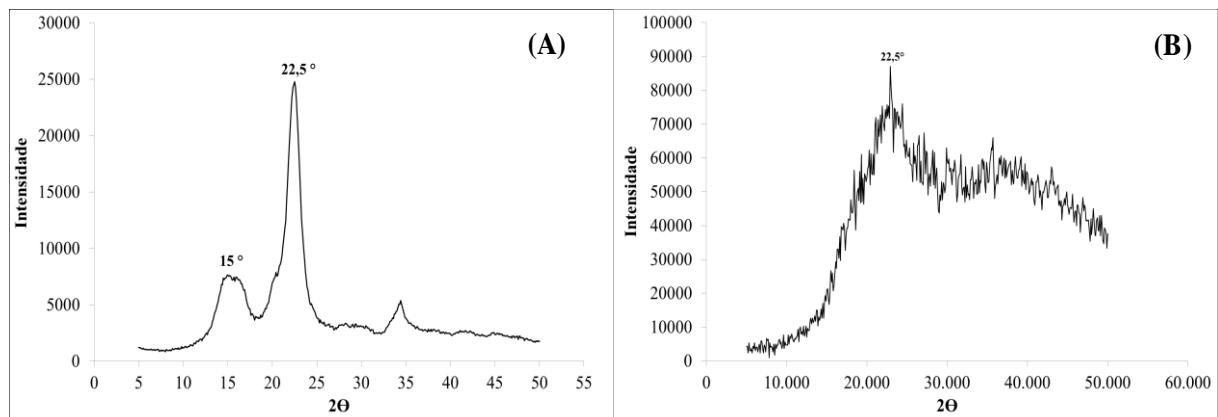
Na Figura 4 é mostrado um difratograma da celulose microcristalina (Figura 4A) e de filme composto por pectina com subprodutos (67 g de subprodutos secos/100 g matéria seca) (Figura 4B). No difratograma da celulose é possível verificar picos de cristalinidade bem definidos em  $15^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Esses picos também são relatados por outros autores, como Kallel et al. (2016) e Lu; Hsieh. (2010). No filme contendo pectina e subprodutos de goiaba (Figura 4B), o difratograma caracteriza um material amorfó devido ao pico largo em  $22,5^\circ$ , que coincide com um dos picos cristalinos característicos da celulose, presente nos subprodutos de goiaba (cascas, miolo e sementes) incorporados ao filme contendo pectina.

A intensidade do pico no difratograma do filme contendo os subprodutos (Figura 4B) é bem superior à exibida pela celulose microcristalina (Figura 4A) e também à do filme formado apenas por pectina (Figura 3B). O formato do pico no filme com subprodutos (Figura 4B) sugere maior cristalinidade quando comparado com o filme composto apenas por

pectina (Figura 3B). Entretanto, apesar de não detectar similaridade óbvia desse filme com a pectina, o espalhamento do difratograma após o topo do pico possivelmente se deve à amorfização da pectina combinada com os subprodutos.



**Figura 3.** Espectro de raios X da pectina pura (A) e do filme composto por pectina (B).



**Figura 4.** Espectro de raios X da celulose microcristalina (A) e do filme composto por subprodutos (B).

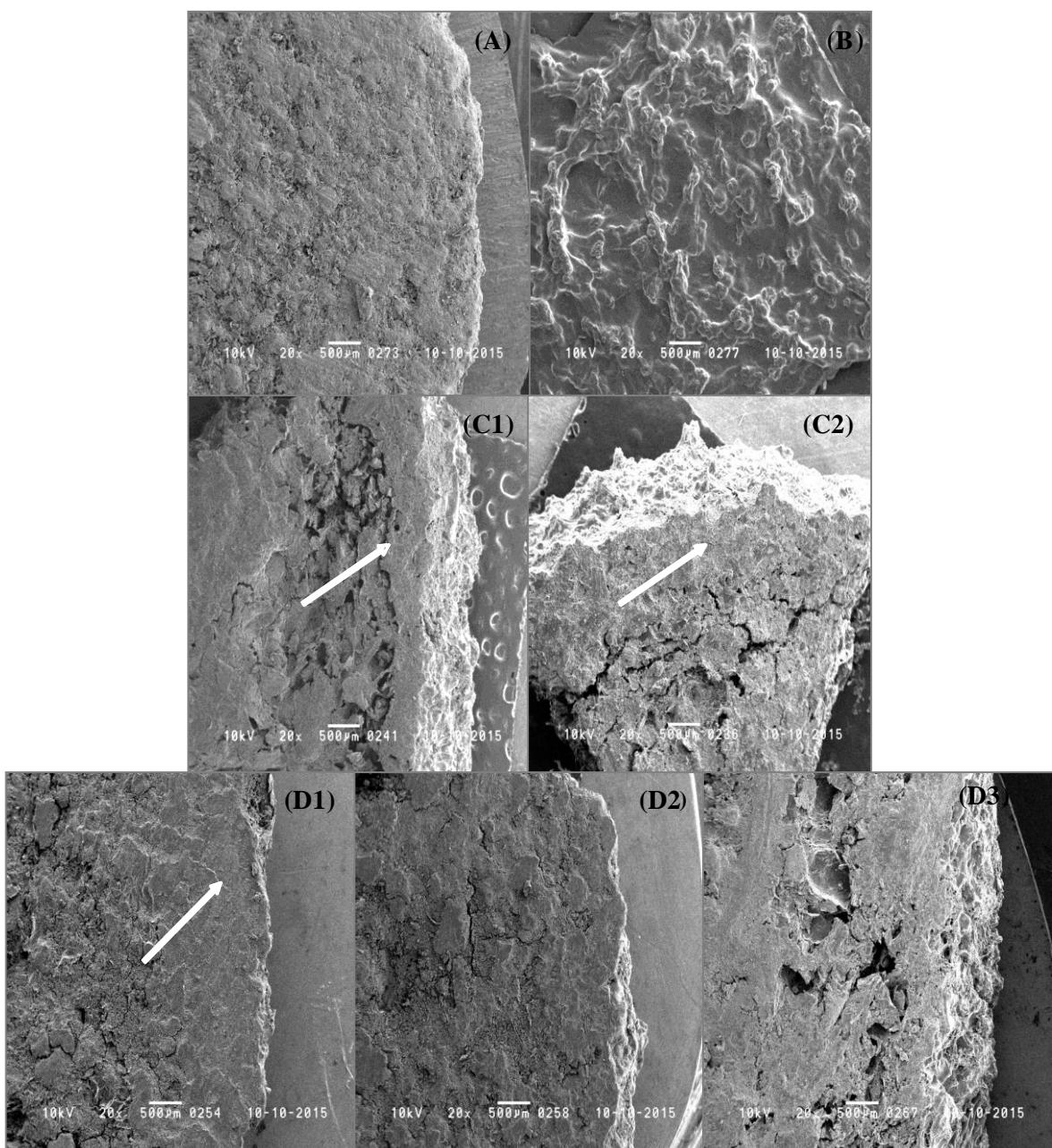
Lutz et al. (2009), ao compararem pectinas modificadas com diferentes distribuições de ácido carboxílico nas cadeias do polímero, porém com o mesmo grau de metilesterificação, relacionaram a maior organização molecular das pectinas com sua maior cristalinidade, o que levou à formação de géis mais fortes e mais viscosos. Kallel et al. (2016) relacionaram a purificação da celulose e seu correspondente aumento da cristalinidade das fibras a com melhoria da resistência e rigidez de suas fibras. Portanto, a maior cristalinidade do filme de pectina contendo os subprodutos poderia conferir maior resistência ao mesmo devido à presença de celulose, o que teria que ser investigado com mais profundidade.

### 3.3. Análise de Microscopia – MEV

Pedaços de fruta sem cobertura e com coberturas à base de pectina foram observados em microscópico eletrônico de varredura. Na Figura 5, observam-se micrografias de rodelas de goiaba desidratadas com as coberturas à base de pectina, adicionadas ou não de subprodutos. Na Figura 5A, que apresenta a goiaba desidratada, sem cobertura, constata-se que a fruta possui estrutura bastante granulosa.

Foram realizados cortes transversais de maneira a observar a junção entre a cobertura adicionada e a fruta. Por ser um material quebradiço, quando é feito o corte na fruta seca, ela apresenta fissuras, algumas próximas à cobertura, que podem ser resultado dessa operação. Quando a cobertura é preparada na forma de filme (Figura 5B), constata-se que grânulos parecem estar revestidos por uma fina película, imprimindo à superfície uma topografia bastante irregular, que foi atribuída aos fragmentos de material celulósico oriundo dos subprodutos (cascas e miolo com sementes), sendo que a maior parte das sementes foi separada por meio de peneira e descartada.

Constata-se, em geral, que as coberturas aderiram muito bem aos pedaços de fruta. Supõe-se que a pectina penetra parcialmente nas estruturas porosas da fruta, conferindo maior firmeza às camadas superficiais. Entretanto, provavelmente devido à ação mecânica dos cortes transversais, observou-se separação entre camadas. Alguns registros sugerem uma separação nítida entre a fruta, de aspecto bem granuloso, e a camada mais superficial, mais compacta. Essa separação é apontada na Figura 5C1, onde a camada superficial se mostraria bastante delgada e definida, descolando-se de camadas inferiores. Para uma estimativa dessa dimensão, supõe-se que a espessura de uma camada de cobertura de solução de pectina (2% m/m) adicionada sobre a fruta, antes da secagem, corresponda a aproximadamente 0,35 mm e que, após sua desidratação, seja inferior a 0,01 mm. A Fig. 5C1 sugere a presença de um revestimento com espessura de aproximadamente 0,5 mm, o que seria explicado pela integração da pectina à polpa, formando uma estrutura mais compacta na superfície. A maioria dos registros mostra boa integração da pectina à polpa, minimizando as rachaduras da polpa numa extensão superior a 1 mm, como se observa na Fig. 5C2, também com cobertura apenas de pectina. A Figura 5C2, em corte transversal, mostra que, contígua à camada mais superficial e compacta (seta), a estrutura é granular e porosa, com muitas rachaduras.



**Figura 5.** Micrografias da cobertura a base de pectina e subprodutos aplicadas em goiabas desidratadas, observadas em microscópico eletrônico de varredura (MEV), aumento de 20×): Goiaba desidratada (A); Filme de pectina com subprodutos (67 g de subprodutos secos/100 g matéria seca) (B); cobertura comestível de pectina adicionada à fruta (C1) e (C2); Cobertura comestível de pectina comsubprodutos (67 g subprodutos secos/100 g matéria seca) adicionada à fruta (D1); Cobertura comestível de pectina com subprodutos de goiaba (76 g subprodutos secos/100 g matéria seca) adicionada à fruta) (D2); e (D3) (86 g subprodutos secos/100 g matéria seca) (aumento de 20×).

Pelos cortes transversais das fatias, quando há adição de 25% ou 35% de subprodutos na cobertura (C), o que corresponde a 67 g de subprodutos secos/100 g matéria seca e 76 g de subprodutos secos/100 g matéria seca, respectivamente, constata-se que ocorre uma integração bastante uniforme entre fruta e cobertura (Figuras 5D1 e 5D2).

Por fim, com a adição de cobertura contendo 50% de pectina (2%) e 50% subprodutos, o que corresponde a 86 g de subprodutos secos/100 g matéria seca, há formação de uma camada com partes mais granulosas, com alguns poros. A camada é espessa e as rachaduras parecem estar no próprio revestimento, como sugere a Figura 5D3.

Conclui-se que a integração da pectina a esse tecido é grande quando se consideram quantidades de até 35% de subprodutos adicionados à solução filmogênica à base de pectina.

### **3.4. Isotermas de sorção**

As isotermas de adsorção das coberturas comestíveis, analisadas na forma de filmes de pectina e de pectina com adição de subprodutos de goiaba vermelha, foram determinadas na temperatura de 30 °C. Isoterma de dessorção de goiaba fresca também foi determinada na temperatura de 30 °C. Os modelos de BET, GAB, Henderson, Halsey e Oswin, conforme apresentados nas equações (1) a (5), foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 3 apresenta os coeficientes dos modelos ajustados (Equações 1 a 5) e as medidas de eficiência dos ajustes,  $R^2$  e  $P$  (%), para as isotermas de goiaba fresca, de filme de pectina com incorporação de subprodutos e de filme somente de pectina.

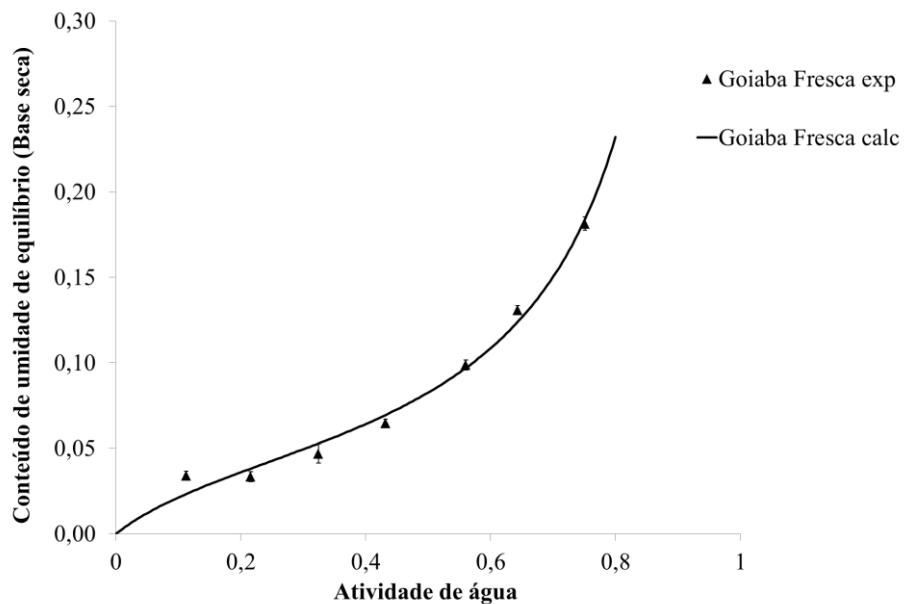
Na Tabela 3 é possível constatar que todos os modelos utilizados foram eficientes para representar os dados experimentais da goiaba fresca e dos filmes, sendo que a isoterma de goiaba fresca demonstrou que o modelo de GAB foi equivalente ao modelo de BET, pois o parâmetro  $k$  da equação de GAB resultou igual a 1. Esse resultado pode estar relacionado à faixa de atividade de água investigada, que não ultrapassou 0,75. Sabe-se que a equação de BET é adequada a atividades de água menores enquanto a equação de GAB estende a aplicabilidade da equação de BET a atividades de água maiores (LEWICK, 1997).

**Tabela 3.** Parâmetros das equações de BET, GAB, Henderson, Halsey e Oswin, coeficiente de determinação  $R^2$  e média relativa dos resíduos,  $P(%)$ , de isotermas de dessorção de goiaba fresca e de adsorção de filmes à base de pectina.

<b>Amostra</b>	<b>Modelo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>P (%)</b>	<b>Parâmetros</b>				
				<i>a</i>	<i>b</i>	<b>C</b>	<b>k</b>	<b>X<sub>m</sub></b>
<b>Goiaba fresca</b>	<b>BET</b>	0,9863	10,65			5,8432		0,0484
	<b>GAB</b>	0,9863	10,66			5,8763	1,0005	0,0483
	<b>Henderson</b>	0,9745	12,69	7,6723	0,9871			
	<b>Halsey</b>	0,9907	8,54	0,0469	1,0722			
	<b>Oswin</b>	0,9865	9,38	0,0846	0,6913			
<b>Filme de pectina com subprodutos</b>	<b>BET</b>	0,9897	7,25			12,8151		0,0557
	<b>GAB</b>	0,9901	7,46			10,6377	0,9846	0,0583
	<b>Henderson</b>	0,9717	10,84	8,5690	1,1521			
	<b>Halsey</b>	0,9936	5,69	0,0454	1,2048			
	<b>Oswin</b>	0,9875	7,68	0,1086	0,6055			
<b>Filme de pectina</b>	<b>BET</b>	0,9905	4,49			8,8487		0,0535
	<b>GAB</b>	0,9973	3,55			4,6039	0,9095	0,0698
	<b>Henderson</b>	0,9929	6,81	8,8422	1,1316			
	<b>Halsey</b>	0,9908	6,84	0,0437	1,1847			
	<b>Oswin</b>	0,9978	2,62	0,1014	0,6162			

$X_m$  (kg água·kg<sup>-1</sup>matéria seca).

Uma vez que os modelos de BET e de GAB apresentam parâmetros com significado físico (AL-MUHTASEB et al., 2002), o modelo de BET foi escolhido para representação teórica da curva de dessorção (Figura 6) enquanto que o modelo de GAB representou as isotermas de adsorção (Figura 7).

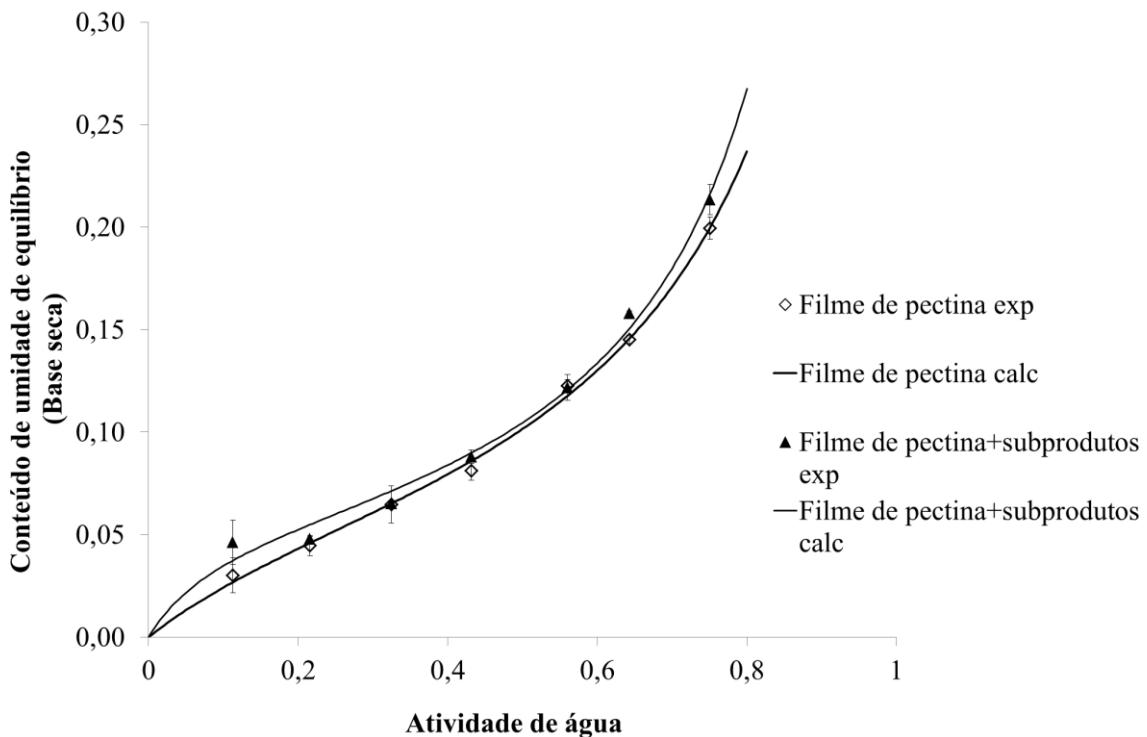


**Figura 6.** Valores experimentais e teóricos, determinados pelo modelo de BET, para isoterma de sorção de goiaba fresca a 30 °C.

Na Figura 7, observam-se as isotermas dos filmes à base de pectina e subprodutos. As curvas mostram que as coberturas sofrem alterações consideráveis em um meio onde a umidade relativa do ar é alta, absorvendo grandes quantidades de água. O inverso ocorre em baixas umidades relativas, onde se observa um baixo ganho de água.

Os resultados da análise de regressão não linear dos dados experimentais para o modelo de GAB (Tabela 3) mostram altos valores do coeficiente de correlação ( $R^2 \geq 0,99$ ), e baixos valores de erro relativo (3,55 - 4,76) demonstrando que o modelo de GAB se ajusta adequadamente aos dados experimentais.

As isotermas de goiaba fresca e o filme à base de subprodutos seguem comportamento típico de isotermas do tipo II, (BRUNAUER, 1940). O modelo de GAB descreve isotermas do tipo II (sigmoidal) e cumpre os requisitos do modelo de BET quando o parâmetro C é maior que 2 (LEWICKI, 2007). O mesmo autor demonstra que se os parâmetros da equação de GAB forem mantidos nas faixas de  $0,24 < k \leq 1$  e  $5,67 \leq C \leq \infty$ , a isoterma será sigmoidal e o valor da monocamada será estimado com um erro menor que 15,5%.



**Figura 7.** Valores experimentais e teóricos, determinados pelo modelo de GAB, para isotermas de sorção de filme de pectina e filme de pectina e subprodutos.

A Tabela 3 mostra que todas as isotermas dos filmes à base de pectina cumpriram com os requisitos dos parâmetros  $k$ , mas somente as curvas da goiaba fresca e do filme à base de subprodutos e pectina cumpriram os requisitos de Lewicki (2007) em relação ao parâmetro  $C$ , garantindo que a inflexão seja bem representada pelo valor da monocamada com erros menores que 15,5%. Entretanto, a isoterma para o filme de pectina (Figura 7), ajustada usando o modelo de GAB, apresentou o parâmetro  $C$  ligeiramente inferior ao limite estabelecido por Lewicki (2007). Porém, a curva ainda apresenta uma leve inflexão, uma vez que  $C$  é maior que 2.

Hubinger et al. (1992) determinaram isotermas de adsorção de água em goiabas brancas, nas temperaturas de 25 e 50 °C. Não foi detectada influência da temperatura sobre a curva de adsorção de água, cuja forma é relativamente semelhante à curva determinada neste trabalho. Conforme apontam os autores, esse comportamento de sorção é comum para alimentos com altos teores de açúcares, que absorvem uma quantidade relativamente pequena de água a baixas atividades de água e uma grande quantidade de água em altas atividades de água, devido à solubilização dos mesmos. Entretanto, os conteúdos de água de equilíbrio em função da atividade de água encontrados na dessorção da goiaba foram ligeiramente inferiores aos da isoterma de adsorção determinada por Hubinger (1992). Isso poderia ser atribuído a

alguma histerese, porém, geralmente na adsorção de água em alimentos o conteúdo de água é inferior ao conteúdo na dessorção. De acordo com Fortes; Okos (1980) há várias hipóteses que tentam explicar esse afastamento entre as curvas, uma das quais voltadas para grãos, em que a histerese seria atribuída a um número menor de sítios ativos disponíveis para adsorção da água devido ao encolhimento do grão durante a desidratação. Portanto, o mais provável é que as diferenças observadas estejam relacionadas às variedades e ao grau de maturação, que afetam a composição da fruta, principalmente o conteúdo de açúcares.

A capacidade de sorção de água de pectinas cítricas foi determinada por Panchev et al. (2010), sendo que os autores também reportam uma isoterma de pectina de baixa metoxilação obtida por Bell; Labuza (2000, *apud* PANCHEV et al., 2010) à temperatura de 25 °C. A forma da isoterma do filme à base de pectina determinada no presente estudo mostra alguma semelhança com a reportada pelos autores mencionados, bem como o valor da monocamada, que foi 6,98 kg de água/kg de matéria seca a 30 °C (Tabela 3) e que, no estudo mencionado, foi 6,68 kg de água/kg de matéria seca a 25 °C. Entretanto, há diferenças entre as constantes *k* e *C*, que podem estar relacionadas à faixa de atividade de água analisada bem como ao estado da pectina em pó, diferente da pectina reticulada na forma de filme.

Concluindo, constata-se que a isoterma da fruta apresenta conteúdos de água ligeiramente inferiores aos conteúdos de equilíbrio nos filmes. Esse fato torna os géis adequados para uso como coberturas de pedaços de goiaba, uma vez que o conjunto apresentará conteúdo de água relativamente próximo quando estiver em equilíbrio com a umidade relativa reinante no ambiente, sendo que conteúdo de água ligeiramente superior ao da fruta conferirá à cobertura comestível alguma maciez.

#### **4. CONCLUSÃO**

Na polpa de goiaba desidratada (2,8 g água/100 g matéria seca) foram identificadas Tgs em torno de 30 °C, associadas aos açúcares da fruta, bem como picos endotérmicos ao redor de 177 °C, relacionados à fusão dos mesmos. Nos filmes de pectina e de pectina com incorporação de subprodutos de goiaba não foram identificados picos de Tgs. Entretanto, foi detectada uma alteração endotérmica em torno de 130 °C, relacionada à evaporação da água, e outra alteração exotérmica próxima à 250 °C, que é a temperatura de degradação da pectina. Além disso, no filme com subprodutos de goiaba foi detectada temperatura de fusão de açúcares próxima à encontrada na polpa de goiaba (173,4 °C).

Os difratogramas de raios X dos filmes de pectina mostraram comportamento amorfo-cristalino, identificado pela exibição de um único pico largo, diferente dos picos pontiagudos referentes à pectina pura. No filme de pectina que continha subprodutos de goiaba, também foi identificado um pico largo, porém, com aspecto mais pontiagudo que o do filme de pectina, coincidente com um pico característico da celulose microcristalina, sugerindo que os subprodutos proporcionaram maior cristalinidade a este filme.

As soluções filmogênicas de pectina ou de pectina com incorporação de subprodutos, ao serem aplicadas sobre pedaços de goiaba como coberturas comestíveis, revelaram, através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, boa aderência à fruta que, por sua vez, apresentou aspecto bastante granulado.

As isotermas de sorção dos filmes de pectina mostraram que a incorporação de subprodutos, na proporção utilizada (67 g subprodutos/100g matéria seca) afetou muito pouco a capacidade de sorção de água, cuja pequena superioridade foi atribuída à presença dos açúcares. Comparados à fruta, os filmes retiveram quantidade de água ligeiramente maior, considerando uma mesma atividade de água. As isotermas dos filmes foram bem representadas pelo modelo de GAB, enquanto que a isoterma da goiaba, quando descrita por GAB, apresentou constante  $k=1$ , correspondendo, portanto, ao modelo de BET.

Conclui-se que a caracterização das propriedades físicas e térmicas dos filmes de pectina e pectina com subprodutos de goiaba, obtidos para avaliar coberturas comestíveis separadamente do produto, permitiu prever o comportamento dessas coberturas aplicadas sobre goiaba em pedaços previamente à secagem. Com os resultados também foi possível concluir que os géis estudados são adequados para uso como coberturas de pedaços de goiaba, uma vez que as mesmas aderem bem ao produto, formando um conjunto de cobertura e fruta com conteúdos de água relativamente próximos, quando em equilíbrio com a umidade relativa do ambiente. Há indícios de que a incorporação de subprodutos confere maior resistência ao filme, devido à presença de celulose, mas são necessárias investigações mais específicas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, J. M.; CUADROS, T. R.; DEL VALLE, J. M. Differential scanning calorimetry of low-moisture apple products. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 79-86, 1998.
- AL-MUHTASEB, A.; MCMINN, W.; MAGEE, T. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A Review. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 80 (C), p. 118-128, 2002.
- APPELQVIST, I. A. M.; COOKE, D.; GIDLEY, M. J. Thermal-Properties of polysaccharides at low moisture. 1. An Endothermic melting process and water-carbohydrate interactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 20, n. 4, p. 291299, 2003.
- BALDWIN, E. A. **Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods**. In KROCHTA, J. M .(Ed), Edible Coatings and Films to Improve Food Quality (pp 25-44). Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Co, 1994.
- BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 71-79, 1999.
- CANIZARES, D.; MAURO, M. P. Enhancement of Quality and Stability of Dried Papaya by Pectin-Based Coatings as Air-Drying Pretreatment. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 6, p. 1187-1197, 2015.
- CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. R.; FELLMAN, J. K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine ‘Carabao’ var.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 135–148, 2012.
- CHIRIFE, J.; FONTANA JR., A. J. **Introduction: Historical highlights of water activity research**. Gustavo V. Barbosa-Cánovas, Anthony J. Fontana, Jr., Shelly J. Schmidt, Theodore P. Labuza, editors. - Ames: Blackwell, 435 p, 2007.
- DUZZIONI, A. G.; LENTON, V. M.; SILVA, D. I. S.; BARROZO, M. A. S. Effect of drying kinetics on main bioactive compounds and antioxidant activity of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 1041-1047, 2013.

- EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1101-1112, 2007.
- FAN, F.; ROOS, Y. H. Crystallization and structural relaxation times in structural strength analysis of amorphous sugar/whey protein systems. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 85-97, 2016.
- SA, M. M.; SERENO, A. M. Glass transitions and state diagrams for typical natural fruits and vegetables. **Thermochimica Acta**, v. 246, n. 2, p. 285-297, 1994.
- FORTES, M.; OKOS, M. R. **Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains**. In A. S. Mujumdar (Ed.), Advances in drying, vol. 1 (pp. 119-154). New York: Hemisphere Publishing, 1980.
- GALUS, S.; LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 115, p. 459-465, 2013.
- GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2828-2839, 2014.
- GONTARD, N.; THIBAULT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of relative humidity and film composition on oxygen. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 44, p. 1064-1069, 1996.
- GORINSTEIN, S; ZACHWIEJA, Z.; FOLTA, M. et al. Comparative contents of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 952-957, 2001.
- GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T, D.; ACHILIAS, D, S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 73-83, 2008.
- GUIZANI, N.; AL-SAIDI, G. S.; RAHMAN, M. S.; BORNAZ, S.; AL-ALAWI, A. A. State diagram of dates: Glass transition, freezing curve and maximal-freeze-concentration condition. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 92-97, 2010.

- HAQUE, M. K.; ROOS, Y. H. Crystallization and X-ray diffraction of spray-dried and freeze-dried amorphous lactose. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 293-301, 2005.
- HUBINGER, M.; MENEGALLI, F. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Water Vapor Adsorption Isotherms of Guava, Mango and Pineapple. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 2, p. 1405-1407, 1992.
- JOWITT, R.; ESCHER, F.; HOLLSTOM, H. F. T.; MEFFERT, W. E. L.; SPIESS. (Editors) **Physical properties of foods**: COST 90. London: Elsevier, 1987.
- KALLEL, F.; BETTAIEB, F.; KHIARI, R.; GARCÍA, A.; BRAS, J.; CHAABOUNI, S. E. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial Crops and Products**, v. 87, n. 287-296, 2016.
- KUMAR, M.; MISHRA, R. K.; BANTHIA, A. K. Development of pectin based hydrogel membranes for biomedical applications. **Internacional Journal of Plastics Technology**, v. 14, p. 213-223, 2010.
- IIJIMA, M.; NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T. Phase transition of pectin with sorbed water. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, n. 1, p. 101-106, 2000.
- JAMES, B. Advances in "wet" electron microscopy techniques and their application to the study of food structure. **Trends in food science & Technology**, v. 20, n. (3-4), p. 114-124, 2009.
- LAGO-VANZELA, E. S.; DO NASCIMENTO, P.; FONTES, E. A. F.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, p. 420-425, 2013.
- LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 553-557, 1997.
- LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food Moisture Sorption Isotherm Equations. Part I: Fruit, Vegetable and Meat Products. **Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.

LU, P.; HSIEH, Y-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 329-336, 2010.

LUTZ, O.; ASERIN, S.; WICKER, L.; et al. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 786-794, 2009.

MENEGUIN, A. B.; CURY, B. S. F.; EVANGELISTA, R. C. Films from resistant starch-pectin dispersions intended for colonic drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 140-149, 2014.

PASINI CABELLO, S. D.; TAKARA, E. A.; MARCHESE, J.; OCHOA, N. A. Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 491-497, 2015.

ROOS, Y. H. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 238, p. 39-48, 1993.

ROOS, Y. H. **Phase transitions in foods**/Yrio H. Roos, San Diego: Academic, 360 p, 1995.

ROOS, Y. H.; JOUPPILA, K.; SODERHOLM, E.S. **Cristallization of amorphous food components and polymers**. In Water management in the design and distribution of quality foods / edited by Yrjö H. Roos, R.B. Leslie, Peter J. Lillford. -Lancaster : Technomic, 1999, 602 p, 1999.

ROOS, Y. H. **Water activity and glass transition**. In Water activity in foods : fundamentals and applications. Gustavo V. Barbosa-Cánovas, Anthony J. Fontana, Jr., Shelly J. Schmidt, Theodore P. Labuza, editors. - Ames : Blackwell, 435 p, 2007.

TSAMI, E.; VAGENAS, G. K.; MARINOSKOURIS, D. Moisture Sorptions Isotherms of pectins. **Journal of food processing and preservation**, v. 16, n. 3, p. 151-161, 1992.

VARELA, P.; AGUILERA, J. M.; FISZMANA, S. Quantification of fracture properties and microstructural features of roasted Marcona almonds by image analysis. **LWT- Food Science and Technology**, v. 41, p. 10-17, 2008.

VICENTINO, S. L; FLORIANO, P. Q; DRAGUNSKI, D. C; CAETANO, J. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.

ZHAO, J-H.; LIU, F.; WEN, X.; XIAO, H-W.; NI, Y-Y. State diagram for freeze-dried mango: Freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition. **Journal of Food Engineering**, v. 157, p. 49-56, 2015.

**CAPÍTULO III**

## Efeito da adição de coberturas comestíveis nos compostos bioativos, perfil de voláteis e aceitação em goiabas vermelhas desidratadas

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o conteúdo de ácido ascórbico, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e a aceitação de goiabas desidratadas sem e com coberturas comestíveis a base de pectina e subprodutos da goiaba. Os compostos voláteis das goiabas *in natura*, desidratadas sem e com cobertura foram também avaliados usando isolamento por microextração em fase sólida, separação por cromatografia gasosa por alta resolução e identificação por espectrometria de massas aliado ao índice de retenção. Na análise dos compostos bioativos ficou evidente a proteção exercida pelas coberturas a base de pectina e pectina com subprodutos nas goiabas desidratadas, minimizando a degradação do conteúdo de ácido ascórbico, compostos fenólicos totais e da atividade antioxidante nas goiabas após a secagem. Na análise de aceitação, houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) somente para o atributo aroma, em relação ao qual a goiaba desidratada com cobertura de pectina apresentou a maior média de aceitação e diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) somente da goiaba desidratada com cobertura de subprodutos. Os compostos voláteis majoritários foram (*E*)-2-hexenal, 3-hexenal, e acetato de (*E*)-3-hexenila para as goiabas frescas e desidratadas sem e com cobertura. O tratamento térmico acarretou a diminuição da área de vários compostos voláteis. Os diferentes processos (goiaba sem cobertura, cobertura a base de pectina e cobertura a base de pectina e subprodutos) afetaram de maneira específica a composição volátil das amostras.

**Palavras chave:** subprodutos de goiaba, pectina, secagem, compostos antioxidantes, compostos voláteis, análise sensorial.

## 1. INTRODUÇÃO

As frutas tropicais são fontes potenciais de antioxidantes naturais, ricas em compostos bioativos e funcionais. Estes compostos podem estar presentes nos subprodutos como cascas e sementes das frutas, partes muitas vezes não utilizáveis durante o processamento das frutas. Os subprodutos podem possuir quantidades ainda maiores de compostos bioativos em comparação a polpa da fruta. Novas aplicações para estes subprodutos poderiam melhorar a economia do processo, agregando valor às frutas tropicais (SILVA et al., 2014).

As frutas da goiabeira (*Psidium guajava* L) são ricas em pectina, carotenoides, vitaminas, em particular a vitamina C e fibra dietética (STEINHAUS et al., 2008; PAL et al., 2004). A goiaba é uma fruta sazonal, perecível que acarreta grandes perdas econômicas, além disso, a sua colheita é breve, limitando sua comercialização e consumo durante o ano todo (NUNES et al., 2016).

Métodos de processamento de frutas têm a finalidade de reduzir as perdas pós-colheita, conservando as características do produto fresco por um período de tempo maior. A secagem é uma das técnicas de conservação mais utilizadas para prolongar a vida de prateleira das frutas (KUMAR; SAGAR, 2014). No entanto, o processo de secagem pode trazer modificações importantes na composição das frutas, como reações de Maillard, degradação de vitaminas, oxidação lipídica, mudanças na cor e perdas no sabor. O processamento térmico também pode afetar a aceitação do produto, que está diretamente ligada as suas características sensoriais, como cor, aroma, sabor e textura, além das características nutricionais (DALLA NORA et al., 2014).

O sabor característico da fruta também é afetado pelo tratamento térmico, já que os compostos voláteis são termolábeis. Pino et al. (2008) avaliaram o perfil de voláteis de goiaba vermelha desidratada osmoticamente por diferentes processos e relataram que de uma maneira geral a desidratação acarreta perdas de compostos voláteis. Nunes et al. (2016) avaliaram goiabas secas por secagem em estufa e liofilizadas, e relataram que houve variação quantitativa na composição de voláteis, como no caso do hexanal, que diminuiu após a secagem. Osorio et al. (2011) analisaram o pó de goiaba obtido por *spray drying* e notaram que alguns compostos, como o (Z)-3-hexenal presente no purê de goiaba antes da secagem, desapareceu com o aquecimento e outros compostos como o (E)-2-hexenal aumentaram sua concentração.

Para prevenir ou minimizar as alterações durante o processamento do produto, os vegetais podem ser submetidos a tratamentos antes do processo de secagem (OLIVEIRA et

al., 2016). Entre os pré-tratamentos antes da secagem, a literatura relata a adição de coberturas a base de amido de mandioca em abóboras (LAGO-VANZELA et al., 2013), a adição de coberturas a base de pectina em mamão (CANIZARES; MAURO, 2015; GARCIA et al., 2014) e tratamentos a base de oleato de etila em tomates (DOYMAZ; OZDEMIR, 2014), que melhoraram o processo de secagem e as características físico-químicas e sensoriais do produto.

Diante do exposto e levando em consideração a grande demanda de produtos desidratados pelo mercado nacional e internacional, o objetivo do presente estudo foi a avaliação dos compostos bioativos, da aceitação sensorial e do perfil de voláteis de goiabas desidratadas sem e com coberturas comestíveis a base de pectina e subprodutos da goiaba, com o intuito de verificar se o pré-tratamento que antecede a secagem afeta a qualidade do produto.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Goiabas vermelhas (*Psidium guajava* L.), cultivar Pedro Sato, foram adquiridas do CEAGESP de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil, durante a safra de Janeiro de 2016. Foram selecionadas as frutas que apresentavam teor de sólidos solúveis de 10 °Brix e sem injúrias. Posteriormente, as frutas foram lavadas, sanitizadas com solução aquosa de hipoclorito de sódio a  $0,01\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e secas. Foram retirados os subprodutos compostos pelas cascas e o miolo com as sementes para a elaboração da cobertura. A polpa da fruta foi cortada em rodelas de 2,2 cm de diâmetro com o auxílio de um cortador. A pectina amidada (GRINDSTED® LA 210, grau alimentício, grau de metoxilação de 0,34; amidada em grau de 0,17, DANISCO do Brasil, São Paulo, Brasil) e o lactato de cálcio pentahidratado (PURAC® Synthesis, São Paulo, Brasil) foram utilizados para a elaboração da cobertura.

#### **2.1.1 Coberturas Comestíveis**

Os subprodutos (casca e miolo com as sementes das goiabas) foram triturados com o auxílio de um triurador (Philips Walita®, Brasil) e peneirados. A solução aquosa de pectina a 2% (p/v) foi preparada sob agitação a 70 °C. Foram elaboradas duas coberturas: uma com a solução aquosa de pectina a 2% p/v e outra composta com os subprodutos da goiaba (elaborada com 25% de subprodutos de goiaba e 75% de solução aquosa de pectina 2%, p/v).

Inicialmente, as rodelas de goiaba foram dispostas em cestos retangulares de arame revestido com material plástico e imersas na cobertura, em banho termostático a 40 °C com

agitação manual contínua durante 1 min. Após o tempo de imersão, o cesto contendo as rodelas de goiaba com cobertura foi imerso na solução aquosa de lactato de cálcio a 1% (p/v) durante 1 min, com agitação manual contínua para proceder à gelificação da pectina. As rodelas de goiaba sem cobertura não receberam nenhum tratamento prévio a secagem.

### **2.1.2 Secagem Convectiva**

A secagem das rodelas de goiaba sem e com coberturas comestíveis a base de pectina e subprodutos da goiaba foi realizada em secador de leito fixo com convecção forçada de ar aquecido com velocidade de ar de  $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  e temperatura de 60 °C. As rodelas de goiaba foram dispostas em bandejas de tela de aço inoxidável. As bandejas foram pesadas a cada 20 min até a primeira hora de secagem e a partir daí, a cada 30 min, até as rodelas de goiaba atingirem a umidade desejada (aproximadamente 20% ± 5%, em base úmida). Ao final da secagem foram obtidas três amostras de goiabas desidratadas: goiaba sem cobertura; goiaba com cobertura de pectina e goiaba com cobertura de pectina e subprodutos.

## **2.2. Métodos**

### **2.2.1. Determinação dos Compostos Bioativos e atividade antioxidante total**

#### **Conteúdo de ácido ascórbico**

A determinação do conteúdo de ácido ascórbico nas rodelas de goiaba com e sem cobertura antes e após a secagem foi realizada, em duplicata, utilizando o método descrito na AOAC (1984) modificado por Benassi; Antunes (1988). Amostras de 10g de goiaba fresca com ou sem cobertura e 2,5g de goiaba seca com e sem cobertura, foram homogeneizadas com 50 mL de solução extratora (ácido oxálico 2% p/v) por 1 minuto. Alíquota de 10g para as amostras de goiaba fresca e para as amostras secas alíquotas de 5g foram diluídas em balão de 50 mL com solução extratora de ácido oxálico 2% (p/v). A solução foi filtrada a vácuo e duas alíquotas de 10 mL do filtrado foram tituladas com solução de 2,6 – diclorofenolindofenol a 0,01% (p/v). Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico·100·g<sup>-1</sup> de matéria seca.

#### **Conteúdo de Compostos Fenólicos Totais**

A determinação dos compostos fenólicos totais nas rodelas de goiaba sem e com cobertura, antes e após a secagem, foi feita utilizando o método de Follin-Ciocauteau, com

modificações propostas por Asami et al. (2003), em triplicata. Os extratos das amostras foram preparados com solução extratora composta de 70% de acetona (v/v). Utilizadas alíquotas de 0,2 mL do extrato, 0,006 mL do reagente Folin-Ciocalteau e 2 mL de solução de carbonato de sódio a 7% (p/v) em balão volumétrico de 5 mL, completando-se o volume do balão volumétrico com água. As leituras de absorvância foram feitas a 720 nm em espectrofotômetro modelo Beckman (Fullerton, CA, EUA). A quantificação foi realizada utilizando uma curva de calibração preparada com uma solução padrão de ácido gálico (80 - 200  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e os resultados expressos em mg de equivalente em ácido gálico (EAG) $\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca.

### **Atividade Antioxidante Total**

A atividade antioxidante total nas amostras de goiaba sem e com cobertura antes e após a secagem foi determinada pelo método de captura do radical ABTS $^{*+}$  de acordo com a metodologia proposta por Rufino et al. (2007). A análise foi realizada com os extratos obtidos para a quantificação de compostos fenólicos totais e a quantificação foi realizada utilizando uma curva de calibração preparada com uma solução padrão de trolox (200 - 1800  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). O preparo do radical ABTS $^{*+}$  foi realizado com etanol até atingir absorbância de  $0,70\pm0,05$  nm a 734 nm. A partir do extrato obtido, foram preparados em balões de 5 mL, três diluições diferentes, em triplicata. Em ambiente escuro, foi transferida alíquota de 30  $\mu\text{L}$  de cada diluição do extrato em cubetas de 5 mL com 3 mL do radical ABTS $^{*+}$ , a mistura foi homogenizada e aguardado o tempo necessário para que a reação ocorresse. Este tempo de consumo do radical ABTS $^{*+}$  pelas amostras foi anteriormente testado. Após isso, foi realizada a leitura em espectrofotômetro modelo Beckman (Fullerton, CA, EUA) a 734 nm. A atividade antioxidante total foi expressa em  $\mu\text{moL}$  de trolox $\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca.

#### **2.2.2. Análise sensorial**

Um teste de sensorial foi realizado com 88 participantes, potenciais consumidores (STONE; SIDEL, 2004). Foram recrutados indivíduos entre 18 a 49 anos, de ambos os sexos, entre alunos/funcionários/docentes do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Ibilce, Unesp. Os participantes, inicialmente, receberam um questionário contendo questões sobre dados pessoais (idade, sexo e escolaridade), quanto gostavam ou desgostavam e a frequência de consumo de goiaba *in natura* (Anexo 1). Os participantes que gostavam ligeiramente ou mais de goiaba *in natura* e consumiam este alimento em frequência igual ou

superior a uma vez por mês foram recrutados.

As amostras de goiabas desidratadas sem e com cobertura de pectina e cobertura de subprodutos foram servidas, a temperatura ambiente, em pratos plásticos transparentes e codificados com números aleatórios de três dígitos. As amostras foram apresentadas aos consumidores de forma monádica e em cabines individuais, iluminadas com lâmpada branca. A ordem de apresentação das amostras seguiu delineamento em bloco completo balanceado, conforme descrito por MacFie et al. (1989), de modo a controlar o efeito *first-order* e *carry-over*.

As amostras de goiaba desidratada sem cobertura e goiaba com cobertura de pectina e pectina com subprodutos foram avaliadas quanto à aceitação dos atributos aparência, cor, impressão global e textura empregando uma escala hedônica estruturada de nove pontos (9=gostei muitíssimo; 5=nem gostei/nem desgostei; 1=desgostei muitíssimo), além da intenção de compra usando uma escala de cinco pontos (1=certamente não compraria e 5=certamente compraria) (Anexo 2) (STONE; SIDEL, 2004).

O teste sensorial foi realizado no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Ibilce, Unesp. O projeto foi submetido e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Ibilce, Unesp (parecer n° 2211/2016). Os participantes foram orientados a preencher e assinar o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido antes de realizar o teste sensorial

### **2.2.3. Análise dos Compostos Voláteis**

#### **Isolamento dos compostos voláteis**

Os compostos voláteis das amostras de goiaba fresca, goiabas desidratadas sem e com cobertura de pectina e com subprodutos da goiaba foram isolados utilizando a técnica de microextração em fase sólida (SPME) (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990; PAWLISZYN, 2000; THOMAZINI; FRANCO, 2000). Amostras de goiaba fresca (3g) e desidratada (1,5g) foram trituradas e colocadas, juntamente com NaCl (30%, p/p), em vial de vidro de capacidade de 15 mL, contendo barra magnética. O frasco foi lacrado com tampa que dispunha de septo de PTFE/Silicone e, a seguir, a amostra foi agitada por 30 min, à temperatura ambiente (25 °C), em agitador magnético. Após o tempo de equilíbrio, foi realizada a absorção/extracção do *headspace* das amostras utilizando a fibra

divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano, (DVB/CAR/PDMS) 50/30 µm por 30 min, à temperatura ambiente (25 °C), com agitação da amostra em agitador magnético.

### **Separação e identificação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-EM)**

Os compostos voláteis foram analisados utilizando um cromatógrafo gasoso (GC Clarus 80 Gas Chromatograph, Perkin Elmer, CT, USA) acoplado a um espectrômetro de massas (Clarus 600T, Perkin Elmer, CT, USA). Foi utilizada uma coluna capilar 5MS (30 m x 1,0 mm x 0,25 µm) da marca Elite (Perkin Elmer, CT, USA). O injetor empregado foi do tipo *split/splitless*, no modo *splitless*, com tempo de dessorção da fibra de 2 min. A temperatura do injetor e do detector foi de 240 °C. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. A temperatura do forno da coluna foi programada para inicial a 40 °C por 3 min e rampa de 8 °C/min até 240 °C. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os compostos voláteis foram identificados comparando os espectros de massas obtidos experimentalmente com os espectros da biblioteca NIST02/EPA/N. Os índices de retenção a partir de uma série homóloga de alcanos (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) foram calculados e comparados com os valores da literatura (ACREE; ARN, 2004; CARASEK; PAWLISZYN, 2006; JÓRDAN et al., 2003; PINO et al., 2002; STEINHAUS et al., 2008).

### **2.3 Análise Estatística**

Os resultados foram expressos na forma de média ± desvio-padrão (n = 3). A comparação entre as médias pelo teste Tukey (*p* < 0,05) foi realizada após a análise de variância (ANOVA).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1. Compostos Bioativos das goiabas desidratadas**

Os resultados do conteúdo de ácido ascórbico, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante total presentes nas goiabas sem cobertura e com cobertura de pectina e subprodutos antes e após a secagem estão na Tabela 1. A perda dos compostos bioativos e da atividade antioxidante total foi em menor extensão nas goiabas desidratadas que receberam adição de coberturas. A retenção para o conteúdo de ácido foi de 50,1% para a goiaba desidratada com cobertura de subprodutos, 38,6% para a goiaba desidratada com cobertura de pectina e 36,4% para a goiaba desidratada sem cobertura.

Portanto, a adição da cobertura com os subprodutos da goiaba favoreceu maior retenção da vitamina C nas goiabas desidratadas. Hawlader et al. (2006) avaliaram a retenção de vitamina C em cubos de goiaba desidratados por diferentes métodos de secagem, dentre eles, a secagem por ar quente, e verificaram uma retenção de 25%, valor este menor do que o encontrado no presente estudo (36,4%). Canizares; Mauro (2015) avaliaram a retenção de vitamina C em fatias de mamão com coberturas a base de pectina (2% p/v) e secagem a 60 e 70 °C e verificaram retenção de 80%, enfatizando que as coberturas a base de pectina possuem a eficácia de proteção da vitamina C durante a secagem com ar quente. Garcia et al. (2014) relataram também maior retenção de vitamina C em rodelas de mamão papaia secos com adição de cobertura a base de pectina (2% p/v) a 60 e 70 °C quando comparadas as amostras sem revestimento.

O ácido ascórbico é muito sensível à oxidação quando exposto a altas temperaturas. Neste trabalho, observa-se que a menor retenção do ácido ascórbico foi para a goiaba desidratada sem adição de cobertura, demonstrando que as coberturas a base de pectina possuem a eficácia de proteção da vitamina C durante a secagem com ar quente, principalmente quando a elas são adicionadas subprodutos de goiaba.

Em relação ao conteúdo de fenólicos totais, foi observada maior retenção para a goiaba com cobertura de subprodutos (80,5%), seguida da goiaba desidratada com cobertura de pectina (77,8%) e pela goiaba sem cobertura (53,3%). Chang et al. (2006) avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos totais em tomates após a secagem por ar quente, obtendo para as amostras secas valor maior do que a fresca, devido a eventual liberação de compostos fenólicos durante o processo de secagem. Veja-Galvéz et al. (2012) avaliaram o conteúdo de fenólicos totais em fatias de maçãs secas a 40, 60 e 80 °C e os resultados obtidos mostram que o aumento da temperatura favoreceu a degradação dos compostos, com exceção da temperatura de 60 °C, onde foi obtido o maior valor deste composto após a secagem.

Para a atividade antioxidante total, também foi observado comportamento semelhante ao do ácido ascórbico e de compostos fenólicos totais. O valor de retenção foi maior para a goiaba com cobertura de subprodutos (91,7%) seguida da goiaba desidratada com cobertura de pectina (70%) e pela goiaba desidratada sem cobertura (56,7%). Dalla Nora et al. (2014) avaliaram a atividade antioxidante total de goiabas vermelhas desidratadas a 70 °C e observaram valores maiores deste composto nas goiabas desidratadas quando comparadas com as frescas. Igual et al. (2012) também relataram um aumento da atividade antioxidante total após a secagem convencional a 40 e 60 °C de damascos em relação ao fruto congelado.

Orikasa et al. (2014) relataram também maior quantidade de atividade antioxidante em fatias de kiwis secos por secagem convencional e a vácuo do que na amostra fresca.

**Tabela 1.** Compostos bioativos e atividade antioxidante total nas amostras de goiaba com ou sem cobertura antes e após a secagem a 60 °C, além dos valores de retenção (R).

Amostra	Ácido Ascórbico (mg·100 g <sup>-1</sup> de matéria seca)	Compostos Fenólicos		Atividade Antioxidante	
		R (%)	Totais (mg GAE·g <sup>-1</sup> de matéria seca)	R (%)	Total (μM de trolox·g <sup>-1</sup> de matéria seca)
<b>Goiaba sem cobertura</b>	Antes da secagem	1904,17±254,47	36,4	36,59±4,59	252,88±57,84
	Após a secagem	698,54±47,15		19,49±3,03	143,32±5,53
<b>Goiaba com cobertura de pectina</b>	Antes da secagem	1911,40±47,89	38,6	30,89±1,00	217,86±36,89
	Após a secagem	738,01±71,22		24,60±1,96	152,47±6,72
<b>Goiaba com cobertura de subprodutos</b>	Antes da secagem	1856,04±15,57	50,1	32,23±1,56	213,42±17,94
	Após a secagem	930,15±65,47		25,95±1,20	195,62±3,74

Há evidências de que a adição de revestimentos possa mesmo ser usada como barreira para a degradação desses micronutrientes, sensíveis a exposição ao oxigênio e calor. No presente estudo nota-se que a cobertura composta de subprodutos de goiaba desempenhou um papel protetor em relação aos compostos bioativos e minimizou a degradação destes compostos a temperatura de secagem, de maneira mais eficaz quando comparada com a cobertura composta somente de pectina.

### **3.3 Análise de aceitação das goiabas desidratadas**

Dentre os 88 consumidores que participaram da análise de aceitação de goiaba desidratada, a maioria era do sexo feminino (59,0%), aluno de pós-graduação (59,1%), faixa etária entre 18 e 35 anos (88,6%) (Anexo 3). A maior parte dos consumidores declarou gostar muitíssimo de goiaba *in natura* (38,6%) e consumir uma vez ao mês goiaba *in natura* (47,7%) (Anexo 3).

Na Tabela 2 são apresentadas as médias dos atributos aparência, cor, impressão global, aroma, além da intenção de compra para as amostras de goiaba desidratadas com e sem cobertura. Para os atributos avaliados, as médias de aceitação variaram de 5,85 a 7,72, ficando entre os termos “nem gostei/nem desgostei” e “gostei muito”. Quanto à intenção de compra, as médias variaram de 2,41 (“eu provavelmente compraria esta amostra”) a 2,53 (“tenho dúvidas se compraria ou não esta amostra”). A distribuição dos valores hedônicos para os atributos aparência, cor, impressão global, aroma, e intenção de compra para as amostras de goiaba desidratadas com e sem cobertura estão no Anexo 4.

Não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as amostras de goiaba desidratada para os atributos aparência, cor, impressão global e intenção de compra. Em relação ao atributo aroma, a goiaba desidratada com cobertura de pectina apresentou a maior média de aceitação e diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) somente da goiaba desidratada com cobertura de subprodutos, com a menor média de aceitação. Comparando as amostras de goiaba desidratadas com cobertura, a maior percepção do aroma nas amostras com cobertura de pectina pode ser explicada pela proteção que o retículo formado pela pectina proporcionou nas amostras. Canizares; Mauro (2015) avaliaram a aceitação sensorial de amostras de mamão papaia secas a 60 e 70 °C e revestidas com pectina e pectina com adição de ácido ascórbico e concluíram que a adição de vitamina C no revestimento afetou positivamente a textura e sabor em amostras secas a 70 °C e aumentou a sua aceitabilidade em geral.

**Tabela 2.** Média dos atributos aparência, cor, impressão global e aroma, e da intenção de compra para as goiabas desidratadas sem cobertura e com cobertura de pectina e pectina com subprodutos.

<b>Amostra</b>	<b>Atributo</b>				
	<b>Aparência</b>	<b>Cor</b>	<b>Impressão Global</b>	<b>Aroma</b>	<b>Intenção de Compra</b>
<b>Goiaba desidratada sem cobertura</b>	5,8 <sup>a</sup> ±1,9	6,6 <sup>a</sup> ±1,8	6,2 <sup>a</sup> ±1,6	7,4 <sup>a</sup> ±1,4	2,5 <sup>a</sup> ±0,9
<b>Goiaba desidratada com cobertura de pectina</b>	6,1 <sup>a</sup> ±1,8	6,6 <sup>a</sup> ±1,7	6,2 <sup>a</sup> ±1,7	7,7 <sup>ab</sup> ±1,1	2,4 <sup>a</sup> ±1,0
<b>Goiaba desidratada com cobertura de subprodutos</b>	5,9 <sup>a</sup> ±1,7	6,5 <sup>a</sup> ±1,7	6,2 <sup>a</sup> ±1,5	7,0 <sup>b</sup> ±1,7	2,5 <sup>a</sup> ±0,9

<sup>1</sup>Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente ( $p \leq 0,05$ ) entre si pelo teste de Tukey. n=88 consumidores. Atributo: 1=desgostei muitíssimo, 9=gostei muitíssimo. Intenção de compra: 5=eu certamente não compraria esta amostra, 1=eu certamente compraria esta amostra.

A baixa percepção de aroma na amostra revestida com pectina incorporada de subprodutos poderia ser atribuída à eficiência do revestimento, que diminuiria a liberação dos aromas em comparação com as demais amostras. Isso seria explicado pelo fato das amostras terem sido submetidas à análise sensorial na forma de rodelas totalmente revestidas pelas coberturas comestíveis. Portanto, as barreiras aos aromas podem ter afetado a intensidade dos mesmos durante a análise. Entretanto, seria necessário realizar análises antes e após o corte das amostras, o que permitiria avaliar o aroma no seu interior, sem a influência da barreira formada pela cobertura.

### 3.4 Perfil de voláteis na goiaba desidratada

Alguns compostos voláteis foram selecionados com base na identificação e pela importância odorífera no sabor da goiaba (PINO; ORTEGA, 1999; PINO et al., 2008; STEINHAUS et al., 2008; SINUCO et al., 2010; PORAT et al., 2011; PINO; BENT, 2013; OSORIO et al., 2011; NUNES et al., 2016), compreendendo diferentes classes químicas: ésteres, cetonas, álcoois, aldeídos e terpenos (Tabela 3). Dentre os compostos voláteis

selecionados, 31 foram detectados na goiaba fresca, 34 compostos voláteis na goiaba desidratada sem adição de cobertura, 32 compostos voláteis na goiaba desidratada com adição de cobertura de pectina e 33 compostos voláteis na goiaba desidratada com cobertura de subprodutos (Anexo 5).

Os compostos voláteis majoritários foram os mesmos na goiaba fresca, goiaba desidratada sem adição de cobertura, goiaba desidratada com adição de cobertura de pectina e goiaba desidratada com cobertura de pectina e subprodutos: (*E*)-2-hexenal, 3-hexenal e acetato de (*E*)-3-hexenila, além do composto 1-hexanol para as goiabas desidratadas com cobertura. Estes compostos contribuem para o aroma de notas frutais e de folhas verdes na goiaba (ACREE; ARN, 2004).

O tratamento térmico acarreta a perda, oxidação, ciclização entre outras reações na composição de voláteis. Com base nas diferenças entre as goiabas desidratadas, é possível verificar que cada processo (goiaba sem cobertura, cobertura a base de pectina e cobertura a base de pectina e subprodutos) interferiu de uma maneira específica sobre a composição volátil das amostras. Ocorreu a diminuição da área dos compostos 3-hexenal, (*E, E*)-2,4-hexadienal, (*E*)-2-octenal e decanal, principalmente nas goiabas desidratadas com cobertura, e dos compostos (*E*)-2-hexenal, (*Z*)-2-hexenal, 1-hexanol, 5-etyl-2-(5H)-furanona, principalmente na goiaba desidratada sem cobertura. Por outro lado, houve aumento da área dos compostos 3-pantanona, 2,4,5-trimetil-1,3-dioxolano, hexanal, 6-etyl-5-hepten-2-onal e octanoato de etila, principalmente na goiaba desidratada sem cobertura, e dos compostos hexanoato de etila, acetato de (*E*)-3-hexenila e acetato de hexila, principalmente nas goiabas desidratadas com cobertura e com subprodutos. Alguns compostos como propanoato de (*Z*)-3-hexenila, nonanal, Edullan I, Edullan II e dehidro Edullan I tiveram a área aumentada na goiaba desidratada sem cobertura e diminuição nas demais amostras desidratadas com cobertura. O terpeno  $\beta$ -cariofileno aumentou sua área somente na goiaba com cobertura de subprodutos (JANZANTTI; FRANCO, 2004; BASTOS et al., 1998).

No processo de secagem, onde ocorrem inúmeras modificações celulares, incluindo as reações enzimáticas e químicas, como as reações de Maillard, a degradação dos compostos presentes nas membranas celulares é inevitável. A volatilização dos compostos de aroma é uma das desvantagens que a secagem pode acarretar. Mesmo com a diminuição desses constituintes nas amostras secas, é importante salientar que o aroma de goiaba (resposta da análise sensorial) permaneceu nas amostras de goiaba após a secagem. O hexanal é conhecido por ser formado enzimaticamente após o rompimento dos tecidos da planta e está relacionado

ao aroma de goiaba fresca (SINUCO et al., 2010; PINO; BENT, 2013). Este composto não foi majoritário na goiaba fresca, mas aumentou de área nas amostras desidratadas, principalmente na goiaba seca sem cobertura e seca com cobertura de subprodutos. Os compostos 2,4,5-trimetil-1,3-dioxolano e 6-etil-5-hepten-2-onas são provenientes da degradação de carotenoides, e estavam presentes em maior área nas goiabas desidratadas sem cobertura. O éster acetato de 2-metilbutila não foi detectado nas amostras de goiaba desidratada sem e com cobertura, provavelmente perdido durante o processo de secagem.

O sabor da goiaba é a combinação de uma mistura de compostos voláteis. Os compostos carbonilas, como os aldeídos e álcoois são na sua maioria produtos da oxidação de ácidos graxos insaturados. Os álcoois insaturados e saturados de cadeia curta estão relacionados com a oxidação de lipídios, enquanto que os de cadeia longa ( $>\text{C}14$ ) podem ser produtos de reação enzimática-oxidação dos ácidos graxos. Entre as cetonas, algumas podem ser consideradas como produtos de degradação lipídica, como por exemplo, 1-penten-3-onas e 1-octen-3-onas, enquanto o 3-hidroxi-2-butanona pode ter origem a partir de uma reação secundária da biogênese da valina e leucina. Outra classe importante de compostos voláteis qualitativamente consiste a de ésteres. Ésteres de etila e acetatos derivam da  $\beta$ -oxidação de seus ácidos graxos correspondentes. Ésteres com cadeia insaturada C6 também podem ser provenientes da  $\beta$ -oxidação de ácidos graxos e também da conversão devido à presença de quantidades elevadas de aldeídos e álcoois C6 (SHIBAMOTO; TANG, 1990; SINUCO et al., 2010; PINO; BENT, 2013).

Técnicas olfatométricas devem ser utilizadas para identificar os compostos com importância odorífera na goiaba fresca e nas goiabas desidratadas sem e com cobertura a fim de apontar os compostos que contribuem para o aroma da goiaba, além da identificação de um número maior de compostos.

**Tabela 3.** Alguns compostos voláteis presentes em goiaba fresca, goiaba sem cobertura e seca a 60 °C, goiaba com adição de cobertura de pectina e seca a 60 °C e goiaba com adição de cobertura de subprodutos e seca a 60 °C.

Pico	IR <sub>exp</sub>	IR <sub>lit</sub>	Composto	Goiaba fresca		Goiabas desidratadas sem cobertura		Goiabas desidratadas com cobertura de pectina		Goiabas desidratadas com cobertura de subprodutos	
				Área (x10 <sup>3</sup> )	DP	Área (x10 <sup>3</sup> )	DP	Área (x10 <sup>3</sup> )	DP	Área (x10 <sup>3</sup> )	DP
1	476	-	ni	705,2	176,6	324,3	10,3	249,1	14,4	234,5	2,5
2	643	636	3-pentanona	39,8	8,1	91,6	38,2	68,4	9,7	55,1	7,8
3	667	718	ni	113,2	23,4	842,6	137,7	134,2	5,6	134,6	2,6
4	697	739	2,4,5-trimetil-1,3-dioxolano	tr		100,4	19,9	37,8	5,5	39,5	10,8
5	759	-	ni	nd		72,0	39,9	6,7	7,5	7,0	7,4
6	798	800	3-hexenal	5584,7	2399,0	525,8	60,4	496,9	96,5	376,7	35,4
7	803	801	hexanal	61,9	35,4	153,2	125,0	104,9	32,3	152,9	10,5
8	853	848	(E)-2-hexenal	378,1	202,0	56,8	2,9	63,5	4,2	71,4	4,6
9	858	851	(Z)-2-hexenal	6433,9	2013,1	1032,0	57,6	1708,5	58,4	1832,8	251,0
10	870	851	1-hexanol	230,6	82,4	318,7	6,2	661,5	30,7	723,7	59,6
11	880	880	acetato de 2-metilbutila	37,9	21,7	nd		nd		nd	
12	892	910	(E,E)-2,4-hexadienal	151,3	94,8	15,9	10,3	3,1	0,1	8,2	0,6
13	962	968	5-etil-2(5H)-furanona	105,4	51,7	tr		10,8	2,5	36,8	1,9
14	985	987	6-etil-5-hepten-2-ona	118,1	9,3	221,7	74,7	83,8	8,4	101,4	29,3
15	995	1002	hexanoato de etila	tr		63,5	4,6	201,9	49,3	218,9	55,1
16	1001	1009	acetato de (E)-3-hexenila	827,7	510,8	630,7	45,6	883,8	113,6	1049,6	52,9
17	1008	-	ni	47,1	38,0	78,6	1,8	93,4	17,2	123,6	28,1
18	1013	1014	acetato de hexila	tr		10,1	0,7	9,4	0,7	13,6	3,1

<b>19</b>	1025	956	ni	nd	20,4	3,8	nd	22,0	12,4
<b>20</b>	1061	1049	(E)-2-octenal	47,4	23,5	13,8	7,0	7,5	1,1
<b>21</b>	1105	1105	propanoato de (Z)-3-hexenila	47,0	25,5	49,9	10,7	13,8	3,4
<b>22</b>	1117	1104	nonanal	15,4	1,5	31,4	34,8	7,3	3,1
<b>23</b>	1165	-	ni	tr	10,2	3,3	tr	tr	tr
<b>24</b>	1178	1209	decanal	41,7	6,4	36,2	9,5	22,8	0,9
<b>25</b>	1206	1198	octanoato de etila	tr	94,2	141,9	3,5	0,5	4,4
<b>26</b>	1230	-	ni	nd	23,3	35,6	tr	tr	tr
<b>27</b>	1253	-	1,5-diacetoxipentano	20,1	12,0	tr	nd	nd	nd
<b>28</b>	1272	1247	Edullan II	148,4	28,3	199,4	52,8	47,9	15,5
<b>29</b>	1273	-	ni	tr	tr	tr	tr	17,9	12,8
<b>30</b>	1314	1313	dehidro Edullan I	14,8	1,6	37,6	7,0	13,7	3,2
<b>31</b>	1324	1321	Edullan I	339,3	55,5	440,5	85,7	224,4	35,2
<b>32</b>	1364	-	ni	5,7	1,0	59,5	15,4	55,4	1,0
<b>33</b>	1447	1467	$\beta$ -cariofileno	15,8	9,7	4,3	1,3	8,1	5,0
<b>34</b>	1516	-	ni	64,7	7,6	46,4	25,5	28,7	4,9
<b>35</b>	1566	-	ni	nd	12,4	4,7	35,1	3,9	18,3
									6,4

IR<sub>exp</sub>=índice de retenção experimental; IR<sub>lit</sub>=índice de retenção da literatura; ni=composto não identificado; tr =composto presente em traços; nd=composto não definido; Área (x10<sup>3</sup>)=media de três repetições; DP=desvio padrão.

#### **4. CONCLUSÃO**

Embora o processo de secagem cause perdas de compostos bioativos na goiaba desidratada, amostras com cobertura de pectina e subprodutos apresentaram maiores valores de retenção de ácido ascórbico, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante total, quando comparados com a goiaba sem cobertura. Portanto, a cobertura composta por pectina e subprodutos de goiaba desempenhou um papel protetor em relação aos compostos bioativos e minimizou a degradação destes compostos a temperatura de secagem.

Não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as goiabas desidratadas para os atributos aparência, cor e impressão global, bem como para a intenção de compra. Para o atributo aroma, a goiaba desidratada com cobertura de pectina apresentou a maior média de aceitação e diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) somente da goiaba desidratada com cobertura de subprodutos, com a menor média de aceitação. Não se descarta a hipótese de que a baixa percepção de aroma nas goiabas desidratadas com cobertura incorporada de subprodutos poderia estar relacionada à eficiência desse revestimento, o que necessita ser mais investigado.

Os compostos voláteis majoritários foram os mesmos nas goiabas fresca, desidratada sem adição de cobertura, desidratada com adição de cobertura de pectina e desidratada com cobertura de subprodutos: (*E*)-2-hexenal, 3-hexenal e acetato de (*E*)-3-hexenila. O tratamento térmico acarretou a diminuição da área de vários compostos voláteis. Os diferentes processos (goiaba sem cobertura, cobertura a base de pectina e cobertura a base de pectina e subprodutos) afetaram de maneira específica a composição volátil das amostras.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁGICAS**

- ACREE, T. E.; ARN, H. (2004). **Flavornet.** Disponível em: <http://www.flavornet.org/flavornet.html>. Acesso em: 16 Jul. 2016.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, V. 62, P. 2145-2148, 1990,
- ASAMI, D. K; HONG, Y-J.; BARRETT, D. M.; MITCHELL, A. E. Comparison of the Total Phenolic and Ascorbic Acid Content of Freeze-Dried and Air-Dried Marionberry, Strawberry, and Corn Grown Using Conventional, Organic, and Sustainable Agricultural Practices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1237-1241, 2003.

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

BASTOS, D. H. M.; DA SILVA, M. A. A. P.; FRANCO, M. R. B. Optimization of the isolation procedure of honey volatile compounds for further gas chromatography analysis. **Alimentos e Nutrição**, v. 9, p. 77-88, 1998.

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

BICAS, J. L.; MOLINA, G.; DIONÍSIO, A. P.; BARROS, F. F. C.; WAGNER, R.; MARÓSTICA JR, M. R.; PASTORE, G. M. Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 1843-1855, 2011.

CANIZARES, D.; MAURO, M. A. Enhancement of quality and stability of dried papaya by pectin-based coatings as air-drying pretreatment. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, p. 1187-1197, 2015.

CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Screening of Tropical Fruit Volatile Compounds Using Solid-Phase Microextraction (SPME) Fibers and Internally Cooled SPME Fiber. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, v. 54, p. 8688-8696, 2006.

CHANG, C-H.; LIN, H-Y.; CHANG, C-Y.; LIU, Y-C. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 478-485, 2006.

DALLA NORA, C. D.; MULLER, C. D.; DE BONA, G. S.; RIOS, A. O.; HERTZ, P. F.; JABLONSKI, A. Effect of processing on the stability of bioactive compounds from red guava (*Psidium cattleyanum* Sabine) and guabiju (*Myrcianthes pungens*). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 34, p. 18-25, 2014.

DOYMAZ, I; OZDEMIR, O. Effect of air temperature, slice thickness and pretreatment on drying and rehydration of tomato. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, p. 558-564, 2014.

GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2828-2839, 2014.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M.; YEO, K. L. Drying of Guava and Papaya: Impact of Different Drying Methods. **Drying Technology**, v. 24, p. 77-87, 2006.

IGUAL, M.; GARCÍA-MARTÍNEZ, E.; MARÍN-ESPARZA, M. E.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Effect of processing on the drying kinetics and functional value of dried apricot. **Food Research International**, v. 47, p. 284-290, 2012.

JANZANTTI, N. S.; FRANCO, M. R. B. **Avanços na Metodologia Instrumental da Pesquisa do Sabor**. In: Maria Regina Bueno Franco. (Org.). Aroma e Sabor de Alimentos. 1ed, São Paulo: Livraria Varela, p. 17-27, 2004.

JORDÁN, M. J.; MARGARÍA, C. A.; SHAW, P. E.; GOODNER, K. L. Volatile Components and Aroma Active Compounds in Aqueous Essence and Fresh Pink Guava Fruit Puree (*Psidium guajava* L.) by GC-MS and Multidimensional GC/GC-O. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1421-1426, 2003.

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

KUMAR, P. S.; SAGAR, V. R. Drying kinetics and physico-chemical characteristics of Osmo- dehydrated Mango, Guava and Aonla under different drying conditions. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 8, p. 1540-1546, 2014.

MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K.; VALLIS, C. V. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over in hall tests. **Journal of Sensory Studies**, v. 4, n. 2, p. 129-148, 1989.

NUNES, J. C.; LAGO, M. G.; CASTELO-BRANCO, V. N.; OLIVEIRA, F. R.; TORRES, A.G.; PERRONE, D.; MONTEIRO, M. Effect of drying method on volatile compounds, phenolic profile and antioxidant capacity of guava powders. **Food Chemistry**, v. 197, p. 881-890, 2016.

OLIVEIRA, S. M.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Influence of Drying Processes and Pretreatments on Nutritional and Bioactive Characteristics of Dried Vegetables: A Review. **Food Engineering Reviews**, v. 8, p. 134-163, 2016.

ORIKASA, T., KOIDE, S., OKAMOTO, S., IMAIZUMI, T., MARAMATSU, Y., TAKEDA, J-I., SHIINA, T., TAGAWA, A. Impacts of hot air and vacuum drying on the quality attributes of kiwifruit slices. **Journal of Food Engineering**, v. 125, p. 51-58, 2014.

OSORIO, C.; FORERO, D. P.; CARRIAZO, J. G. Characterisation and performance assessment of guava (*Psidium guajava* L.) microencapsulates obtained by spray-drying. **Food Research International**, v. 44, p. 1174-1181, 2011.

PAL, P. K.; AHMAD, M. S.; ROY, S. K.; SINGH, M. Influence of storage environment, surface coating, and individual shrink wrapping on quality assurance of guava (*Psidium guajava*) fruits. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 59, p. 67-72, 2004.

PAWLISZYN, J. Theory of solid-phase microextraction. **Journal of Chromatographic Science**, v. 38, n. 7, p. 270-278, 2000.

PINO, J. A.; ORTEGA, A. Volatile Constituents of Guava (*Psidium guajava* L.) Fruits from Cuba. **Journal of Essential Oil Research**, v. 11, p. 623-628, 1999.

PINO, J. A.; MARBOT, R.; VÁSQUEZ, C. Characterization of Volatiles in Costa Rican Guava [*Psidium friedrichsthalianum* (Berg) Niedenzu] Fruit. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, v. 50, p. 6023-6026, 2002.

PINO, J. A.; PANADÉS, G.; FITO, P.; CHIRALD, A. Influence of osmotic dehydration on the volatile profile of guava fruits. **Journal of Food Quality**, v. 31, p.281-294, 2008.

PINO, J. A.; BENT, L. Odour-active compounds in guava (*Psidium guajava* L. cv. Red Suprema). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 3114-3120, 2013.

PORAT, R.; TIETEL, Z.; ZIPPORI, I.; DAG, A. Aroma volatile compositions of highand low-aromatic guava varieties. **Journal of Science Food and Agricutural**, v. 91, p. 2794-2798, 2011.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAES, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH.** Comunicado Técnico 127. Embrapa Frutos Tropicais, Fortaleza Ceará, 2007.

RODRIGUEZ – AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **Harvest Plus Handbook for Carotenoid Analysis Washinton CD e Cali.** International Food Policy Research Institute (IFPRI) e International Center for Tropical Agriculture (CIAT), 2004.

SHIBAMOTO, T.; TANG, C. S. **Minor tropical fruits - Mango, papaya, passion fruit and guava.** In Food Flavours Part C. The Flavour of Fruits, Morton, I. D.; Macleod A. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, pp. 253-267, 1990.

SILVA, L. M.; HILL, L. E.; FIGUEIREDO, E.; GOMES, C. L. Delivery of phytochemicals of tropical fruit by-products using poly (DL-lactide-co-glycolide) (PLGA) nanoparticles: Synthesis, characterization, and antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v. 165, p. 362-370, 2014.

SINUCO, D. C.; STEINHAUS, M.; SCHIEBERLE, P.; OSORIO, C. Changes in odour-active compounds of two varieties of Colombian guava (*Psidium guajava* L.) during ripening. **European Food Research Technology**, v. 230, p. 859-864, 2010.

STEINHAUS, M.; SINUCO, D.; POLSTER, J.; OSORIO, C.; SCHIEBERLE, P. Characterization of the Aroma-Active Compounds in Pink Guava (*Psidium guajava*, L.) by Application of the Aroma Extract Dilution Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4120-4127, 2008.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices.** 3rd ed. London: Academic Press, Inc., 408 p, 2004.

THOMAZINI, M.; FRANCO, M. R. B. Metodologia para análise dos constituintes voláteis do sabor. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 34, n. 1, p. 52-59, 2000.

VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; CHACANA, M.; VERGARA, J.; MARTINEZ-MONZO, J.; GARCIA-SEGOVIA, P.; LEMUS-MONDACA, R.; DI SCALA, K. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content,

colour, texture and microstructure of apple(var. Granny Smith) slices. **Food Chemistry**, v. 132, p. 51-59, 2012.

**Anexo 1.** Ficha de recrutamento para a análise sensorial.

**Por favor, preencha o questionário com todas as informações solicitadas.**

Nome: \_\_\_\_\_

Idade: \_\_\_\_\_ Sexo: (    ) Feminino (    ) Masculino

Categoria: (    ) Aluno de graduação (    ) Aluno de pós-graduação  
 (    ) Professor (    ) Funcionário (    ) Outro \_\_\_\_\_

1. Utilizando a escala abaixo, indique o quanto você **gosta** ou **desgosta** de:

( 9 ) Gosto muitíssimo

( 8 ) Gosto muito

( 7 ) Gosto moderadamente

(    ) goiaba *in natura* (fresca, natural)

( 6 ) Gosto ligeiramente

( 5 ) Nem gosto/ nem desgosto

( 4 ) Desgosto ligeiramente

( 3 ) Desgosto moderadamente

( 2 ) Desgosto muito

( 1 ) Desgosto muitíssimo

2. Utilizando a escala abaixo, indique a frequência com que você **consome**.

( 4 ) 3 vezes/semana ou mais

(    ) goiaba *in natura* (fresca, natural)

( 3 ) 1 vez/semana

( 2 ) 1 vez/quinzena

( 1 ) 1 vez/mês

( 0 ) não consumo

**MUITO OBRIGADA PELA COOPERAÇÃO!**

**Anexo 2.** Ficha de avaliação sensorial das goiabas desidratada.

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_ Amostra nº \_\_\_\_\_

Você está recebendo uma amostra codificada de GOIABA DESIDRATADA. NÃO É PARA COMÉ-LA.  
A AVALIAÇÃO É SOMENTE VISUAL.

1. Observe a amostra de GOIABA DESIDRATADA e avalie-a com relação à APARÊNCIA, usando a escala abaixo:

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei muitíssimo	desgostei muito	desgostei moderadamente	desgostei ligeiramente	nem gostei/ nem desgostei	gostei ligeiramente	gostei moderadamente	gostei muito	gostei muitíssimo

2. Observe a amostra de GOIABA DESIDRATADA e avalie-a com relação à COR, usando a escala abaixo:

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei muitíssimo	desgostei muito	desgostei moderadamente	desgostei ligeiramente	nem gostei/ nem desgostei	gostei ligeiramente	gostei moderadamente	gostei muito	gostei muitíssimo

3. Observe a amostra de GOIABA DESIDRATADA e indique sua IMPRESSAO GLOBAL, usando a escala abaixo:

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei muitíssimo	desgostei muito	desgostei moderadamente	desgostei ligeiramente	nem gostei/ nem desgostei	gostei ligeiramente	gostei moderadamente	gostei muito	gostei muitíssimo

4. Aspire à amostra de GOIABA DESIDRATADA e avalie-a com relação ao AROMA, usando a escala abaixo:

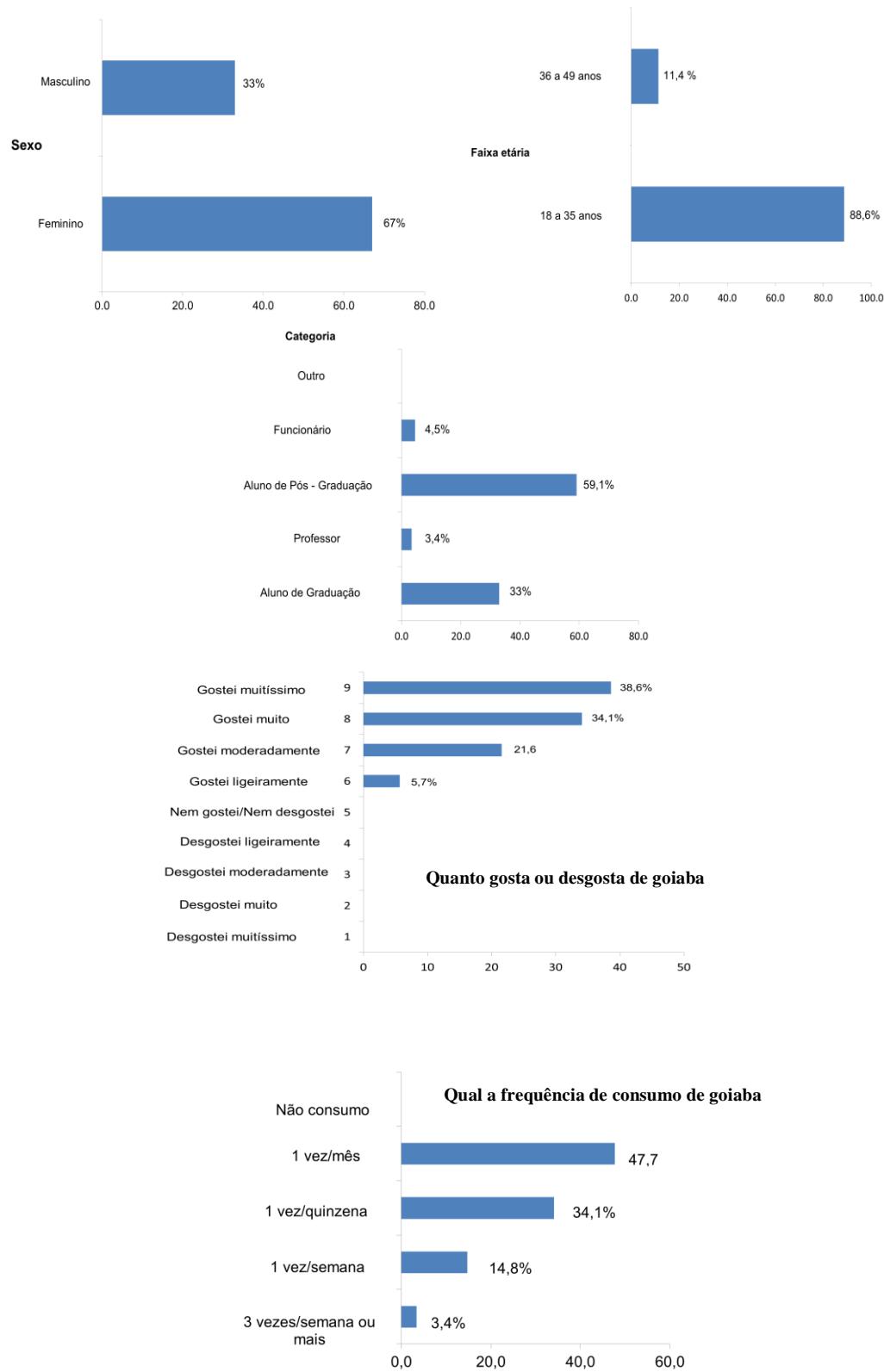
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei muitíssimo	desgostei muito	desgostei moderadamente	desgostei ligeiramente	nem gostei/ nem desgostei	gostei ligeiramente	gostei moderadamente	gostei muito	gostei muitíssimo

5. Assinale para esta amostra, qual seria sua atitude quanto à compra do produto:

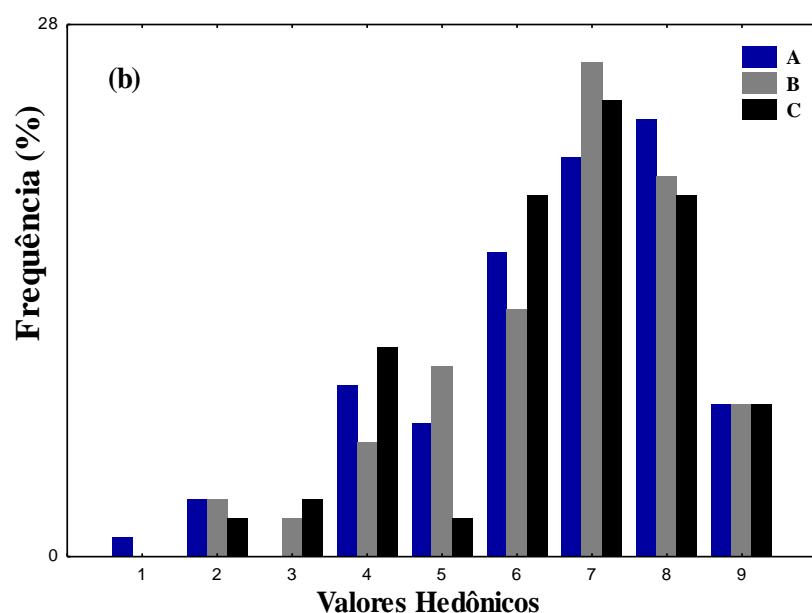
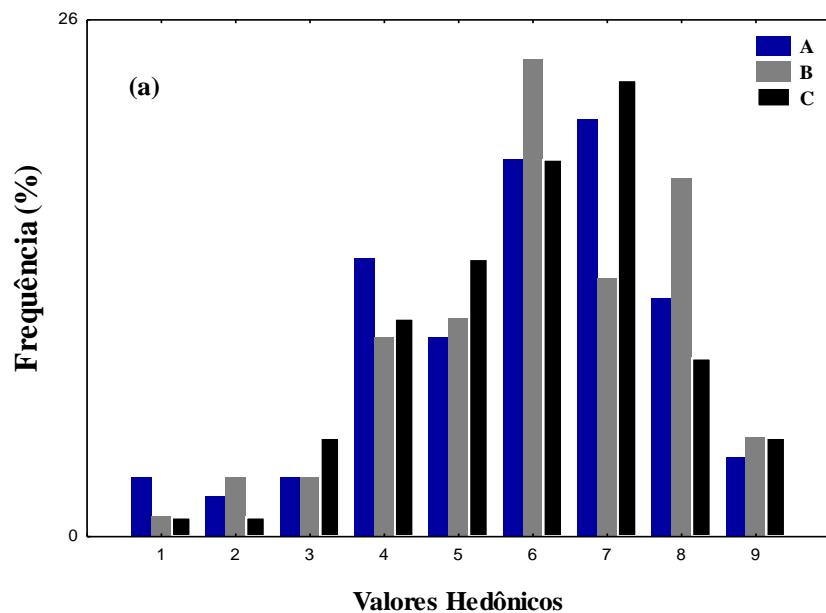
- ( ) Eu certamente compraria esta amostra.
- ( ) Eu provavelmente compraria esta amostra.
- ( ) Tenho dúvidas se compraria ou não esta amostra.
- ( ) Eu provavelmente não compraria esta amostra.
- ( ) Eu certamente não compraria esta amostra.

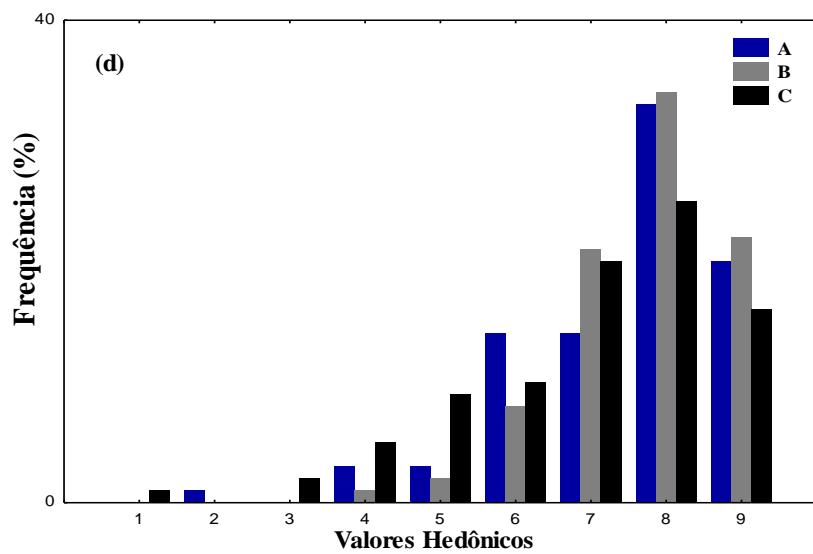
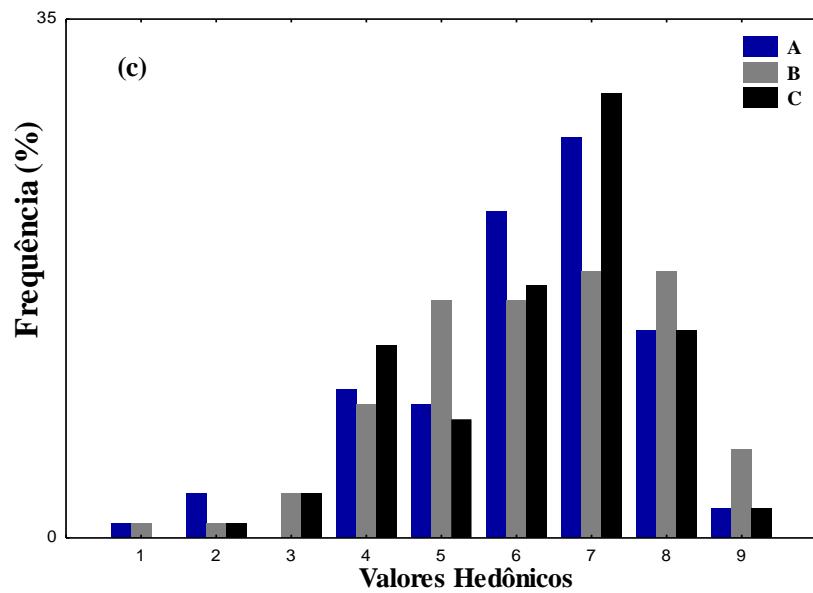
Comentários: \_\_\_\_\_

**Anexo 3.** Caracterização dos consumidores da análise de aceitação de goiaba desidratada.

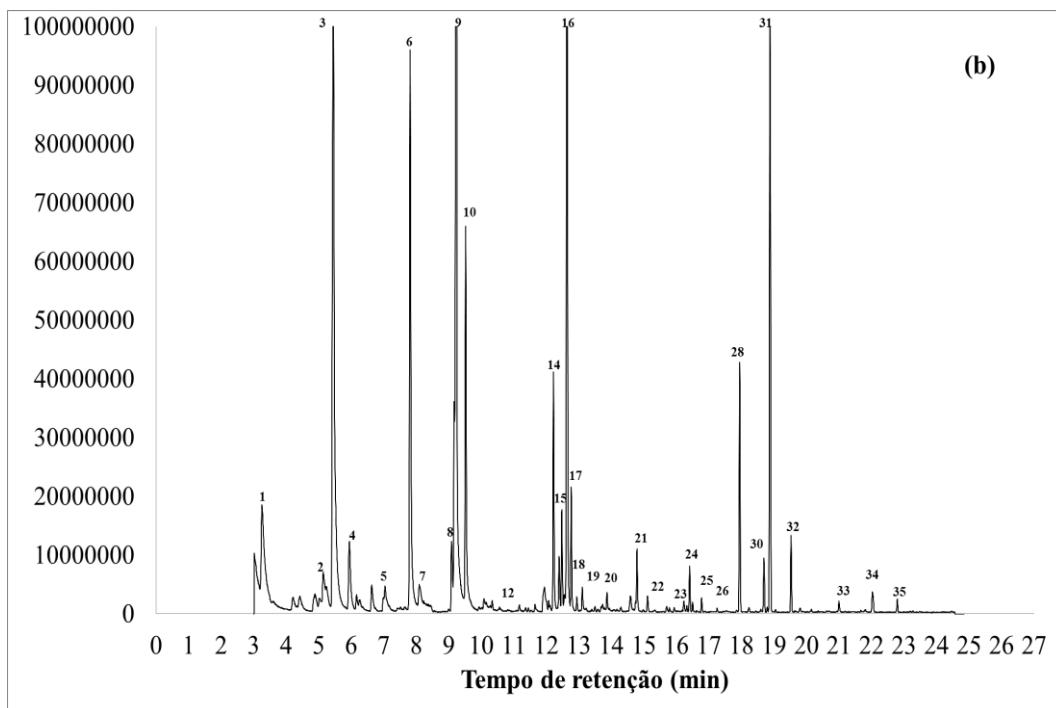
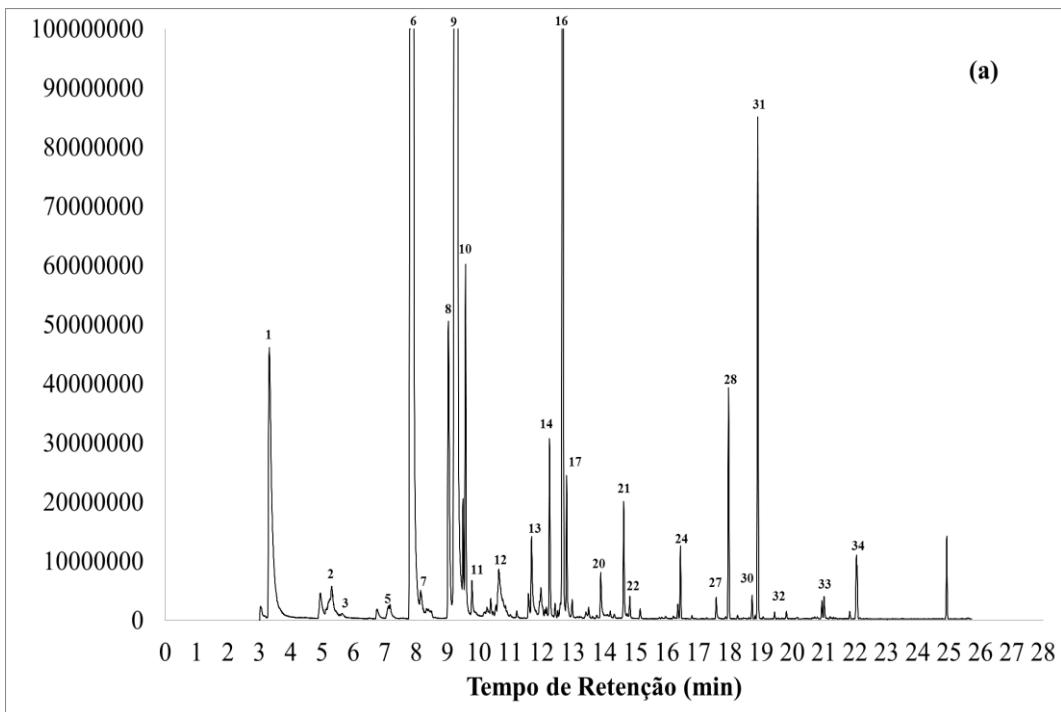


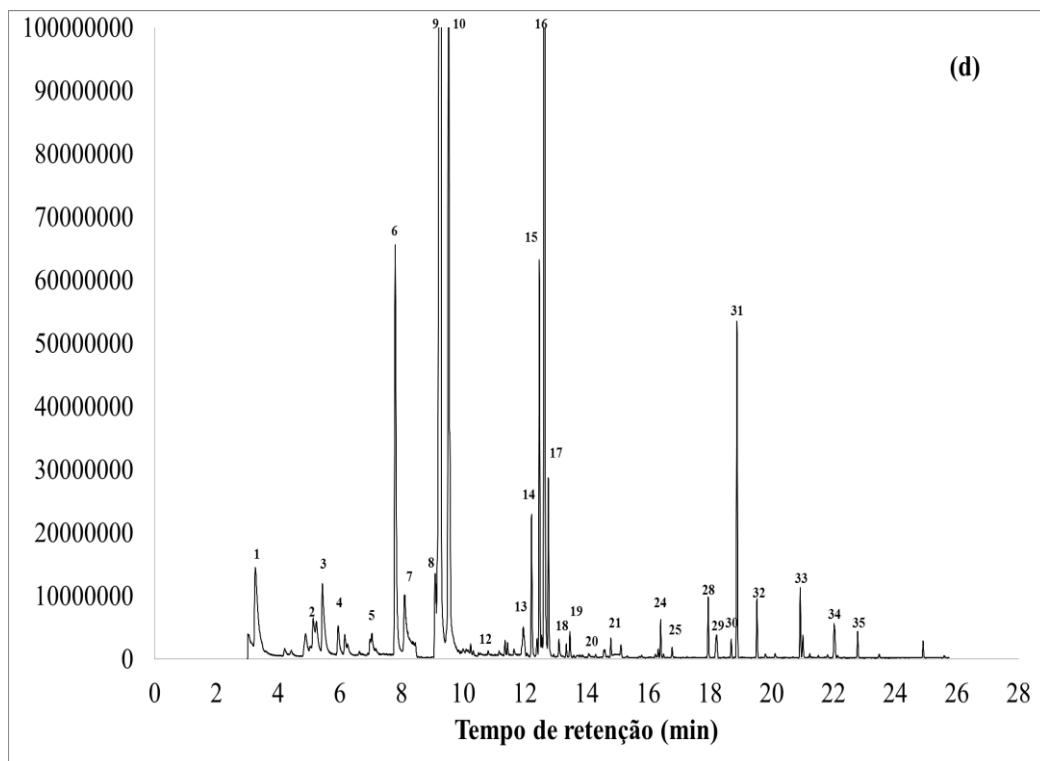
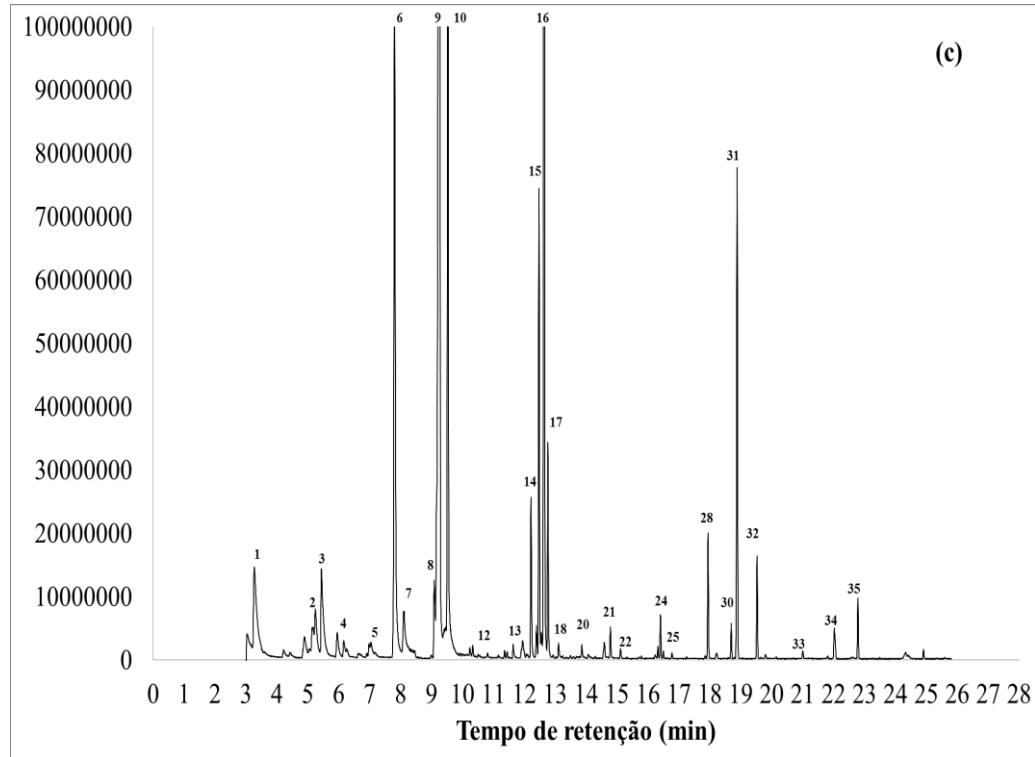
**Anexo 4.** Frequência dos valores hedônicos para os atributos aparência (a), cor (b), impressão global (c), aroma (d), além da intenção de compra (e) para a goiaba desidratada sem cobertura (A); goiaba desidratada com cobertura de pectina (B) e goiaba desidratada com cobertura de subprodutos (C).





**Anexo 5.** Cromatogramas referentes à goiaba fresca (a), goiaba desidratada sem cobertura (b), goiaba desidratada com cobertura de pectina (c) e goiaba desidratada com cobertura de subprodutos (d).





## CONCLUSÕES GERAIS

A incorporação de subprodutos de goiaba em coberturas à base de pectina e as temperaturas de secagem afetaram significativamente a retenção de compostos bioativos em goiabas desidratadas em pedaços. Otimização simultânea das respostas mostrou que temperaturas de 60 °C e concentrações de subprodutos de até 25% na solução de cobertura proporcionaram altos valores de retenção de carotenos e compostos fenólicos totais.

As difusividades foram afetadas principalmente pela temperatura de secagem, sendo que a presença das coberturas e as diferentes concentrações de subprodutos exerceram apenas um ligeiro efeito sobre as mesmas e praticamente não alteraram o tempo de secagem.

A preparação de filmes à base de pectina e subprodutos da goiaba permitiu avaliar propriedades físicas e térmicas das coberturas comestíveis separadamente do produto, mostrando-se adequada para uma caracterização relativamente rápida e reproduzível de alterações estruturais e de transições de estado que podem ocorrer em coberturas comestíveis. Na polpa de goiaba com baixíssimo conteúdo de água (2,8 g água/100 g massa seca), foi identificada T<sub>g</sub> em torno de 30 °C, indicando que à temperatura ambiente, conteúdos de água um pouco maiores proporcionarão um estado gomoso. Esse estado pode conferir maciez à goiaba desidratada, por ser um produto bastante granuloso, como constatado através de microscopia eletrônica de varredura. As imagens também mostraram boa aderência das coberturas comestíveis à fruta.

Nos filmes de pectina e de pectina com incorporação de subprodutos de goiaba não foram identificados picos de T<sub>g</sub>. Os difratogramas de raios X do filme de pectina mostraram comportamento amorfo-cristalino, caracterizado por um pico largo. O filme de pectina com subprodutos de goiaba também apresentou comportamento amorfo-cristalino, porém, o aspecto mais pontiagudo do pico largo, coincidente com um pico característico de celulose microcristalina, sugere que os subprodutos proporcionaram maior cristalinidade a este filme. Os subprodutos afetaram pouco a capacidade de sorção de filmes de pectina, porém, comparados à fruta, os filmes retiveram quantidade de água ligeiramente superior, considerando uma mesma atividade de água.

A secagem em si provocou significativa diminuição no conteúdo de compostos voláteis nas goiabas desidratadas. Entretanto, os principais compostos ainda foram identificados na fruta, após a secagem, e outros, como o hexanal ou o 1-hexanol, ficaram mais evidentes nas amostras secas.

Na aceitação sensorial das goiabas desidratadas sem cobertura e com coberturas de

pectina e pectina com subprodutos, as amostras analisadas obtiveram boa aceitação dos consumidores.

As coberturas mostraram-se eficientes na inibição da degradação dos compostos antioxidantes nas goiabas, principalmente quando tiveram incorporação dos subprodutos da goiaba.

## **PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudos de armazenamento visando avaliação do conteúdo nutricional das goiabas desidratadas ao longo do tempo, assim como sua segurança microbiológica, também seriam importantes para prever o papel desempenhado pelas coberturas comestíveis sobre as propriedades da goiaba desidratada.

Uma próxima etapa essencial para o trabalho seria a análise de permeabilidade a gases e ao vapor de água dos filmes à base de pectina e subprodutos, em função da umidade, para o estudo da migração desses componentes, para investigar sua funcionalidade quando aplicada na goiaba, durante o processo e o armazenamento.

**APÊNDICE I**

## ENSAIOS PRELIMINARES

A primeira etapa do projeto foi constituída por ensaios preliminares, visando definir limites para as variáveis que constituiriam um planejamento experimental que contemplasse o efeito da concentração dos subprodutos da goiaba na composição de coberturas à base de pectina e o efeito da temperatura sobre a eficiência dos processos de secagem e a qualidade do produto final. As respostas visadas eram cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , chroma e hue), ácido ascórbico, carotenoides totais, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante total.

Nos ensaios preliminares, foram investigadas duas temperaturas de secagem e duas diferentes combinações de cobertura (Tabela 1). Também foram desidratadas goiabas sem cobertura, para efeito de comparação.

**Tabela 1.** Variáveis do processo de secagem de goiaba.

Amostra	T (°C)	Subprodutos (%)	Solução de Pectina (%)
S1	50	-	-
S2	60	-	-
C1	50	85	15
C2	60	50	50

S= secagem sem cobertura; C = secagem com cobertura.

O primeiro ensaio realizado foi com a combinação de 85% cobertura de subprodutos com 15% solução de pectina a 2% (p/v) a 50 °C e um segundo experimento de secagem da goiaba sem cobertura, com o mesmo lote de goiabas, para comparação.

Foi testada uma segunda combinação de cobertura, com 50% cobertura de subprodutos com 50% solução de pectina a 2% (p/v) e temperatura maior de secagem, 60 °C. Também foi realizada a secagem da goiaba sem cobertura, nessa temperatura, com o mesmo lote de goiabas.

Os ensaios tinham o objetivo de delimitar as faixas operacionais de trabalho e ao mesmo tempo avaliar o potencial que a adição dos subprodutos da goiaba poderia acarretar no produto final. Com estes quatro ensaios, foram realizadas análises de ácido ascórbico, carotenoides totais, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total e parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , chroma e hue), além da medição da umidade e atividade de água. Esses experimentos preliminares apontaram diversas dificuldades na manipulação do material e permitiram delimitar faixas de operação, úteis para o planejamento mais amplo da pesquisa. Os ensaios preliminares foram realizados no mês de Outubro de 2013.

O primeiro problema que surgiu em relação à manipulação das goiabas foi em relação à falta de homogeneidade da matéria prima. As goiabas provenientes de uma mesma plantação apresentavam grande heterogeneidade em tamanho e espessura da polpa. Além disso, a aplicação de coberturas em pedaços cortados em quartos tornava as amostras mais desiguais, uma vez que o lado côncavo do quarto propiciava acúmulo de cobertura.

A composição da cobertura com grande quantidade de subproduto (85%) também prejudicou a homogeneidade das amostras, uma vez que esse elevado conteúdo resultou numa cobertura muito espessa e sua aderência aos pedaços não era uniforme, de maneira que não formava uma película contínua para proteção dos pedaços.

Essas dificuldades foram agravadas durante o transcorrer do processo de secagem, uma vez que o conteúdo de umidade dos pedaços com espessuras diversas se tornou cada vez mais desuniforme. Se o ensaio fosse conduzido até que as amostras atingissem o conteúdo de umidade de equilíbrio com as condições do ar de secagem, as umidades finais seriam bastante semelhantes. Entretanto, a proposta do presente trabalho era obter um produto com conteúdo de água de aproximadamente 20%, em base úmida, pois conteúdos menores tornavam o produto extremamente duro. O tempo de secagem para que as amostras cheguem a uma umidade pré-determinada é obtido através da estimativa ou determinação da umidade inicial das amostras e das pesagens sucessivas. Portanto, a heterogeneidade das amostras foi um dos fatores que causou grande dificuldade para esse procedimento. Nesses primeiros ensaios, o objetivo de obter amostras com umidade de 20% não foi atingido. Alguns pedaços eram muito espessos e houve aparente formação de uma crosta que não permitia a saída adequada de vapor de água, o tempo de secagem se estendeu muito e por volta de 12-16 horas apresentou baixa taxa de secagem, sem, no entanto, ter alcançado a umidade desejada.

Ainda em relação ao procedimento, a heterogeneidade das formas e tamanhos dos pedaços dificultou muito a amostragem representativa dos produtos desidratados. Essa heterogeneidade prejudicou as análises e dificultou a avaliação dos efeitos dos tratamentos sobre a difusividade da água nesses materiais bem como sobre a retenção de nutrientes durante o processo.



**Figura 1.** Teste dos cortes para o processamento da goiaba.

Por este motivo, foram testadas diferentes maneiras de padronização do formato das amostras de goiaba (Figura 1), que melhoraram a homogeneização das amostras não só no que diz respeito às suas dimensões, mas também na distribuição da cobertura. Mesmo assim, a manipulação da cobertura com 85% de subprodutos causou dificuldades porque não gelificou adequadamente e, portanto, a adição de polpa foi limitada a 50% da massa de cobertura, para as próximas etapas da investigação.

A partir desses resultados preliminares, de sua análise e das conclusões obtidas, foi realizado um planejamento experimental com duas variáveis, a fim de verificar as melhores combinações de temperatura e concentração de subprodutos na cobertura, na otimização da secagem de goiaba vermelha em rodelas de 2,2 cm de diâmetro, com adição de cobertura comestível.