



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

Patrícia de Carvalho Damy Benedetti

**CAQUI EM PÓ: INFLUÊNCIA DE ADITIVOS E DO MÉTODO DE
SECAGEM**

São José do Rio Preto

2010

PATRICIA DE CARVALHO DAMY BENEDETTI

CAQUI EM PÓ: INFLUÊNCIA DE ADITIVOS E DO MÉTODO DE SECAGEM

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

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

Co-orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

São José do Rio Preto – SP

2010

Benedetti, Patrícia de Carvalho Damy.

Caqui em pó : influência de aditivos e do método de secagem / Patrícia de Carvalho Damy Benedetti. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2010.
129 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis

Co-orientador: Javier Telis Romero

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

1. Reologia. 2. Secagem. 3. Caqui - Secagem. 3. Polpa de caqui em pó. I. Telis, Vânia Regina Nicoletti. II. Telis Romero, Javier. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 66.047

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

COMISSÃO JULGADORA
TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA

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

Prof. Dr. Kil Jin Park
(Titular – FEAGRI/UNICAMP)

Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral
(Titular – UNIFEB)

Prof. Dra. Maria Aparecida Mauro
(Titular - DETA/IBILCE/UNESP)

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

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior
(Suplente- FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira
(Suplente– DCF/USP)

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
(Suplente– DETA/IBILCE/UNESP)

São José do Rio Preto, 16 de junho de 2010.

DADOS CURRICULARES

PATRICIA DE CARVALHO DAMY BENEDETTI

NASCIMENTO	27/11/1973 – Santos-SP
FILIAÇÃO	Henrique Helder Damy Filho Nair de Carvalho Damy
1993/1997	Curso de graduação em Engenharia de Alimentos- Fundação Educacional de Barretos (FEB), Barretos-SP
1999/2001	Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível Mestrado, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da UNESP, Campus de São José do Rio Preto - SP
2005/2010	Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível Doutorado, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da UNESP, Campus de São José do Rio Preto - SP

Dedico este trabalho ao meu marido Ricardo que acreditou e acredita na minha capacidade e me incentiva, conduzindo-me ao término de mais uma etapa decisiva para o meu crescimento pessoal e profissional, além de seu precioso companheirismo. Dedico também a minha filhinha Mariana que foi muito importante nesta minha fase da vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por sua presença, luz e força sempre me abençoa e capacita para enfrentar tudo aquilo que me destina.

À professora Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis por toda paciência, atenção, incentivo e orientação nesse projeto e na trajetória do meu crescimento profissional.

Ao professor Dr. Javier Telis Romero pela amizade, paciência, apoio no desenvolvimento deste trabalho e principalmente por acreditar no meu potencial, motivando-me na busca de novos desafios.

Aos técnicos João Jesuíno e Newton Mayer e a secretária Sueli do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pela paciência, amizade e ajuda nos experimentos.

Aos professores integrantes da banca examinadora, Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral, Dr. Kil Jin Park, Dr. José Antonio Gomes Vieira, Dr^a. Maria Aparecida Mauro, pelas correções e sugestões apontadas.

À professora Dra. Maria Aparecida Mauro pela amizade e ajuda sempre.

À professora Dra. Alessandra Rondini pela ajuda com a tradução do resumo de um artigo para o italiano.

Aos amigos Maria Angélica, Paulo, Leandro, Joel e Kelly, pela amizade, ajuda e incentivo no desenvolvimento da tese.

Ao meu marido Ricardo por todo amor, compreensão, incentivo e companheirismo em todos os momentos.

A minha filha Mariana, que nasceu para abrilhantar essa minha fase da vida.

Aos meus pais Nair e Henrique, minha irmã Andréa pelo incentivo e amor constante.

À toda minha família, por todo o amor e incentivo.

A tantas outras pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. A todos, meu profundo agradecimento.

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.”

(Roberto Shinyashiki)

SUMÁRIO

RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
CAPÍTULO 1: Introdução e objetivos	01
1.1 Introdução geral	02
1.2 Objetivos	04
1.3 Organização do trabalho em capítulos	05
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica	07
2.1 Caqui	08
2.2 Propriedades termodinâmicas de sorção	10
2.2.1 Isotermas de sorção	10
2.2.2 Modelagem matemática	14
2.2.3 Calor isostérico de sorção	16
2.2.4 Teoria da compensação isocinética	17
2.3 Métodos de secagem para obtenção de alimentos em pó	19
2.3.1 Secagem por atomização (<i>Spray dryer</i>)	21
2.3.2 Secagem a vácuo	23
2.3.3 Secagem por liofilização	24
2.4 Reologia de Produtos Alimentícios	27
2.4.1 Fluidos Newtonianos	29
2.4.2 Fluidos não-Newtonianos	29
2.4.2.1 Fluidos independentes do tempo	30
2.4.2.2 Fluidos dependentes do tempo	31
2.4.2.3 Viscoelásticos	32
2.4.3 Modelos reológicos	32
Referências Bibliográficas	36

CAPÍTULO 3: Influence of encapsulating materials on water sorption isotherms of vacuum dried persimmon pulp powder	51
ABSTRACT.....	52
PRACTICAL APPLICATIONS.....	53
3.1. INTRODUCTION	54
3.2. MATERIALS AND METHODS.....	57
3.2.1. Raw material	57
3.2.2. Sorption isotherms	57
3.2.3. Isotherms models	58
3.2.4. Thermodynamic Properties.....	59
3.3. RESULTS AND DISCUSSION	60
3.3.1. Sorption isotherms	60
3.3.2. Net isosteric heat of sorption	71
3.4. CONCLUSIONS	73
Nomenclature.....	74
REFERENCES	75
CAPÍTULO 4: Effect drying method on the sorption isotherms and isosteric heat of persimmon pulp powder	79
ABSTRACT.....	80
4.1. INTRODUCTION	81
4.1.1. Mathematical development.....	84
4.2. MATERIALS AND METHODS.....	86
4.2.1. Raw material	86
4.2.2. Drying methods.....	86
4.2.3. Sorption isotherms	88
4.3. RESULTS	88
4.3.1. Sorption isotherms	88
4.3.2. Sorption thermodynamic properties.....	94
4.4. CONCLUSIONS	98
REFERENCES	99

Sumário

CAPÍTULO 5: Influência da temperatura e da adição de maltodextrina nos parâmetros reológicos da polpa de caqui	106
RESUMO.....	107
ABSTRACT.....	108
5.1. INTRODUÇÃO.....	109
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	111
5.2.1 Matérias-primas e preparo das amostras.....	111
5.2.2 Caracterização reológica de polpa de caqui.....	111
5.2.3 Modelos reológicos.....	111
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	114
5.4 CONCLUSÕES.....	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
CAPÍTULO 6: Conclusões	127

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3

Table 3.1. Experimental equilibrium moisture contents (dry basis) for persimmon pulp powders..... 61

Table 3.2: Estimated parameters for pure persimmon pulp (pp) powder at different temperatures..... 64

Table 3.3: Estimated parameters for persimmon pulp powder with gum arabic (pp+ga) at different temperatures. 65

Table 3.4: Estimated parameters for persimmon pulp powder with maltodextrin (pp+md) at different temperatures 66

Table 3.5: Parameters of equation (9) for pure persimmon pulp (pp) and persimmon pulp with gum arabic (pp+ga) or maltodextrin (pp+md). 73

Capítulo 4

Table 4.1. Experimental equilibrium water contents for persimmon pulp powders with 50 % (dry basis) of maltodextrin 10 DE..... 89

Table 4.2: Estimated GAB parameters at different temperatures for persimmon pulp powders obtained by different drying methods. 92

Table 4.3: Estimated parameters of the empirical Equation (8) for samples dried by different methods 96

Table 4.4: Isokinetic temperatures and Gibbs free energy for persimmon pulp dried by vacuum, spray, and freeze drying. 97

Capítulo 5

Tabela 5.1. Parâmetros dos modelos reológicos ajustados aos dados experimentais da tensão de cisalhamento, em função da taxa de deformação da polpa de caqui in natura a diferentes temperaturas 114

Tabela 5.2: Parâmetros dos modelos reológicos ajustados aos dados experimentais da tensão de cisalhamento, em função da taxa de deformação da polpa de caqui com maltodextrina a diferentes temperaturas. 115

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1. Regiões das isotermas de sorção para produtos alimentícios (HELDMAN; LUND, 1992). 13

Capítulo 3

FIGURE 3.1. Sorption isotherms of pure persimmon pulp (pp) powder at different temperatures..... 62

FIGURE 3.2. Influence of encapsulants on the sorption isotherms of persimmon pulp powders at 20 °C 67

FIGURE 3.3. Influence of encapsulants on the net isosteric heat of sorption of water for persimmon pulp powders at 20°C..... 71

Capítulo 4

Figure 4.1. Influence of temperature on sorption isotherms of persimmon pulp powder containing 50 % (dry basis) of maltodextrin 10 DE produced by spray drying 90

Figure 4.2. Influence of different drying methods on sorption isotherms of persimmon pulp powder determined at 20 °C..... 93

Figure 4.3. Influence of different drying methods on the sorption isotherms of persimmon pulp powder determined at 50 °C..... 93

Figure 4.4. Influence of drying methods on the net isosteric heat of sorption of persimmon pulp powders..... 95

Figure 4.5. Enthalpy-entropy relationship for water sorption in persimmon pulp dried by vacuum, spray and freeze drying 96

Capítulo 5

Figura 5.1 Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui pura, com ajuste pelo modelo de Ostwald-de Waelle (Lei da Potência)..... 117

Figura 5.2. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui pura, com ajuste pelo modelo de Casson..... 117

Lista de Figuras

Figura 5.3. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui pura, com ajuste pelo modelo de Mizrahi-Berk	118
Figura 5.4. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui com maltodextrina, com ajuste pelo modelo de Ostwald-de Waelle (Lei da Potência).....	118
Figura 5.5. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui com maltodextrina, com ajuste pelo modelo de Casson.....	119
Figura 5.6. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui com maltodextrina, com ajuste pelo modelo de Mizrahi-Berk	119
Figura 5.7. Reogramas da polpa de caqui pura e com maltodextrina a 30°C.....	120
Figura 5.8. Reogramas da polpa de caqui com maltodextrina a diferentes temperaturas...	121
Figura 5.9. Influência da temperatura na viscosidade de polpa de caqui pura	121
Figura 5.10. Influência da temperatura na viscosidade de polpa de caqui com maltodextrina	122

LISTA DE SÍMBOLOS

a_w - atividade de água

A e B - constantes dos modelos de Henderson, Oswin e Lewicki

a - quantidade de amostra total utilizada no experimento, [M]

b - aumento de massa dos pós, [M]

C, K, X_m - constantes do modelo de GAB

C_o e K_o , ΔH_c e ΔH_K - constantes do modelo de GAB

DE – dextrose equivalente

F, G, H - constantes da equação de Lewicki três parâmetros

$K_{c,r}$ - constantes do modelo de Halsey modificado

K_1 , K_2 , n_1 e n_2 - constantes do modelo de Peleg

K = índice de consistência do modelo de Oswald-de-Waelle (Pa.sⁿ)

K_H = índice de consistência do modelo de Herschel-Bulkley (Pa.s);

K_{0C} = tensão de cisalhamento inicial do modelo de Casson (Pa)^{0.5};

K_C = viscosidade plástica de Casson (Pa.s)^{0.5};

K_{0M} = raiz quadrada da tensão inicial do modelo de Mizrahi-Berk (Pa)^{0.5};

K_M = índice de consistência do modelo de Mizrahi-Berk (Pa)^{0.5}. (s)ⁿ;

m_i - valor experimental

m_{pi} - o valor predito

N - número de experimentos

n = índice de comportamento do fluido (adimensional)

n - número de temperaturas das isotermas

p - pressão de vapor de água no alimento, [L².T⁻².L⁻²]

P_0 - pressão de vapor da água pura, [L².T⁻².L⁻²]

q_0 - calor isostérico de sorção da monocamada de água, [L².T⁻².M⁻¹]

q_{st} - calor isostérico de sorção, [L².T⁻².M⁻¹]

Q_{st} - calor isostérico de sorção total, [L².T⁻².M⁻¹]

r – constante do modelo de Ferro-Fontan

R - constante dos gases, (8,314 kJ / kmol K), [L².T⁻².θ⁻¹]

R^2 - coeficiente de determinação do ajuste

Lista de Símbolos

RMS- erro relativo médio quadrático (%)

SSR – soma dos resíduos quadrados

T = temperatura absoluta, [θ]

t = tempo, [T]

T_B - temperatura isocinética, [θ]

T_g - temperatura de transição vítrea, [θ]

T_{hm} - temperatura harmônica, [θ]

URE = umidade relativa do ar (%)

X = umidade da amostra, adimensional

X_{eq}= umidade de equilíbrio (kg/kg massa seca)

X_m = teor de umidade na monocamada

X₀ - o teor de umidade característico do material alimentício (umidade inicial)

ΔS – entropia, [L².T⁻².M⁻¹]

ΔH – entalpia, [L².T⁻².M⁻¹]

ΔG – energia livre de Gibbs, [L².T⁻².M⁻¹.θ⁻¹]

Letras Gregas

α e γ - constantes do modelo de Ferro-Fontan

λ - calor latente de vaporização da água, [L².T⁻².M⁻¹]

σ = tensão de cisalhamento (Pa)

σ_{0C} = tensão de cisalhamento inicial do modelo de Casson(Pa)^{0,5}

σ_{0H} = tensão de cisalhamento inicial do modelo de Herschel-Bulkley (Pa)

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s⁻¹)

η = viscosidade do fluido (Pa.s)

η_a ou μ_{ap} - viscosidade aparente (Pa.s).

Lista de Símbolos

Sub – índices

eq – equilíbrio

B – isocinética

Ds – sólidos secos

ep – experimental

eq - equilíbrio

g – transição vítrea

hm - harmônica

m - monocamada molecular

w - água

o - água pura

0 – inicial

p - produto

st – sorção

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a secagem de polpa de caqui para a obtenção de polpa em pó por diferentes métodos e com diferentes tipos de aditivos, inclusive avaliando as características reológicas da polpa de caqui destinada à secagem. Dados de umidade de equilíbrio de polpa de caqui em pó com e sem aditivos – 18 % de maltodextrina ou 18 % de goma arábica – foram determinados a 20, 30, 40 e 50 °C utilizando o método gravimétrico com uma atividade de água variando de 0,06 a 0,90. A adição de aditivos afetou as isotermas, de tal forma que, na mesma atividade de água, amostras de polpa com goma arábica e de polpa com maltodextrina apresentaram menor teor de umidade de equilíbrio e não foram tão afetados pela variação de temperatura. Em outro estudo, foi obtida polpa de caqui em pó com 50 % de maltodextrina DE 10 através de três métodos de secagem: em estufa a vácuo (60 °C), em *spray dryer* (140 °C) e por liofilização (-45 °C). O pó produzido em *spray dryer* apresentou maior capacidade de sorção em relação aos pós desidratados em estufa a vácuo e em liofilizador. Observou-se também que o calor isostérico de sorção diminuiu com o aumento do teor de umidade e que o pó produzido no *spray dryer* apresentou o maior valor do calor isostérico de sorção, enquanto os pós obtidos em estufa a vácuo e no liofilizador apresentaram os menores valores de calores de sorção. Finalmente, foram investigadas a influência da temperatura (30, 40, 50 e 60 °C) e a adição de maltodextrina DE 10 nos parâmetros reológicos da polpa de caqui. Curvas de escoamento foram obtidas em um reômetro rotacional utilizando a geometria de placas paralelas (40 mm) com um gap de 800 µm e taxa de deformação de 2,5 a 1500 s⁻¹. Os modelos da Lei da Potência (Ostwald-de Waelle), Casson e Mizrahi-Berk foram testados para ajustar as curvas, calculando-se as respectivas constantes de ajuste, assim como os parâmetros RMS e r². Dentre os modelos testados para descrever o comportamento reológico da polpa de caqui in natura e com maltodextrina, o modelo de Mizrahi-Berk foi o que resultou nos melhores parâmetros de ajuste, com os maiores valores de coeficiente de determinação, superiores a 0,99. O comportamento reológico da polpa de caqui foi mais afetado pela variação de temperatura do que pela adição de maltodextrina, a qual parece exercer um efeito lubrificante sobre os sólidos presentes na polpa, diminuindo ligeiramente a sua viscosidade aparente.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the drying of persimmon pulp in order to produce powdered pulp by different methods and using different drying aids, including assessing the rheological properties of persimmon pulp intended for drying. Data of equilibrium moisture content of persimmon pulp powder with and without drying aids – 18 % maltodextrin or 18 % gum Arabic - were determined at 20, 30, 40 and 50° C using the gravimetric method at water activity ranging from 0.06 to 0.90. Addition of drying aids affected the isotherms: at the same water activity, persimmon pulp powder with added gum Arabic or maltodextrin presented lower equilibrium water content than pure persimmon pulp and were less affected by temperature variations. In another study, persimmon pulp powder with 50 % maltodextrin DE 10 was obtained by three different drying methods: vacuum drying (60 °C), spray drying (140 °C), and freeze drying. The powder produced by spray drying (-45 °C) showed a higher sorption capacity in relation to powder dehydrated by vacuum drying and freeze drying. It was also observed that the isosteric heat of sorption decreased with increasing moisture content and the powder produced in the spray dryer had the highest value of isosteric heat of sorption, while the powders obtained by vacuum and freeze drying had the lowest values of heats of sorption. The effects of temperature (30, 40, 50 e 60 °C) and maltodextrin DE 10 addition on the rheological properties of persimmon pulp were also studied. Flow curves were obtained in a rotational rheometer using a parallel plates geometry (40 mm) with a 800 µm gap, and shear rate in the range of 2.5 to 1500 s⁻¹. The persimmon pulp was obtained from fresh fruits using a finisher and submitted to vacuum in order to eliminate air bubbles in the samples. The Power Law (Ostwald-de Waelle), Casson and Mizrahi-Berk models were tested to adjust experimental data, calculating the model parameters, RMS and r². All the tested models resulted in determination coefficients (r²) higher than 0.97. The Mizrahi-Berk model resulted in the best fitting parameters, with the higher determination coefficients, above 0.99. The rheological behavior of persimmon pulp was more affected by temperature variation than by maltodextrin addition, which seems to exert a lubricant effect on the solids present in the pulp, slightly decreasing its apparent viscosity.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é um dos três maiores produtores de frutas do mundo. Sua produção superou 43 milhões de toneladas em 2008, o que representa 5% da produção mundial. Com esse saldo, o País fica atrás apenas da China e da Índia. Cerca de 53% da produção brasileira é destinada ao mercado de frutas processadas e 47% ao mercado de frutas frescas. Existe hoje um mercado externo potencial acessível à fruticultura brasileira de 28,3 milhões de toneladas. Esse é o panorama da exportação brasileira segundo o Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF) (ABANORTE, 2009).

Na maioria dos países tropicais em desenvolvimento, a abundância natural de frutas tropicais frescas leva frequentemente a um excedente com respeito à demanda local. Infelizmente, o excesso de frutas frescas não é sempre completamente utilizado e valorizado como deveria. Devido ao seu alto teor de água (acima de 80 %), as frutas são altamente perecíveis e estima-se que em muitos países tropicais e subtropicais ocorram perdas da ordem de 40 a 50%, devido à inadequação da infra-estrutura de armazenamento à baixa temperatura. Apenas uma quantidade limitada de produtos destes frutos é produzida e comercializada.

O processamento de polpas de frutas com o fim de prolongar sua vida útil pode ser feito mediante sua desidratação ou secagem, visando minimizar reações de deterioração. A secagem é um processo combinado de transferência de calor e massa, no qual se reduz a disponibilidade de água do alimento, dificultando o crescimento microbiano e reações químicas e bioquímicas (MELO, 1994).

A desidratação pode ser realizada segundo várias técnicas, mas basicamente os princípios de secagem são os mesmos. Trata-se da utilização da energia térmica para remoção de parte ou quase totalidade da água do produto ou dos frutos (TRAVAGLINI; AGUIRRE; SILVEIRA, 1999) sendo que, esta água é retirada da superfície mediante ventilação forçada ou mesmo por convecção natural.

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

Pós obtidos de sucos de frutas concentrados, com ou sem polpa, representam um mercado promissor, visto que esta forma física proporciona um produto estável, natural e facilmente reconstituível que pode ser usado para dar cor e sabor a produtos alimentícios ou farmacêuticos, além de contribuir para o valor nutricional dos produtos (BHANDARI *et al.*, 1993).

Atualmente, os alimentos em pó vêm aumentando seu espaço no mercado, em razão de que os processos reduzem os custos de certas operações, tais como: embalagem, transporte, armazenamento e conservação, além de agregar valor à matéria-prima; no entanto, é imprescindível o conhecimento do comportamento higroscópico de pós de frutas obtidos por diferentes processos de secagem e da sua estabilidade físico-química, determinando seu comportamento higroscópico e sua estabilidade.

O conhecimento das propriedades reológicas de polpas e sucos é de grande importância no desenvolvimento de projetos de engenharia de processos e equipamentos (SATO; CUNHA, 2004), considerando-se que essas propriedades descrevem o comportamento mecânico dos materiais quando em processo de deformação, devido a um campo de tensões. De acordo com Queiroz; Figueiredo; Cabral (2004) esta caracterização é fundamental, visto que inúmeros fatores dependem e influenciam as propriedades de escoamento, tais como qualidade sensorial do produto, adaptação de processos e equipamentos, das quais são dependentes, da variedade, grau de maturação, concentração e temperatura. No estudo reológico se tem como um dos objetivos, a avaliação de modelos adequados à descrição do escoamento, necessária ao projeto de tubulações e de bombas e aos sistemas de agitação e de misturas (SILVA; BILIA; BARBEDO, 2005).

A crescente preocupação com a saúde humana tem promovido uma grande demanda pelo consumo de frutas, tanto *in natura* como processadas. Por outro lado, na indústria, as frutas processadas podem ser utilizadas como ingredientes na formulação de diversos alimentos, tais como produtos de confeitaria, sorvetes, sobremesas congeladas, cereais, saladas de frutas e iogurtes (TORREGGIANI; BERTOLO, 2001). Dentre as frutas processadas, o caqui desidratado pode constituir matéria-prima alternativa para diversas preparações alimentícias (ELIAS *et al.*, 2008).

Por se tratar de uma fruta perecível, difícil de se armazenar e ao transporte em condições *in natura*, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de investigar a secagem por diferentes métodos e com diferentes tipos de aditivos, através da determinação de propriedades termodinâmicas dos pós, bem como de características reológicas da polpa destinada à secagem.

1.2 OBJETIVOS

- Determinar as isotermas de sorção nas temperaturas de 20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C para as polpas de caqui em pó por secagem a vácuo;
- Analisar os efeitos da adição de Maltodextrina e Goma Arábica para a polpa de caqui nos comportamentos de sorção dos pós resultantes;
- Determinar e comparar as isotermas de sorção e as propriedades termodinâmicas da polpa de caqui em pó produzida por liofilização, secagem a vácuo e *spray dryer* para obter informações sobre o método de secagem nas propriedades de sorção da polpa de fruta em pó;
- Verificar a influência da temperatura (30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C) e da adição de maltodextrina nos parâmetros reológicos da polpa de caqui.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO EM CAPÍTULOS

O presente trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

Capítulo 1- Introdução geral

Capítulo 2- Revisão bibliográfica: uma revisão geral de todos os assuntos abordados na tese é apresentada neste capítulo.

Capítulo 3- Influence of encapsulating materials on water sorption isotherms of vacuum dried persimmon pulp powder: este capítulo já aceito para publicação no periódico *Journal of Food Processing and Preservation*, trata-se da determinação das isothermas de sorção de polpa de caqui em pó, analisando o efeito da adição de maltodextrina DE 10 e de goma arábica, utilizados como coadjuvantes durante a desidratação da polpa para obtenção do pó. A adição de aditivos influenciou as isothermas, de tal forma que, na mesma atividade de água, amostras de polpa de caqui em pó com 18% de Maltodextrina e amostras de polpa de caqui em pó com 18% de Goma Arábica apresentaram menor umidade de equilíbrio e não foram tão afetados pela variação de temperatura. O calor isostérico de sorção da polpa em pó com aditivos foi maior (menos negativo) em relação à polpa em pó pura, sugerindo que há mais sítios ativos polares no produto sem adição de maltodextrina ou goma arábica.

Capítulo 4- Effect of drying method on the sorption isotherms and isosteric heat of persimmon pulp powder: neste capítulo, estudou-se a influência de três métodos de secagem (estufa a vácuo, *spray dryer* e liofilização) sobre as isothermas e sobre as propriedades termodinâmicas relacionadas ao comportamento de sorção de água de polpa de caqui em pó. O pó produzido em *spray dryer* apresentou maior capacidade de sorção em relação aos pós desidratados em estufa a vácuo e em liofilizador. Observou-se também que o calor isostérico de sorção diminuiu com o aumento de umidade e que o pó produzido no *spray dryer* apresentou o maior valor do calor isostérico de sorção, enquanto os pós obtidos em estufa a

vácuo e no liofilizador apresentaram os menores valores de calores de sorção. Este trabalho foi enviado e aceito para publicação no periódico *Italian Journal of Food Science*.

Capítulo 5- Influência da temperatura e da adição de maltodextrina nos parâmetros reológicos de polpa de caqui: neste capítulo estudou-se a influência da temperatura (30, 40, 50 e 60 °C) e da adição de maltodextrina DE 10 sobre os parâmetros reológicos da polpa de caqui. O comportamento reológico da polpa de caqui foi mais afetado pela variação de temperatura do que pela adição de maltodextrina, a qual parece exercer um efeito lubrificante sobre os sólidos presentes na polpa, diminuindo ligeiramente a sua viscosidade aparente. Este trabalho será enviado para publicação no periódico *Brazilian Journal of Food Technology*.

Capítulo 6- Conclusões: este capítulo apresenta as conclusões gerais que se pode tirar dos resultados quando avaliados em seu conjunto.

Optou-se por apresentar os Capítulos 2 e 3 em sua forma original, em inglês, por se tratar de artigos já aceitos para publicação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Caqui

O caqui é originário da Ásia, mais provavelmente da China, porém seu cultivo é mais extensivo no Japão onde o consumo de caqui seco já é uma tradição. Dados agrícolas de 2002 consideram que a produção brasileira foi de 83 mil toneladas da fruta, e indicadores apontam que o Estado de São Paulo foi responsável por mais de 50% da produção nacional (IEA, 2007). A expansão da cultura no Estado de São Paulo ocorreu a partir de 1920 com a chegada dos imigrantes japoneses, que trouxeram novas variedades e o domínio da produção.

A produção mundial de caqui no ano de 2008 foi de 3.627.575 toneladas, representando um aumento de cerca de 7 % em relação ao ano de 2007. A China foi o primeiro país produtor com cerca de 70 % da safra anual (2.533.899 toneladas), seguido pela Coreia (430.521 toneladas), Japão (244.800 toneladas) e o Brasil em quarto lugar, produzindo cerca de 169.000 toneladas em uma área de 8.650 hectares (FAOSTAT, 2010).

O caquizeiro é uma planta perene, de porte arbóreo, que começa a produzir com quatro anos e dura dezenas de anos. Na maturação dos frutos, ocorre degradação da clorofila, aumento do teor de carotenóides e, conseqüentemente, mudança da coloração tanto da polpa quanto da casca do fruto. A redução da firmeza é outra mudança observada que decorre do aumento da atividade das enzimas poligalacturonase, celulase e pectinametilesterase. Porém, uma das mudanças mais evidentes é a perda de adstringência dos frutos taninosos. A adstringência é causada pela coagulação das proteínas da saliva e do epitélio mucoso pelos fenóis solúveis, presentes em frutos imaturos, sendo indesejável ao paladar. A perda da adstringência ocorre devido à polimerização dos compostos fenólicos (taninos), tornando-os insolúveis, reduzindo, assim, sua atividade.

A fruta é rica em vitamina C, (29,6 mg/100g de polpa), cálcio (18 mg/ 100g da polpa) e ferro (0,1 mg/100g da polpa) (UNICAMP, 2010). O percentual de sólidos solúveis varia de 9,2 a 19,5 %, podendo-se encontrar variedades que apresentam até 24 %, enquanto o nível de brix recomendado para exportação é de 14° Brix.

O caqui vem sendo investigado pelas suas propriedades antioxidantes e diversas referências podem ser encontradas quanto ao seu potencial de utilização como alimento funcional (GORINSTEIN *et al.*, 1999; 2000; 2001). Foi também demonstrado que os efeitos antioxidantes da casca do caqui são maiores que os da polpa (GORINSTEIN *et al.*, 1998).

As variedades de caqui, de acordo com as características de seus frutos, podem ser enquadradas em três diferentes tipos: taninoso, doce e variável. O tipo taninoso compreende as variedades de polpa sempre taninosa e de cor amarelada, quer os frutos apresentem ou não sementes. As variedades deste tipo indicadas para plantio são: Taubaté, Pomelo e Rubi.

O tipo doce abrange as variedades de polpa sempre taninosa e de polpa amarelada, tenham os frutos sementes ou não. As variedades recomendadas deste tipo são: Fuyu, Jiro e Fuyuhana.

O tipo variável inclui as variedades de polpa taninosa e de cor amarelada, quando sem sementes e, taninosa, parcial ou totalmente, quando apresentam uma ou mais sementes. Quando as sementes são numerosas, a polpa é de cor escura, enquanto que nos frutos com poucas sementes, a tonalidade escura aparece ao redor delas, originando o que popularmente é chamado de “chocolate”. As principais variedades do tipo variável são: Rama Forte, Giombo e Kaoru (TODA FRUTA, 2009).

Durante o seu amadurecimento, o teor de açúcares redutores tende a aumentar, devido à hidrólise de carboidratos (Costa, 1991), originando açúcares mais simples, o que foi também observado por Wills *et al.* (1981). De acordo com Hulme (1971), na polpa madura de caqui, a glicose e a frutose perfazem 90 % do total dos açúcares, sendo 6,97 % de glicose e 7,03 % de frutose (1:1,02). A sacarose está em pequena proporção. A quantidade de ácido ascórbico é de 195 mg/100mg na casca e 41mg/100g na polpa, tornando-o uma excelente fonte deste nutriente (SARRIA,1998). Os alimentos que contém este ácido são bastante benéficos à saúde, pois o ácido ascórbico além de aumentar a absorção de ferro, durante a digestão dos alimentos, é importante na proteção contra doenças relacionadas à tensão-oxidativa e degeneração associada ao envelhecimento, tais como deficiências cardiovasculares, formação de catarata e câncer (WRIGHT; KADER, 1997).

A adstringência encontrada em caquis deve-se ao conteúdo de taninos altamente solúvel nas frutas. Durante a secagem, as células de tanino coagulam, removendo a adstringência e os açúcares da fruta migram à superfície onde cristalizam e resultam em um produto doce (TELIS *et al.*, 2000).

2.2 Propriedades termodinâmicas de sorção

2.2.1 Isotermas de sorção

A água é o constituinte presente em maior quantidade nos alimentos, exercendo influência considerável na palatabilidade, digestibilidade, estrutura e manuseio do material. Praticamente todos os processos de deterioração que ocorrem nos alimentos são influenciados pela concentração e mobilidade da água em seu interior (WOLF; SPIESS; JUNG, 1985).

Nos alimentos a água se encontra em duas formas, ou seja, na forma de água livre e na forma de água ligada. De acordo com Ribeiro; Seravalli (2004), a água ligada é definida como a água em contato com solutos e outros constituintes não aquosos, existindo em vários graus de ligação, podendo ser dividida em: água constitucional, que é a água ligada mais fortemente aos constituintes não aquosos do alimento, através de ligações iônicas; água vicinal, que é aquela que ocupa os espaços mais próximos à maioria dos grupos hidrofílicos (afinidade pela água) presentes nos constituintes; e água de multicamadas, que representa a água ligada de forma mais fraca aos constituintes não aquosos do alimento. A água livre no alimento é a água que representa as mesmas propriedades da água pura, e que está disponível para o crescimento de microrganismos e para reações enzimáticas.

Segundo Park; Bin; Brod (2001) a determinação da atividade de água é uma das medidas mais importantes no processamento e análise dos produtos agropecuários *in natura* ou processados, devido à sua influência no que diz respeito à qualidade e à estabilidade do produto.

A deterioração de alimentos por microrganismos pode acontecer rapidamente, ao passo que as reações enzimáticas e químicas ocorrem de modo mais lento durante a armazenagem. Em ambos os casos, o teor de água é um fator muito importante no controle da taxa de deterioração (FELLOWS, 2006).

De acordo com Ferreira; Pena (2003) a atividade de água é uma medida de fundamental importância, visto que, por meio dela, podem ser previstas reações químicas e enzimáticas, além de desenvolvimento de microrganismos. A partir do seu conhecimento pode-se propor, também, sistemas adequados de embalagem de um produto.

A tendência de um material em adsorver água do ambiente onde se encontra define a higroscopicidade, uma característica fundamental dos produtos alimentícios que pode

influenciar os processos de manuseio, processamento, estocagem e consumo (LABUZA, 1968). O estudo da higroscopicidade dos alimentos pode ser feito através das isotermas de sorção, que consistem em curvas que descrevem a relação entre o conteúdo de umidade e a atividade de água (a_w) de um produto, à temperatura e pressão constante (CHAVES *et al.*, 2004).

Isoterma é uma curva que descreve, em uma dada umidade, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água adsorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a dada temperatura, sendo esta relação dependente da composição química dos alimentos, tais como gordura, amido, açúcar, proteínas etc. (PARK; BIN; BROD, 2001).

Essas curvas, por sua vez, fornecem informações úteis para processos de concentração, secagem e hidratação de alimentos, visto que a facilidade de se retirar ou adicionar água está relacionado com a atividade de água do alimento e, ainda, para verificar e acompanhar a estabilidade de produtos alimentícios durante o armazenamento (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

O comportamento higroscópico dos materiais alimentícios tem sido estudado ao longo dos anos, por diversos autores, com a finalidade de se ampliar e melhorar o conhecimento sobre a ocorrência deste fenômeno. Pesquisadores como Leite *et al.* (2003) avaliaram a polpa de banana maçã; Oliveira *et al.* (2004) as isotermas de adsorção de polpa de tamarindo; Silva; Bilia; Barbedo (2005) a atividade de água de cajá em pó; Nicoletti (2001) avaliou as isotermas de sorção de fatias de abacaxi; Tonon (2009), as isotermas de suco de açaí, entre outros autores.

As isotermas de sorção são consideradas ferramentas muito importantes para as indústrias alimentícias, uma vez que fornecem informações bastante úteis para operações relacionadas ao processamento de alimentos, tais como secagem, embalagem e armazenamento, uma vez que são usadas no cálculo do tempo de secagem, na seleção de embalagens, na modelagem de mudanças na umidade do produto durante a estocagem e nos estudos de *shelf life*, muito importantes no caso de produtos em pó (LOMAURO; BASKI; LABUZA, 1985).

Segundo Pena; Ribeiro; Grandi (1994) os alimentos ricos em proteína e/ou amido apresentam isotermas na forma de sigmóides, com concavidade em relação ao eixo da ordenada na região de baixas atividades de água; os alimentos ricos em açúcares, dos quais as frutas são os exemplos mais comuns, apresentam isotermas com concavidade para o eixo das abscissas até níveis intermediários de atividade de água, passando a uma forma quase

exponencial em regiões de alta atividade de água. Muitos estudos foram realizados para descrever o comportamento higroscópico de frutas em pó utilizando o método gravimétrico, Gomes (2002) determinou as isotermas de adsorção da acerola em pó desidratada em leito de jorro; Galdino (2003) as isotermas de adsorção de umbu em pó, desidratado pelo método de secagem em camada de espuma; Medeiros (2004) as isotermas de adsorção de umbu em pó, desidratado em secador por aspersão; Pereira (2005) as isotermas de adsorção do tomate em pó, desidratado em secador de bandeja; Alexandre (2005) as isotermas de adsorção de pitanga em pó, desidratada pelo método de secagem em camada de espuma e Silva (2005) utilizou o método dinâmico para a obtenção das isotermas de adsorção de cajá em pó desidratado em secador por aspersão.

As isotermas de sorção podem ser obtidas em duas direções: durante a hidratação do material (adsorção) ou durante a sua secagem (dessorção). Segundo Labuza (1968), essas curvas, que teoricamente são idênticas, não se sobrepõem na prática, sendo comum haver diferenças entre as isotermas de dessorção e adsorção com os valores obtidos por determinações experimentais. Esse fenômeno é denominado histerese.

A isoterma pode ser dividida em três regiões, dependendo do estado em que se encontra a água no alimento. A primeira região, que cobre a faixa de a_w de 0 até cerca de 0,2, representa a adsorção de um filme monomolecular de água. A segunda região, entre 0,2 a 0,7 representa a adsorção de camadas adicionais de água sobre a monocamada. Finalmente, acima de 0,7 de a_w , encontra-se a região onde a água se condensa nos poros do material e solubiliza compostos solúveis presentes (Figura 2.1).

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

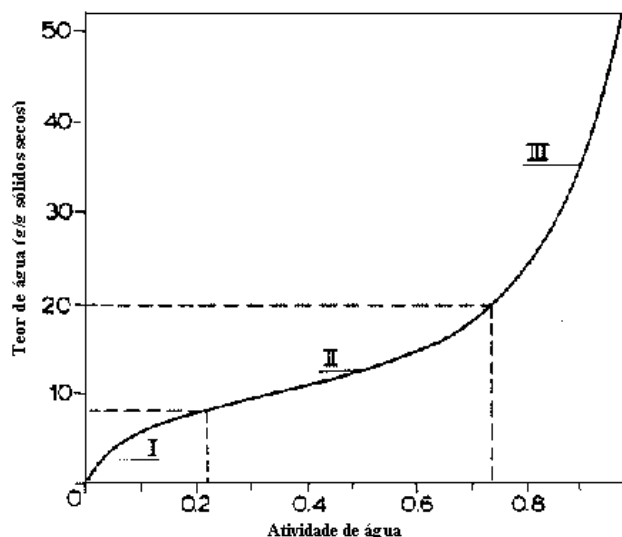


Figura 2.1: Regiões das isothermas de sorção para produtos alimentícios (HELDMAN; LUND, 1992).

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

Gomes; Figueiredo; Queiroz (2002) obtiveram as isothermas de acerola em pó e concluíram que elas apresentavam o tipo III, enquanto Hofsky; Figueiredo; Queiroz (2007) e Alves (2007) estudaram as isothermas de adsorção de pitanga e de pequi em pó, respectivamente, e verificaram outro comportamento, agora do tipo II. Goula *et al.* (2008) relataram que as isothermas de adsorção de polpa de tomate desidratada em *spray dryer* apresentaram o mesmo comportamento, tipo sigmoide. McMinn; Al-Muhtaseb; Magee (2005) concluíram que as isothermas de materiais em pó ricos em amido também apresentam isothermas do tipo sigmoide. Esse mesmo comportamento foi encontrado também para cebola desidratada em forma de retângulo (MAZZA; LEMAGUER, 1978). Pérez-Alonso *et al.* (2006) relataram que as isothermas de biopolímeros, tais como maltodextrina, também apresentam curvas do tipo sigmoide.

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

Vários autores vêm estudando isotermas de frutas desidratadas ou na forma de pó, obtidas pela secagem em estufa à vácuo. Hubinger *et al.* (1992) obtiveram as isotermas de goiaba, manga e abacaxi. Martinelli; Gabas; Telis-Romero (2007) e Gabas *et al.* (2007) construíram as isotermas de suco de limão e de polpa de abacaxi desidratados a vácuo, respectivamente.

2.2.2 Modelagem matemática

Os modelos matemáticos são amplamente utilizados na predição de isotermas de adsorção de umidade, tendo como vantagem a possibilidade de que com poucos pontos experimentais é possível construir uma isoterma, a qual pode ser facilmente interpolada ou extrapolada para obtenção de pontos nas regiões de baixas e altas atividades de água, pontos esses de difícil determinação experimental (PENA; RIBEIRO; GRANDI, 1996).

Embora um grande número de equações teóricas, semi-empíricas e empíricas, tenha sido proposto para o cálculo da umidade de equilíbrio, nenhuma equação teórica é capaz de prever exatamente a umidade de equilíbrio de produtos agrícolas em uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa (BROOKER; ARKEMA; HALL, 1974).

Dentre os modelos disponíveis na literatura, os apresentados abaixo (Equações 2.1 a 2.7) são utilizados para descrever o comportamento das isotermas de alimentos em pó.

$$\text{Henderson (HENDERSON, 1952)} \quad X_{\text{eq}} = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{\frac{1}{B}} \quad (2.1)$$

$$\text{Oswin (OSWIN, 1946)} \quad X_{\text{eq}} = A \cdot \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^B \quad (2.2)$$

$$\text{Lewicki (dois parâmetros) (LEWICKI; WOLF, 1995)} \quad X_{\text{eq}} = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1} \quad (2.3)$$

$$\text{Lewicki (três parâmetros) (LEWICKI, 1998)} \quad X_{\text{eq}} = \frac{F}{(1 - a_w)^G} - \frac{F}{1 + a_w^H} \quad (2.4)$$

$$\text{Ferro-Fontan (FERRO-FONTAN et al., 1982)} \quad X_{\text{eq}} = \left[\frac{\gamma}{\ln(\alpha / a_w)} \right]^{\frac{1}{r}} \quad (2.5)$$

$$\text{Peleg (PELEG, 1993)} \quad X_{\text{eq}} = K_1 \cdot a_w^{n_1} + K_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (2.6)$$

$$X_{\text{eq}} = \frac{(C-1) \cdot K \cdot a_w \cdot X_m}{1 + (C-1) \cdot K \cdot a_w} + \frac{K \cdot a_w \cdot X_m}{1 - K \cdot a_w} \quad (2.7)$$

Guggenheim – Anderson – de Boer, ou GAB
(VAN DEN BERG, 1985)

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (2.7.a)$$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \quad (2.7.b)$$

onde C, K, X_m são constantes do modelo de GAB; ΔH_c e ΔH_k também são constantes obtidas através do modelo de GAB e são relacionadas aos parâmetros C e K respectivamente; R constante universal dos gases (8,314 J/mol K); T é a temperatura absoluta (K); X_{eq} a umidade de equilíbrio (kg/kg massa seca); F, G e H são constantes do modelo de Lewicki (três parâmetros); A e B são constantes dos modelos de Henderson, Oswin, Lewicki (dois parâmetros); K_1 , K_2 , n_1 e n_2 são constantes do modelo de Peleg; a , γ e r são parâmetros do modelo de Ferro-Fontan.

2.2.3 Calor isostérico de sorção

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

$$\left. \frac{d \ln(a_w)}{d(1/T)} \right|_x = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (2.8)$$

onde: a_w é a atividade de água; T é a temperatura absoluta; R é a constante universal dos gases e λ é o calor latente de vaporização da água pura.

A Equação 2.8 é baseada em um valor constante de umidade do sistema e o calor latente de vaporização da água deve ser considerado na faixa de temperatura avaliada. No caso de sistemas complexos como os alimentos, a extrapolação para altas temperaturas invalidaria essas considerações devido a mudanças irreversíveis nas propriedades da água do sistema (RIZVI, 1995).

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

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

$$q_{st} = q_o \exp(-X_{eq}/X_o) \quad (2.9)$$

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

2.2.4 Teoria da compensação isocinética

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

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (2.10)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs e é calculada de acordo com a equação (2.11):

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (2.11)$$

Substituindo-se (2.10) em (2.11), rearranjando-se, temos:

$$\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.12)$$

A entalpia de sorção e a entropia podem ser calculadas através da equação (2.8), graficando $(\ln a_w)$ versus $(1/T)$, para certos valores de teor de umidade do material. Através do coeficiente angular da reta $(-\Delta H/R)$ determina-se a entalpia de sorção e, através do coeficiente linear $(\Delta S/R)$, calcula-se a entropia. Este procedimento é repetido para muitos valores de umidade, a fim de determinar a dependência do calor isostérico de sorção (q_{st}) com o teor de umidade.

Os valores de ΔH e ΔS proveniente da equação (2.12) podem ser analisados para vários dados de sorção de água. Esses valores podem ser correlacionados de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta H = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (2.13)$$

onde T_B é a temperatura isocinética (K).

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

A entropia é uma função de estado e indica o grau de desordem das moléculas de água do sistema, de tal forma que, para um sistema de baixa densidade, como é o caso de produtos

desidratados, quanto maior a desordem, maior a entropia associada a este sistema. Este conceito é importante para analisar os processos envolvidos no processo de sorção de água.

A energia livre de Gibbs (ΔG) também é uma função de estado que indica a quantidade de energia liberada em um processo. De acordo com a equação 2.13, a energia livre de Gibbs pode ser influenciada por duas propriedades termodinâmicas. Quando o processo é espontâneo, a entropia é positiva e a entalpia é negativa, portanto a energia de Gibbs é negativa. Por outro lado, quando a entropia é negativa e a entalpia é positiva, a energia livre de Gibbs é positiva e o processo não é espontâneo. Para os demais casos a temperatura apresenta um papel importante, mas uma avaliação dos valores desses parâmetros irá indicar a espontaneidade da reação (MARCINKOWSKI, 2006).

A temperatura isocinética representa a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem na mesma taxa. De acordo com Marcinkowski (2006), esse conceito é vago, e a determinação da mesma está relacionada com sua utilização no teste de validação da compensação isocinética.

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

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

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (2.14)$$

onde: n é o número de isotermas avaliadas. Se $T_B > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia, se $T_B < T_{hm}$ o processo é controlado pela entropia.

McMinn; Magee (2003) construíram as isotermas de sorção da batata em diferentes temperaturas e concluíram que a relação entre o calor isostérico de sorção e a entropia satisfaz a teoria da compensação isocinética. Os autores obtiveram valores da temperatura isocinéticas

maiores que a temperatura harmônica e sugeriram que, neste caso, a microestrutura de alimentos amiláceos é estável e não sofre alteração durante a adsorção de água.

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

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

2.3 Métodos de secagem para obtenção de alimentos em pó

Secagem é a remoção, total ou parcial, de uma fase líquida ou gasosa de qualquer material envolvendo exclusivamente a transferência de calor e massa (FIOREZE, 2004).

A água é um dos fatores que geram condições para o crescimento e desenvolvimento de microrganismos nos alimentos. A secagem de frutas é uma operação onde ocorrem transferências simultâneas de calor e massa, com a finalidade de evitar o desenvolvimento de microrganismos e inibir processos enzimáticos. A secagem tem, por objetivo, assegurar a conservação da fruta por meio da redução do seu teor de água; tal redução deve ser efetuada até o ponto em que a concentração de açúcares, ácidos, sais e outros componentes, seja suficientemente elevada para reduzir a atividade de água e inibir, portanto, o desenvolvimento de microrganismo (ITAL, 1993).

Diversos tipos de secadores podem ser usados na desidratação de frutas, porém a escolha do tipo particular deve ser orientada pela natureza do material a ser processado, pelo tipo final de produto a ser obtido, pelos aspectos econômicos e pelas condições de operação. Os secadores mais comuns encontrados no mercado são: secadores de tambor, de esteira, de túnel, de aspersão ou atomização, de cabine e os liofilizadores (CAMARGO *et al.*, 1984). Particularmente para a secagem de pastas, a diversidade de características físicas dos materiais leva à inexistência de um padrão de secador recomendado (FREIRE, 1992).

Os primeiros trabalhos sobre secagem de polpa de frutas foram apresentados por Hufenussler; Kachan (1985); os autores estudaram a desidratação de purê de banana,

analisando a qualidade do pó em relação ao obtido em secadores por aspersão e a vácuo; promoveram, também, uma avaliação sensorial, na qual o sabor do purê reconstituído foi comparado com o purê original e com o produzido em secadores de tambores rotativos.

Segundo Langrish; Fletcher (2001) a secagem por meio de secadores por aspersão é o modo mais conveniente de secar soluções que contêm sólidos em suspensão, especialmente de origem orgânica. Este processo oferece curto contato a temperaturas relativamente baixas, diminuindo o risco de degradar produtos mais sensíveis.

Jackson; Lee (1991), afirmam que a secagem por atomização é utilizada para produtos sensíveis ao calor, uma vez que a secagem é muito rápida e o núcleo não atinge temperaturas superiores a 100 °C.

De conformidade com Baruffaldi; Oliveira (1998) os secadores por atomização são empregados na desidratação de alimentos sensíveis ao calor, líquidos ou pastosos, como leite, ovos, frutas, extratos de café e de tomate. Os alimentos líquidos são atomizados em gotículas microscópicas (10 a 200µm) que entram em contato com fluxo de ar quente (180 a 230 °C), sendo a desidratação muito rápida, da ordem de 15 a 45 segundos e a qualidade do produto é excelente, visto que as partículas atingem no máximo cerca de 80 °C.

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

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

O processo de secagem por atomização (*spray dryer*) consiste em pulverizar o produto na forma de pequenas gotas dentro de uma câmara submetida a uma corrente de ar quente. As partículas formadas apresentam uma grande área superficial. A velocidade de desidratação é muito alta devido à rápida evaporação da água e às altas temperaturas do processo (> 100 °C). As condições operacionais desse processo interferem de maneira considerável nas propriedades físicas das partículas produzidas.

A liofilização, pelo contrário, é um método de secagem baseada na sublimação da água em baixas pressões, o que resulta em produtos de alta qualidade devido às baixas

temperaturas utilizadas no processo. Porém, por apresentar alto custo, tanto de capital quanto operacional, é mais utilizado na secagem de produtos de alto valor agregado.

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

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

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

2.3.1 Secagem por atomização (*Spray dryer*)

A secagem por atomização consiste, basicamente, na atomização do líquido em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente. A rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas, de maneira que a alta temperatura do ar de secagem não afete demasiadamente o produto. Este tipo de equipamento é muito utilizado na indústria alimentícia para elaboração de leite em pó, café solúvel, sucos em pó etc., sendo também empregado nas indústrias farmacêuticas e de detergentes (DAIÚTO; CEREDA, 2003).

O secador tipo “*spray dryer*” é composto por um sistema de aquecimento e circulação de ar, um mecanismo gerador da chuva, uma câmara de secagem e sistema recuperador do produto. A qualidade dos produtos obtidos por atomização depende das características do atomizador e da transferência de calor e massa entre o ar aquecido e as gotículas da câmara de secagem. O líquido é disperso utilizando-se alta pressão ou força centrífuga, para aumentar a área superficial e expor as gotículas de pequeno diâmetro ao ar de secagem, a altas

temperaturas; o tamanho das partículas do líquido atomizado se situa ao redor de 10 a 200 μm e o tempo de secagem é de 5 a 30 segundos (FURUTA; HAYASHI; OHASHI, 1994).

De acordo com LEITE (2001) a atomização resulta da aplicação de energia de forma a agir sobre o líquido, até o ponto em que ocorrem o seu rompimento e desintegração, criando um spray de gotículas; esta nuvem ou spray entra em contato com o ar quente a elevadas temperaturas, onde ocorre a secagem, resultando na coleta do produto em pó. Existem diferentes técnicas de atomização concebidas a partir de diferentes formas de energia aplicadas sobre o líquido, sendo comum em todos os atomizadores, o uso de energia para romper o líquido. A classificação dos atomizadores está relacionada às energias centrífuga, devido à pressão e cinética; há, também, os atomizadores ultra-sônicos e vibratórios, porém são menos comuns.

As principais variáveis que controlam a umidade no pó, são as temperaturas de entrada e saída do ar do secador. Com o suco de frutas, a natureza e a concentração de sólidos no suco e o tipo de aditivo têm que ser também considerados. A presença de substâncias ácidas em materiais a serem secos parece ser um parâmetro que deve ser considerado (BHANDARI *et al.*, 1993). Segundo SCHWARTZ (1989) durante este processo e de acordo com as condições de operação e características do produto, pode-se ter perda de aroma. A concentração de sólidos, a viscosidade e a composição química do material líquido utilizado, tem influência significativa no resultado obtido no processo de secagem.

A viscosidade do material a ser processado também é uma propriedade que afeta as condições de secagem e a qualidade do produto final. De acordo com Ré (1998), o aumento da viscosidade até certo valor diminui a circulação interna e as oscilações das gotas, facilitando a secagem. No entanto, emulsões com viscosidades muito elevadas requerem uma maior exposição à atomização e dificultam a formação das gotas, resultando em partículas de forma irregular.

A secagem por atomização, quando realizada em condições otimizadas, tem se mostrado um método eficiente na obtenção de vários tipos de produtos alimentícios. A secagem de produtos ricos em açúcar, como sucos de fruta, apresenta um grande potencial econômico, uma vez que resulta em produtos com volume muito reduzido, o que facilita seu transporte e armazenamento, e maior vida de prateleira.

No entanto, os sucos de fruta obtidos por *spray dryer* apresentam alguns obstáculos em suas propriedades funcionais, como alta pegajosidade (*stickiness*) e higroscopicidade, que tornam a sua embalagem e utilização substancialmente mais difíceis (CANO-CHAUCA *et al.*, 2005).

De acordo com Bhandari; Datta; Howes (1997), o comportamento pegajoso dos materiais ricos em açúcares e ácidos é atribuído aos açúcares de baixo peso molecular, como frutose, glicose e sacarose, e aos ácidos orgânicos como cítrico, málico e tartárico, que em geral constituem mais de 90% dos sólidos presentes nos sucos e polpas de frutas. Segundo os autores, a rápida remoção da umidade que ocorre durante a atomização resulta em um produto completamente amorfo, ou ainda em um produto com algumas regiões micro-cristalinas dispersas na massa amorfa. Os açúcares e ácidos presentes nos sucos de frutas têm uma baixa temperatura de transição vítrea e são muito higroscópicos no seu estado amorfo, perdendo sua capacidade de escoamento livre em conteúdos de umidade muito altos (ROOS; KAREL, 1991).

As características do pó produzido em secadores por aspersão dependem principalmente das variáveis operacionais do secador (temperaturas de entrada e saída do ar do secador), da composição do suco de frutas, da concentração de sólidos no suco e também do tipo de aditivo utilizado na formulação. O uso de aditivos promotores de secagem é um procedimento indispensável na secagem por aspersão da maioria das polpas de frutas, visto que esses materiais, por conter alto teor de açúcares, são propícios a caramelização, inviabilizando o processo. A maltodextrina é um dos aditivos mais utilizados porque, além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evita a aglomeração das partículas; possui efeito antioxidante e retém os voláteis na faixa de 65 a 80 % (OLIVEIRA; FIGUEIREDO; QUEIROZ, 2006).

Uma das principais desvantagens apresentadas pela técnica de secagem por atomização é a produção de um pó muito fino, o qual requer um processamento posterior, tal como, por exemplo, a aglomeração, com a finalidade de torná-lo mais solúvel em caso de aplicação líquida (ROSENBERG; KOPELMAN; TALMON, 1990); outros inconvenientes são a perda de material ativo cujo ponto de ebulição seja baixo e a oxidação de alguns compostos aromáticos (JACKSON; LEE, 1991).

2.3.2 Secagem a vácuo

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

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

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

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

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

2.3.3 Secagem por liofilização

O processo de liofilização foi desenvolvido com o objetivo de minimizar as perdas dos compostos responsáveis pelos aromas em alimentos, os quais se perdiam durante o processo convencional de secagem (BARBOSA-CANÓVAS; VEGA-MERCADO, 1996). O processo de liofilização consiste de duas etapas básicas. A primeira etapa envolve o congelamento do produto, enquanto na segunda etapa o produto é seco por sublimação do gelo a uma pressão reduzida.

A liofilização é um processo que se caracteriza pela retirada da água do alimento sem submetê-lo a altas temperaturas. No processo de liofilização, o alimento, após uma etapa de preparo (limpeza, corte, cozimento, etc.), é congelado a temperaturas de -40 °C (quarenta

graus centígrados negativos) e colocado em câmaras de alto vácuo. Com o aumento progressivo da temperatura e a manutenção da condição de baixíssima pressão, atinge-se a temperatura necessária para obter a saída da água do alimento por sublimação. Dessa forma, o alimento não é exposto a altas temperaturas e conseqüentemente não ocorre a degradação do valor nutricional (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2009).

Um fator proeminente é a estrutura rígida da substância obtida pelo congelamento, que previne o colapso da matriz sólida, resultando em uma estrutura porosa que facilita a reidratação da mesma. No entanto, trata-se de um processo caro, que apresenta uma taxa de secagem relativamente baixa. Além disso, a utilização de energia para a sublimação e para a remoção do vapor de água da câmara constitui um fator de maior custo (KOROISHI, 2005). Uma das maiores limitações da liofilização é a sua longa duração. As causas desse problema são o baixo desempenho de transferência de calor no interior do produto e as baixas pressões de trabalho, que fazem com que o principal mecanismo de transferência de calor seja a radiação, uma vez que existe pouca convecção para o ambiente e uma baixa condução entre as superfícies de contato sob vácuo (HAMMAMI; RENÉ, 1997).

Um sistema de liofilização é constituído basicamente da câmara a vácuo, um condensador e a bomba de vácuo. Três estágios distintos caracterizam o processo de liofilização que são o estágio de congelamento, o estágio de secagem primária e o estágio de secagem secundária. No estágio de congelamento, o material torna-se completamente sólido a temperaturas inferiores ao seu ponto de início de congelamento. No estágio de secagem primária a água congelada é removida por sublimação originando espaços vazios no interior da matriz alimentícia que antes era ocupado pelo gelo sublimado, tornando desta forma, o alimento poroso. Nessa etapa é removida a maior parte da água, em torno de 90 % do conteúdo original. Entretanto, ainda podem restar quantidades significativas de água ligada no interior do produto, necessitando de um potencial adicional. A força motriz desta etapa é o estágio de secagem secundária, em que ocorre a dessorção da água ligada, com a umidade final podendo chegar até 2 % (SNOWMANN, 1997). É nessa etapa onde há maior possibilidade de ocorrer o colapso estrutural do produto, caso a temperatura atinja valores excessivos.

Os três estágios fundamentais do processo serão discriminados a seguir:

a) Estágio de congelamento

Primeiro estágio do processo de liofilização. O desempenho global da liofilização depende significativamente deste estágio. A formação e distribuição de tamanho dos poros, e

a conectividade da rede de poros da camada seca formada durante o estágio de secagem primária dependem do tamanho e homogeneidade dos cristais de gelo formados durante estágio de congelamento.

A diferença entre os métodos de congelamento utilizados reside na velocidade em que ocorre o congelamento, o modo como o resfriamento é produzido e como a energia é transferida para o produto congelado. A etapa de congelamento geralmente é realizada por transferência de calor por meio de convecção (corrente de ar) e ou condução (através de uma superfície de contato). A escolha do tipo de congelamento é designada de acordo com as características do produto (KOROISHI, 2005).

b) Estágio de secagem primária

No estágio de secagem primária a água congelada é removida por sublimação e, conforme o gelo sublima, formam-se poros no interior do produto que está sendo desidratado. Durante este estágio é removida a maior parte da umidade.

A otimização do estágio de secagem primária reside em encontrar condições de operação que maximizem a quantidade de água removida. Neste estágio, a forma dos poros e a distribuição da temperatura na camada seca do produto não podem ser controladas. Quando ocorre fusão em algum ponto na camada congelada, o líquido (solvente) não pode ser removido por sublimação. Logo, o estágio de secagem primária sofrerá uma deficiência da secagem do material, uma redução na estabilidade estrutural do produto, necessitando assim de uma etapa adicional, o estágio de secagem secundária.

c) Estágio de secagem secundária

O estágio de secagem secundária inicia-se teoricamente quando todo o gelo foi removido por sublimação. Durante esta etapa, ocorre a remoção do vapor de água sublimado no estágio de secagem primária. A taxa de remoção do vapor de água sublimado é parte importante no processo de liofilização. A água não congelada pode ser absorvida na superfície do produto, e considera-se que uma pequena quantidade de água não congelada, líquida, possa ser removida no estágio de secagem primária.

O objetivo deste estágio é encontrar as condições de operação que minimizem a duração deste estágio sem perder em termos de estabilidade do produto, proporcionando no final deste estágio uma concentração de umidade desejável, na qual não se tenham problemas com armazenagem (VIEIRA, 2008).

O produto liofilizado, em base seca, possui características nutricionais equivalentes ao produto *in natura*. Porém, em comparação com o “*spray dryer*”, a liofilização tem custos de investimento e operacional muitas vezes maior, sendo sempre recomendável verificar a aplicabilidade do “*spray*” e este deve ser sempre preferido caso não haja implicações de qualidade no produto secado. Outra vantagem do “*spray*” frente ao liofilizador é a produtividade, a qual é sempre muito superior na secagem por nebulização (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2009).

2.4 Reologia de Produtos Alimentícios

A reologia é importante nas mais diferentes áreas da ciência dos alimentos. Muitas das propriedades texturais que os humanos percebem quando consomem alguns alimentos são basicamente reológicas na natureza, isto é, cremosidade, suculência, maciez, suavidade e dureza. A estabilidade e aparência dos alimentos frequentemente dependem das características reológicas e de seus componentes (McCLEMENTS, 2010). O termo reologia (rheo – deformação e logia – ciência) significa o estudo do escoamento dos fluidos, ou seja, é a ciência que se preocupa com a descrição das propriedades mecânicas dos vários materiais sob diferentes condições de deformação, quando eles exibem a capacidade de escoar e/ou acumular deformações reversíveis (NAVARRO, 1997). De acordo com Sharma; Mulvaney; Rizvi (2000) a reologia desempenha papel fundamental no desenvolvimento, fabricação e processamento de produtos alimentícios; as propriedades reológicas também servem como meio de controlar e monitorar um processo industrial. A importância do conhecimento do comportamento reológico dos derivados de frutas está na sua utilização como medida de qualidade além de ser indispensável em projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos, porém de essencial importância na economia de energia (HAMINIUK, 2005).

Segundo Bobbio; Bobbio (2003) o comportamento de maior ou menor fluidez de um material depende da interação física entre as moléculas que o compõem e essa interação depende principalmente das forças de atração e repulsão entre as moléculas.

A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a magnitude da resistência a forças cisalhantes do fluido (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000). De acordo com Tepper; Shaffer; Shearer (1994) a viscosidade pode ser utilizada como o ponto de partida no

processo de seleção e projetos de equipamentos, pois afeta também os parâmetros operacionais, como a temperatura, uma vez que na maioria dos casos a viscosidade diminui com o aumento da temperatura sendo importante determinar o intervalo adequado para facilitar o manuseio do produto, sem causar prejuízo no sabor (OLIVEIRA, 2006).

Durante o processamento, armazenamento, comercialização e consumo, alimentos fluidos apresentam diferentes concentrações e estão sujeitos a diversas temperaturas. O conhecimento do comportamento reológico de sucos de frutas é fundamental em engenharia de processos e equipamentos. A definição de modelos adequados à descrição do escoamento é necessária ao projeto de tubulações e de bombas e aos sistemas de agitação e de mistura. O efeito da temperatura e da concentração sobre o comportamento reológico precisa ser conhecido para o entendimento e dimensionamento de operações unitárias tais como tratamento térmico e concentração (SILVA; BILIA; BARBEDO, 2005).

O processo de concentração resulta na remoção de água e na conseqüente redução nos custos de embalagem, transporte e armazenamento. A viscosidade aparente dos produtos varia bastante durante este tipo de processo, a ponto de inviabilizar a produção dos mesmos com maiores concentrações (VIDAL; PELEGRINE; GASPARETTO, 2004).

Para que cada etapa do processo seja economicamente viável, é fundamental o conhecimento das propriedades físicas e químicas da polpa. Dentre essas propriedades, o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque, sendo útil não só como medida de qualidade, mas também em projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos, tais como as bombas, sistemas de agitação e tubulações (IBARZ *et al.*, 1996; QUEIROZ; VIDAL; GASPARETTO, 1996).

As medidas reológicas são consideradas como uma ferramenta analítica, a qual fornece uma melhor compreensão da organização estrutural dos alimentos. Vários fatores afetam o comportamento reológico das polpas de frutas, destacando-se entre estes, a temperatura (HOLDSWORTH, 1971; VITALI; RAO, 1984), sólidos solúveis (HERNANDEZ *et al.*, 1995) e o tamanho das partículas (AHMED; SHIVHARE; RAGHANVAN, 2000).

Diversos estudos têm mostrado que as polpas de frutas comportam-se como um fluido pseudoplástico, como resultado de complexas interações entre os açúcares solúveis, substâncias pécticas e sólidos suspensos (AHMED; RAMASWAMY; HIREMATH, 2005).

2.4.1 – Fluidos Newtonianos

De acordo com Castro; Covas; Diogo (2001) os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, em que a viscosidade é influenciada pela temperatura e concentração e independente da taxa de deformação e tensão de cisalhamento inicial.

Este comportamento é observado em vários produtos, tais como sucos de frutas clarificados e despectinizados (LIRA, 2001); leite, suco de maçã, suco de laranja, vinho e cerveja (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000); água e gasolina (VIEIRA, 1971).

A equação 2.15 é a representação matemática do comportamento reológico dos fluidos newtonianos.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.15)$$

onde: σ = tensão de cisalhamento;

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1});

η = viscosidade do fluido (Pa.s).

2.4.2 – Fluidos não-Newtonianos

Os fluidos que não seguem comportamento igual aos fluidos newtonianos são chamados não-newtonianos (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004) e apresentam comportamento mais complexo, possuindo viscosidade que depende da tensão de cisalhamento aplicada ou do tempo de sua aplicação, em que a viscosidade deixa de ser um coeficiente para se tornar uma propriedade que varia de acordo com as condições com as quais o fluido se depara, sendo denominada viscosidade aparente (NAVARRO, 1997).

Os fluidos não-newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo. À temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende apenas da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento.

De acordo com Nagy; Chen; Shaw (1993) polpa de frutas, em que grande quantidade de material particulado insolúvel está presente, são fluidos altamente não-newtonianos (FERREIRA *et al.*, 2002).

Muitos fluidos não-newtonianos podem ser descritos pela Equação 2.16, cuja viscosidade aparente (η_a) é função da taxa de deformação.

$$\eta_a = s/\dot{\gamma} \quad (2.16)$$

em que:

η_a – viscosidade aparente (Pa.s)

s – tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ – taxa de deformação (s^{-1})

2.4.2.1 - Fluidos independentes do tempo

Os fluidos não-newtonianos independentes do tempo, à temperatura constante, possuem viscosidade aparente dependente apenas da taxa de deformação e estão subdivididos em três categorias: fluidos pseudoplásticos, dilatantes e plásticos de Bingham (CASTRO; COVAS; DIOGO, 2001).

a) Fluidos pseudoplásticos

São fluidos que apresentam comportamento reológico independente do tempo, sem tensão residual, e que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais; para esse tipo de fluido, observa-se que a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação.

Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado e, quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior também será a ordenação; conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971). Este comportamento foi observado em polpa de jabuticaba (SATO; CUNHA, 2004), polpa de umbu (EVANGELISTA; QUEIROZ; FIGUEIREDO, 2003), suco de cupuaçu (QUEIROZ; FIGUEIREDO; CABRAL, 2004), misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e

cenoura (BRANCO; GASPARETTO, 2003) e polpa de umbu-cajá (TORRES; QUEIROZ; FIGUEIREDO, 2004).

b) Fluidos dilatantes

Nesses fluidos a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de deformação, sendo o oposto dos fluidos pseudoplásticos. Este tipo de fluido é raro, tendo sido encontrado em suco concentrado de maracujá (GONÇALVES, 1989).

O fenômeno da dilatância pode ser explicado pela existência de um sistema de partículas densamente empacotado. Se este sistema for submetido ao cisalhamento, deverá ocorrer certa separação das partículas antes do deslizamento entre elas. Como consequência, ocorrerá um aumento global do volume. À medida que as tensões aumentam, as partículas passam a interagir entre si, aumentando a viscosidade do fluido (CABRAL, 2000).

c) Plástico de Bingham

São fluidos que precisam de uma tensão de cisalhamento inicial para que haja fluxo ou movimentação do material. Uma vez atingida esta tensão, o fluido passa a apresentar comportamento newtoniano e é chamado de plástico ideal (FERREIRA, 2002).

Segundo Gonçalves (1989) este comportamento pode ser encontrado em purê de batata, mostarda, chocolate fundido e creme batido. Leite *et al.* (2004) encontraram este comportamento em extrato de inulina de raízes de chicória.

2.4.2.2 - Fluidos dependentes do tempo

a) Fluidos tixotrópicos

Esses fluidos são aqueles em que a viscosidade aparente diminui com o tempo, para condições com temperatura e taxa de deformação constante, cujo comportamento foi observado em purê de damasco (DURAN; COSTELL, 1982).

De acordo com Tabilo-Munizaga; Barbosa-Cánovas (2005), o comportamento tixotrópico dos fluidos significa a redução da resistência da estrutura dos alimentos durante a fase em que há a tensão aplicada, mas uma completa recuperação da estrutura durante a fase

em que não há mais tensão sendo aplicada ao fluido (fase de descanso do fluido). Além disto, a tixotropia significa que a história do escoamento é importante para a determinação da viscosidade em processos como mistura, escoamento em tubos, centrifugação, entre outros, onde a viscosidade continua a variar durante um longo período de tempo.

b) Fluidos reopéticos

Esses fluidos são aqueles em que a viscosidade aparente aumenta com o tempo, para condições com temperatura e taxa de deformação constante. Este comportamento não é comum em alimentos sendo observado em soluções de amido altamente concentradas em tempos longos (SHARMA; MULVANEY; RIZVI, 2000).

2.4.2.3 – Viscoelásticos

O comportamento reológico da maioria dos líquidos se encontra entre líquido e sólido, apresentando-se parcialmente viscosos e elásticos denominados, por isso mesmo, viscoelásticos. Segundo Omar *et al.* (1995) o queijo petit suisse nacional é um queijo magro feito com leite desnatado, adicionado de creme e apresenta comportamento sólido (elástico) e líquido (viscoso).

2.4.3 – Modelos reológicos

Os modelos reológicos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura, pH, e índice de maturação, entre outros (VIDAL, 2000). Este conhecimento é indispensável no dimensionamento de equipamentos, processos e controle de qualidade. Dessa forma, é de extrema importância a disponibilidade de equações matemáticas que possam relacionar estas grandezas para a realização destas atividades.

a) Modelo Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência)

O modelo de Ostwald-de-Waelle (Equação 2.17), que também pode ser encontrado com a denominação de Lei da Potência, é um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento dos fluidos não-newtonianos, pseudoplásticos ($n < 1$) e dilatantes ($n > 1$) em amplas faixas de taxa de deformação (RAO; ANANTHESWARAN, 1982).

$$\sigma = K \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (2.17)$$

onde: σ = tensão de cisalhamento (Pa);

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1});

K = índice de consistência ($Pa \cdot s^n$);

n = índice de comportamento do fluido.

Quando o valor de n é maior que a unidade, o fluido é classificado como dilatante, ou seja, a taxa de aumento da tensão de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação.

Diversos cálculos relacionados com fluidos não-Newtonianos baseiam-se no modelo Lei da Potência, em virtude de sua simplicidade no cálculo dos parâmetros reológicos do fluido (ADORNO, 1997; VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998; TELIS-ROMERO *et al.*, 2006).

De acordo com Navarro (1997), através da Equação 2.17 se observa que a equação se reduz ao modelo de Newton quando o índice de comportamento do fluido $n = 1$. Como o índice de consistência (K) não varia com a tensão de cisalhamento nem com taxa de deformação, é o índice n que fará a distinção entre os comportamentos dos fluidos e, desta maneira, quanto mais distante o n do fluido estiver do valor unitário, mais distante também o fluido estará do comportamento newtoniano.

Para $n > 1$, o fluido é dilatante;

Para $n = 1$, o fluido é newtoniano;

Para $n < 1$, o fluido é pseudoplástico.

b) Modelo de Herschel-Bulkley

De acordo com LEITE *et al.* (2004) para alimentos que apresentam comportamento reológico independente do tempo, o modelo teórico de Herschel-Bulkley pode ser aplicado para descrever a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, considerando-se a existência de uma tensão inicial; outrossim, é o mais utilizado para representar o comportamento reológico de materiais semi-sólidos, tais como polpas e sucos de fruta, descrevendo muito bem o comportamento de fluidos não-Newtonianos. O modelo de Herschel-Bulkley descreveu apropriadamente o comportamento pseudoplástico das polpas de araçá e amora-preta na faixa de temperatura de 10 a 60 °C (HAMINIUK, 2005).

A representação matemática dos fluidos que possuem este comportamento é dada pela equação:

$$\sigma - \sigma_{0H} = K_H \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (2.18)$$

onde: σ = tensão de cisalhamento (Pa);

σ_{0H} = tensão de cisalhamento inicial (Pa);

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1});

K_H = índice de consistência (Pa.s);

n = índice de comportamento do fluido (adimensional).

Vélez-Ruiz; Barbosa-Cánovas (1998) utilizaram este modelo para descrever o comportamento reológico de leite concentrado e Guerrero; Alzamora (1997) para determinar os parâmetros reológicos do purê de banana.

c) Casson

O modelo de Casson (Equação 2.19) foi desenvolvido para uma suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano. É muito utilizado por ser simples e de fácil compreensão, além de ser necessário se observar que os valores encontrados de tensão inicial são extrapolações dos dados de tensão de cisalhamento e da taxa de deformação, ou seja, são

parâmetros de ajuste estatístico e não propriedades de um material (BRANCO; GASPARETTO, 2003).

$$\sigma^{0.5} = K_{0C} + K_C (\dot{\gamma})^{0.5} \quad (2.19)$$

onde: σ = tensão de cisalhamento (Pa);

K_{0C} = tensão de cisalhamento inicial (Pa)^{0.5};

K_C = viscosidade plástica de Casson (Pa.s)^{0.5};

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s⁻¹);

d) Mizrahi-Berk

Este modelo foi proposto por Mizrahi-Berk (1972) para demonstrar o comportamento reológico do suco de laranja concentrado; foi desenvolvido com base em um modelo de suspensão interagindo com partículas em um solvente pseudoplástico (PELEGRINE; VIDAL; GASPARETTO, 2000), é um modelo derivado de uma modificação da equação de Casson, expresso pela Equação 2.20.

$$\sigma^{0.5} = K_{0H} + K_M (\dot{\gamma})^n \quad (2.20)$$

onde: σ = tensão de cisalhamento (Pa);

K_{0M} = raiz quadrada da tensão inicial (Pa)^{0.5};

K_M = índice de consistência (Pa)^{0.5}. (s)ⁿ;

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s⁻¹);

n = índice de comportamento do fluido (adimensional)

Este modelo foi utilizado por Queiroz; Bezerra; Gasparetto (2000) para descrever o comportamento reológico de sucos de abacaxi naturais e despectinizados e por Bezerra; Queiroz; Gasparetto (2001) para a polpa de manga.

Referências Bibliográficas

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

ABANORTE. Disponível em: <<http://www.abanorte.com.br/>>. Acesso em: 27 nov. 2009.

ADORNO, R. A. C. **Reologia de sucos de frutas tropicais: manga, maracujá, mamão e goiaba**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

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

AHMED, J.; RAMASWAMY, H.S.; HIREMATH, N. The effect of high pressure treatment on rheological characteristics and color of mango pulp. **International Journal of Food Science and Technology**, v.40, p.885-895, 2005.

AHMED, J.; SHIVHARE, U. S.; RAGHANVAN, G. S. V. Rheological characteristics and kinetics of color degradation of green chili puree. **Journal of Food Engineering**, v.44, p.239-244, 2000.

ALEXANDRE, H. F. **Secagem da polpa de pitanga e armazenamento do pó**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

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

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

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. Fatores que condicionam a estabilidade de alimentos. In: BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1998. v. 3, p. 13-25.

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

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

BEZERRA, J. R. M. V.; QUEIROZ, A. J. de M.; GASPARETTO, C. A. Reologia de polpa de manga e ajuste dos parâmetros reológicos em função da temperatura. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 3, n. 1, p.37-42, 2001.

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

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

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2004. 838 p.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Manual de laboratório de química de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Varela, 2003. 135 p.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 166-171, 2003.

BROOKER, D. B.; ARKEMA, F. W. B.; HALL, C. W. **Drying cereal grains**. Connecticut: The AVI Publishing, 1974. 265 p

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

CABRAL, R. A. F. **Influência da Temperatura e Fração de Água nos Parâmetros Reológicos do Extrato de Café**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto, SP, 2000.

CAMARGO, R.; FONSECA, H.; GRANER, M.; PRADO FILHO, L. G.; CARUSO, J. G. B.; ANDRADE, M.; NOGUEIRA, J. N.; CANTARELI, R.; LIMA, U. A.; OLIVEIRA, A. J.; MOREIRA, L. S. **Tecnologia dos produtos agropecuários: alimentos**. São Paulo: Nobel, 1984. 174p.

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

CASTRO, A. G. de; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. **Reologia e suas aplicações industriais**. Lisboa: Ciência e Técnica/Instituto PIAGET, 2001. 462 p.

CHAVES, M. da C. V.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C.; LEITE, J. C. A. SILVA, F. L. H. Caracterização físico-química do suco da acerola. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 4, n. 2, p. 121-133, 2004.

COSTA, F. O. M. **Efeito do ethephon na maturação e qualidade do caqui (*Diospyros kaki* L.)**. 1991. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1991.

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

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

DURAN, L.; COSTELL, E. Rheology of apricot puree: Characterization of flow. **Journal of Texture Studies**, v. 13, n. 25, p. 43-58, 1982.

ELIAS, N. F. et al. Avaliação nutricional e sensorial de caqui cv Fuyu submetido à desidratação osmótica e secagem por convecção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2, p. 322-328, 2008.

EVANGELISTA, I. J.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. **Viscosidades aparentes de polpas de umbu**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 32, 2003, Goiânia. Anais... Goiânia: CONBEA. CD.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Atheneu, 1994. 652 p.

FAOSTAT. Online database of the Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx#ancor>>. Acesso em 09 mar. 2010.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos- Princípios e Prática**. 2. ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2006. 602 p.

FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 251-255, 2003.

FERREIRA, G. M. **Reologia de polpas de caju (*Anacardium occidentale*, L.) e goiaba (*Psidium guajava*, L.)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2002..

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. de M.; CONCEIÇÃO, R. S. da; GASPARETTO, C. A. **Efeito da temperatura sobre o comportamento reológico da polpa de açaí (*Euterpe Oleracea*)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 31, 2002, Salvador. Anais... Salvador: CONBEA. CD.

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

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

FIOREZE, R. **Princípios de secagem de produtos biológicos**. João Pessoa: UFPB, 2004. 229 p.

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

FURUTA, T.; HAYASHI, H.; OHASHI, T. Some criteria of spray dryer design for food liquid. **Drying Technology**, v.12, n.1-2, p.151-177, 1994.

GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A. ; TELIS-ROMERO, J. Effect of

maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 246-252, 2007.

GALDINO, P. O. **Desidratação de polpa de umbu**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2003.

GOMES, P. M. de A. **Estudo da polpa de acerola (Malpighia emarginata D.C) desidratada em leito de jorro**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2002.

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

GONÇALVES, J. R. **Introdução à reologia de alimentos fluidos: reologia e textura de alimentos**. Campinas: ITAL, 1989. Cap. 2, p. 6-11.

GORINSTEIN, S. 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.

GORINSTEIN, S. et al. The effects of diets, supplemented with either whole persimmon or phenol-free persimmon, on rats fed cholesterol. **Food Chemistry**, v. 70, p. 303-308, 2000.

GORINSTEIN, S. et al. Comparative content of total polyphenols and dietary fiber in tropical fruits and persimmon. **Nutrition Biochemistry**, v. 10, p. 367-371, 1999.

GORINSTEIN, S. et al. The influence of persimmon peel and persimmon pulp on the lipid metabolism and antioxidant activity of rats fed cholesterol. **Nutritional Biochemistry**, v. 9, p. 223-227, 1998.

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.

GUERRERO, S.N.; ALZAMORA, S.M. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behavior of fruit purées: I. Banana purée. **Journal of Food Engineering**, v. 33, p. 239-256, 1997.

HAMMAMI, C.; RENÉ, F. Determination of freeze-drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 34, p. 133-154, 1997.

HAMINIUK, C. W. I. **Comportamento reológico e fracionamento péctico das polpas integrais de araçá (*Psidium cattleianum* sabine) e amora-preta (*Rubus* spp.)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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

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

HERNANDEZ, E.; CHEN, C. S.; JOHNSON, J.; CARTED, T. D. Viscosity changes in orange juice after ultra-filtration and evaporation. **Journal of Food Engineering**, v.25, p.387-396, 1995.

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

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.

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

HUFENUSSLER, M.; KACHAN, G. C. **Secagem de purê de banana em um secador de leite jorro**. In: Encontro sobre escoamento em meios porosos. 12, 1985. São Paulo. Anais. São Paulo: USP, v.2, p 340-354.

HULME, A.C. The biochemistry of fruits and their products. **Food Science and Technology**, p.281-301, 1971

IBARZ, A.; GARVIN, A.; COSTA, J. Rheological behavior of sloe (*Prunus spinosa*) fruit juices. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 423-430, 1996.

IEA, 2007. Instituto de Economia Agrícola: <<http://www.iea.sp.gov.br>> Acesso em: 08 nov. 2007.

ITAL Instituto de Tecnologia e Alimentos. **Banana Passa: Princípios de Secagem, Conservação e Produção Industrial**. Campinas: Manual Técnico, 1993. n. 1, Ano 1.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and food industry. **Lebensmittel - Wissenschaft & Technologie**, v. 42, n. 4, p. 289-297, 1991.

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

KIRANOUDIS, C. T.; TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some fruits. **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p. 1399-1418, 1997.

KOMPANY, E.; ALLAF, K.; BOUVIER, J. M.; GUIGON, P.; MAUREAUX, A. Nouveau procédé de déshydratation des fruits et légumes à réhydratation instantanée. **Industries Alimentaires et Agricoles**, p. 1243-1248, 1990.

KOROISHI, E. T. **Estudo do processo de liofilização: aplicação para suco de laranja**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, 2005.

KROKIDA, M. K.; ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Modeling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 445-458, 1997.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. J. Enthalpy-Entropy Compensation. 2. Separation of the Chemical from the Statistical Effect. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 21, p. 23-41, 1976.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v. 22, n. 3, p. 263-272, 1968.

LANGRISH, T. A. G.; FLETCHER, D. F. Spray drying of food ingredients and applications of CFD in spray drying. **Chemical Engineering and Processing**, v. 40, n. 4, p. 345-354, 2001.

LEITE, J. T. de C.; PARK, K. J.; RAMALHO, J. R. P.; FURLAN, D. M. Caracterização reológica das diferentes fases de extrato de inulina de raízes de chicória, obtidas por abaixamento de temperatura. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 1, p. 202-210, 2004.

LEITE, J. C. A.; ALMEIDA, F. de A. C.; GOUVEIA, J. P. G.; SILVA, M. M. da; QUINTANS, E. P. **Modelos matemáticos representativos da umidade de equilíbrio para polpa de banana maçã (Musa sp.)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 32, 2003, Goiânia. Anais. Goiânia: SBEA CD.

LEITE, J. T. de C. **Obtenção de extrato de inulina de chicória (Cichorium intybus) por abaixamento de temperatura e secagem por spray dryer**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, SP, 2001.

LEWICKI, P. P. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, n. 21, p. 127-144, 1998.

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

LEWICKI, P. P.; WOLF, W. Rheological properties of raisins. Part II. Effect of water activity, **Journal of Food Engineering**. n. 26, p. 29–43.1995.

LIRA, F. A. O. **Propriedades reológicas de alimentos fluidos**. In: ALVARADO, J. D.; AGUILERA, J. M. Métodos para medir propriedades físicas em indústrias de alimentos. Zaragoza: Acribia, 2001. cap. 1, p. 89-108.

LOMAURO C. J; BASKI, A. S.; LABUZA, T.P.; Evaluation of food moisture isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel - Wissenschaft & Technologie**, v. 18, p. 111-117, 1985.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K.A. Enthalpy-Entropy Compensation Models for Sorption and Browning of Garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, n. 2, 109-119, 1996.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

MARTINELLI, L.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. T. Thermodynamic and quality

properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and arabic gum. **Drying Technology**, v. 25, p. 2035-2045, 2007.

MARTINELLI, L. **Construção e desenvolvimento de um secador de leito pulso-fluidizado para secagem de pastas e polpas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto, SP, 2008.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. **Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa*, L.)**. Canadian Institute Food Science Technology Journal, v. 11, p. 189-193, 1978.

MCCLEMENTS, J. **Food Biopolymers and Colloids Research** Laboratory. University of Massachusetts Amherst. Disponível em: <<http://www.unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html>>. Acesso em: 06 fev. 2010.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157-165, 2003.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE T.R.A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505–510, 2005.

MEDEIROS, S. S. A. **Obtenção de pó de umbu (*Spondias tuberosa* Arruda Câmara) para umbuzada: Processamento e caracterização do pó**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2004.

MELO, H. C. **Tecnologia de secagem de frutos**. Curso pela UFPB – Campus I. João Pessoa. 1994.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow behaviour of concentrated orange juice: Mathematical treatment. **Journal of Texture Studies**, v. 3, n. 1, p. 69-79, 1972.

NAGY, S.; CHEN, C. S.; SHAW, P. E. **Fruit juice processing technology**. Flórida: Agscience, 1993. 713 p.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 1997. 264 p.

NICOLETI, J. F. **Cinética de secagem e encolhimento de fatias de abacaxi**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto, SP, 2001.

OMAR, B. Z.; RAPHAELIDE, S.; KESTELOOT, R. Texture evaluation on French acid-type fresh cheeses. **Journal of Texture Studies**, v. 26, n. 3, p. 325-338, 1995.

OKOS, M. R.; NARSIMHAN, G.; SINGH, R. K.; WEITNAUER, A. C. **Handbook of food engineering**, New York: Marcel Dekker, 1992. 756 p.

OLIVEIRA, F. M. N. **Secagem e Armazenamento da Polpa de Pitanga**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.

OLIVEIRA, F. M. N.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Análise comparativa de polpas de pitanga integral, formulada e em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 25-33, 2006.

OLIVEIRA, J. L. de; GOUVEIA, J. P. G. de; ALMEIDA, F. de A. C.; SILVA, M. M. da; SILVA, F. L. H. da. **Isotermas de adsorção em polpa de tamarindo: Avaliação de modelos matemáticos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA, 2004.

ORDOÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: Componentes dos alimentos e processos**. 1 ed. v. 1. São Paulo: Artmed, 2005, 294 p.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III. The isotherm. **Journal of Chemical Industry**, v. 65, p. 419-421, 1946.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 73-77, 2001.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, v. 16, p. 21-37, 1993.

PELEGRINE, D. H.; VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 1, 2000.

PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. Calor de adsorção de umidade do pó de guaraná (*Paullinia cupana*) obtido em "Spray dryer". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 16, n. 2, p. 111-115, 1996.

PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. **Levantamento de isoterma de adsorção de umidade a 25 °C, do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó, obtido por atomização em spray drier**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, 1994, São Paulo. Anais. São Paulo: ABEQ, v. 2.

PEREIRA, I. E. **Secagem e armazenamento do tomate em pó**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C. I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M.E.; VERNON-CARTER, E.J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 2006.

PINEDO, A. A. **Secagem a vácuo de cenoura (*Daucus carota*) e abóbora (*Cucurbita máxima*): Estudo das Características do Processo**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de; CABRAL, M. F. P. **Reologia de suco de cupuaçu**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, 2004, São Pedro. Anais. São Pedro: SBEA. CD.

QUEIROZ, A. J. de M.; BEZERRA, J. R. M. V.; GASPARETTO, C. A. Influência de diferentes teores de sólidos insolúveis suspensos nas características reológicas de sucos de abacaxi naturais e despectinizados. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 4, n. 1, p. 75-79, 2000.

QUEIROZ, A. J. de M.; VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. **Influência dos sólidos suspensos na reologia de suco de abacaxi**. In CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 14, Uberlândia. Anais... [s.n.] Uberlândia, 1996.

RAO, M. A.; ANANTHESWARAM, R. C. Rheological of fluids in food processing. **Food Technology**, v. 36, p. 116-126, 1982.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, p. 1-47, 1986.

RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

REIS, F. R.; MASSON, M. L.; WASZCZYNSKYJ, N. Efeitos da secagem convectiva e a vácuo sobre parâmetros de qualidade de fatias de berinjela. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.8, n.2, p.163-169, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004. 184 p.

RIGHETTO, A. M.; NETTO, F. M. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass, transition and stability of juice from immature acerola. **International Journal of Food Properties**, v. 8, p. 337-346, 2005.

RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration, In: M.A. Rao and S.S.H. Rizvi (Ed.). **Engineering Properties of Foods**, New York: Academic Press, 1995.

ROOS, S. Y. H.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 1, 1991.

ROSA, E. D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L. A. P. **Secagem por Atomização na Indústria Alimentícia: Fundamentos e Aplicações**. DEPTO DE ENGENHARIA LABMAQ DO BRASIL LTDA. Ribeirão Preto, SP, 2009.

ROSEMBERG, M; KOPELMAN, I. J; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 1288-1294, 1990.

SARRIA, S. D. **Comportamento pós-colheita de caqui (Diospyros kaki): Avaliação física e química**. Campinas, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1998.

SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. **Caracterização reológica da polpa de jaboticaba**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004, Recife. Anais... Recife: SBCTA. CD.

SCHWARTZ, M. M. Secado por atomización: factores que intervienen en la retención del aroma de los alimentos. **Alimentos**, v. 14, n. 4, p. 65-67, 1989.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering: theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000. 348 p.

SILVA, C. V.; BILIA, D. A. C.; BARBEDO, C. J. Fracionamento e germinação de sementes de Eugenia. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 27, n. 1, p. 86-92, 2005.

SILVA, Y. C. **Obtenção de cajá em pó utilizando um secador por atomização: Caracterização física, físico-química e sensorial do pó**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; CASTELL-PALOU, A.; ROSSELLO, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p.1293–1301, 2007.

SNOWMANN, J. W. Freeze Dryers. In BAKER, C. G. J. **Industrial Drying of Foods**. London, Weinheim, New York, Melbourne, 1997.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA, V.; PEDRO, M. A. M. ; GABAS, A. L. . Enthalpy-Entropy Compensation Based on Isotherms of Mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

TELIS-ROMERO, J.; THOMAZ, C. E. P.; BERNANRDI, M.; L.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L. Rheological properties and fluid dynamics of egg yolk. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 191-197, 2006.

TELIS, V. R. N; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochemica Acta**, v. 343, n. 1, p. 49-56, 2000.

TEPPER, B. J.; SHAFFER, S. E.; SHEARER, C. M. Sensory perception on fat in common properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). **Food Hydrocolloids**, v. 4, p. 417-424, 1994.

TODA FRUTA Disponível em: <<http://www.todafruta.com.br/>> Acesso em: 20 abr. 2009.

TONON, R. V. **Secagem por atomização do Suco de Açaí: Influência das Variáveis de Processo, Qualidade e Estabilidade do Produto**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, 2009.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açaí (*Euterpe oleraceae Mart.*) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411-418, 2008.

TORREGGIANI, D.; BERTOLO, G. Osmotic pré-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. **Journal of Food Engineering**. v. 49, p. 247-253, 2001.

TORRES, L. B. de V.; QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. **Viscosidades aparentes de polpa de umbu-cajá**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, 2004, São Pedro. Anais... São Pedro: SBEA. CD.

TRAVAGLINI, D. A. **Curso de alimentos desidratados**. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, São Paulo– ITAL, 1981.

TRAVAGLINI, D. A.; AGUIRRE, J. M.; SILVEIRA, E. T. F. **Desidratação de Frutas**. ITAL. Campinas, 1999.

TSAMI, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.327-335, 1991.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, p. 350-359, 1990.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentos. TACO: Tabela brasileira de composição de alimentos: <http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_versao2.pdf>. Acesso em: 09 jun.2010.

VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds). **Properties of water in foods**. (p. 119-135). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985.

VÉLEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheological properties of concentrated Milk as function of concentration, temperature and storage time. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 177-190, 1998.

VIDAL, J. R. M. B. **Comportamento reológico da polpa de manga (Mangífera indica L-Keitt)**. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2000.

VIDAL, J. R. M. B.; PELEGRINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (Mangífera indica L-Keitt). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 39-42, 2004.

VIEIRA, A. P. **Efeito das condições de congelamento sobre atributos de qualidade de fatias de abacaxi e maçã liofilizados**. 2008. Exame de Qualificação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), São José do Rio Preto, SP, 2008.

VIEIRA, R. C. de C. **Atlas de mecânica dos fluidos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 882-888, 1984.

WILLS, R. H. H.; LEE, T. H.; GRAHAM, D.; MEGLASSON, W. B.; HALL, E. G. **Postharvest an introduction to the physiology and handling of fruit and vegetables**. Westport, Connecticut, AVI, 1981, 161p.

WOLF, W.; SPIESS, W.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. 1. ed. London: Elsevier Science Publishing Co. 1985. 239 p.

WRIGHT, K. P.; KADER, A. A. Effect of slicing and controlled-atmosphere storage on the ascorbate content and quality of strawberries and persimmons. **Postharvest Biology and Technology**, v. 10, p. 39-48, 1997.

CAPÍTULO 3

INFLUENCE OF ENCAPSULATING MATERIALS ON WATER SORPTION ISOTHERMS OF VACUUM DRIED PERSIMMON PULP POWDER

INFLUENCE OF ENCAPSULATING MATERIALS ON WATER SORPTION ISOTHERMS OF VACUUM DRIED PERSIMMON PULP POWDER

PATRÍCIA DE CARVALHO DAMY BENEDETTI; MARIA ANGÉLICA MARQUES PEDRO; JAVIER TELIS ROMERO; VÂNIA REGINA NICOLETTI TELIS*

UNESP – Universidade Estadual Paulista, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil.

Correspondence to * TEL: 551732212255; FAX: 551732212299,

E-MAIL: vanianic@ibilce.unesp.br

Running head: ISOTHERMS OF PERSIMMON PULP POWDER

ABSTRACT

Water sorption isotherms for vacuum dried persimmon pulp powder were determined in the temperature range of 20 to 50 °C, and the effects of maltodextrin or gum Arabic addition on the water sorption behavior of the dried powders were analyzed. Several models were evaluated to fit the experimental data and the GAB model was selected as the most adequate to describe the observed behavior. Addition of encapsulants affected the isotherms: at the same water activity, persimmon pulp powder with added gum Arabic (PP+GA) or maltodextrin (PP+MD) presented lower equilibrium water content than pure persimmon pulp (PP) and were less affected by temperature variations. Samples of PP+MD presented lower equilibrium moisture content than those of PP+GA. The isosteric heats of sorption of pulp

powders with encapsulants were higher (less negative) than those of PP, suggesting that there are more active polar sites in PP than in pulp powder containing encapsulants.

Keywords: water activity, GAB model, maltodextrin, gum Arabic, heat of sorption.

PRACTICAL APPLICATIONS

The choice of persimmon to carry out this work was due to the large persimmon production available in Brazil; moreover, persimmon pulp is rich in vitamin C, vitamin A and iron, as well as in phenolics compounds. Drying of fruit pulps with high sugar content presents technical difficulties due to the hygroscopicity and thermoplasticity of the resulting powders when exposed to high temperature and relative humidity. For this reason, addition of high molar mass biopolymers, such as maltodextrin or gum Arabic, is a strategy to aid drying and to improve storage stability. Knowledge of water sorption isotherms and net isosteric heats of sorption is important to various food processing operations, including drying, storage and packaging. They are useful to calculate time and energy consumptions during drying, to modeling moisture changes during storage and predicting shelf life of food products.

3.1. INTRODUCTION

The persimmon (*Diospyros kaki*) is native to East Asia, most likely China. It has been cultivated in the Mediterranean basin for more than a century. Europeans refer to persimmon by the Japanese name kaki. In 2007, according to FAO (2009), the world persimmon production was of about 3,383,127 tons, with China producing around 69% of the crop (2,332,962 tons), followed by Korea (395,614 tons), Japan (244,800 tons), and Brazil in fourth place, producing around 159,851 tons from an area of 8,069 ha.

There are over 400 species of persimmon that vary widely in shape and color, although they are broadly classified into two major groups: the non-astringent and astringent varieties. The astringency is due to the high soluble tannin content of the fruit, which diminishes during the natural ripening process. When fully matured the fruit has a tough, glossy, orange-red skin and a yellow-orange flesh, which is very sweet and juicy.

In general, fresh fruits have high moisture content and, therefore, are very perishable, having a limited shelf life. In order to prolong shelf life, processing and preservation methods, such as drying of fruit pieces, drying of fruit pulp or of fruit juice may be used. Drying of fruit juice produces a stable, easy-handling form of the juice that reconstitutes rapidly to a good quality product resembling the original juice as close as possible. Dried juice products are used mainly as convenience foods and have long storage life at ordinary temperatures.

On the other hand, drying of fruit juices, pulps and other products with high sugar content presents technical difficulties due to the hygroscopicity and thermoplasticity of the resulting powders when exposed to high temperature and relative humidity (Adhikari *et al.*, 2004). Hence, addition of high molar mass biopolymers, such as maltodextrin or gum Arabic, as well as of other substances such as pectins, calcium silicate, and carboxy-methyl cellulose, has been used in the production of powdered juices to aid drying and to improve storage stability (Bhandari *et al.*, 1993).

Maltodextrins consist of β -D-glucose units linked mainly by glycosidic bonds (1 \rightarrow 4) and are usually classified according to their dextrose equivalency (DE). The DE of a maltodextrin determines its reducing capacity and is inversely related to its average molar mass (Bemiller and Whistler, 1996). Maltodextrins are mainly used as a carrier or encapsulant in materials that are difficult to dry, such as fruit juices, flavorings, and sweeteners, and to reduce stickiness and agglomeration problems during storage, thereby improving product stability (Bhandari *et al.*, 1993; Bhandari *et al.*, 1997; Roos and Karel, 1991; Silva *et al.*, 2006).

Gum Arabic is a complex heteropolysaccharide with a highly ramified structure, with a main chain formed of D-galactopyranose units joined by β -D glycosidic bonds (1 \rightarrow 3). Side chains with variable chemical structures formed from D-galactopyranose, L-rhamnose, L-arabinofuranose, and D-galacturonic acid are linked to the main chain β -(1 \rightarrow 6) bonds (Bemiller and Whistler, 1996). Gum Arabic has been used as an encapsulating material in microencapsulation by spray drying, mainly because of its good emulsifying capacity and low viscosity in aqueous solution, which aids the spray drying process. In addition, it provides good retention of volatile substances and confers effective protection against oxidation. Although gum Arabic is commonly used as an encapsulating agent, its contribution to stability of dehydrated and/or encapsulated food has not been extensively studied (Rosemberg *et al.*, 1990; Righetto and Netto, 2005).

Moisture sorption isotherms describe the relationship between water activity (a_w) and the equilibrium moisture content of a food product. Knowledge of water sorption isotherms and of the net isosteric heat of sorption is of great importance to various food processes, including drying, storage and packaging. They are useful to calculate time and energy consumptions during drying, to predict ingredients behavior upon mixing, to assist packaging selection, to modeling moisture changes during storage and predicting shelf life of

food products (Lomauro *et al.*, 1985). These properties also give information about the sorption mechanisms and interactions between food components and water (Kohayakawa *et al.*, 2005; Gabas *et al.*, 2000).

Numerous mathematical models for description of foods moisture sorption behavior are available. Some of these models are based on theories on the sorption mechanisms; others are purely empirical or semi-empirical. The criteria generally used to select the most appropriate sorption model are the degree of fitting to experimental data and the physical meaning of the model.

A great number of data on the water sorption behavior of food products have already been published, including fruits, vegetables, and dairy and meat products. Nevertheless, experimental data are not so profuse on isotherms of fruit powders, especially those including added encapsulants. Published works on this subject are available for acerola (Righetto and Netto, 2005), camu-camu (Silva *et al.*, 2006), pineapple (Gabas *et al.*, 2007), grapefruit (Telis and Martinez-Navarrete, 2009) and açai (Tonon *et al.*, 2009) powders. Isotherms for persimmon pulp were already published only for the fruit cut in pieces and submitted to hot-air drying (Telis *et al.*, 2000) or to freeze-drying (Sobral *et al.*, 2001).

Based on the above considerations, the aim of this work was to determine sorption isotherm data in the temperature range of 20 to 50 °C for persimmon pulp powders obtained by vacuum drying, and to analyze the effect of maltodextrin and gum Arabic addition to the persimmon pulp on the water sorption behavior of the resulting powders.

3.2. MATERIALS AND METHODS

3.2.1. Raw material

Samples of ripe persimmon (*Diospyros kaki*) of the Rama Forte variety, with soluble solids content of 13 to 18 °Brix, and moisture content of 79 to 84 % (wet basis), were obtained at the local market (São José do Rio Preto, SP, Brazil) and stored at 7 °C for a maximum time of 48 h prior to their use. A batch of persimmon pulp was prepared in a pilot plant finisher and sieved through a 1.6 mm-mesh.

An aqueous solution with 50 % solids (mass basis) was prepared by dispersing commercial maltodextrin MOR-REX® 1920 (Corn Products, Brazil) in distilled water at 40 °C, using a mechanical stirrer. This solution was added to persimmon pulp and the mass ratio between maltodextrin solution and pulp was calculated in order to provide 18 % maltodextrin (MD) content in wet basis (i.e. 18 kg of maltodextrin/100 kg total weight). According to technical specifications provided by the manufacturer, maltodextrin MOR-REX® 1920 presents 17.0 = DE = 19.9 (Corn products). A similar procedure was used to prepare persimmon pulp with 18 % gum Arabic (GA) content (Synth, Brazil) in wet basis (18 kg of gum Arabic/100 kg total weight). Persimmon pulp (PP) powder without and with these additives or encapsulated materials was dried on a stainless steel tray inserted in a vacuum chamber during 48 h. The dried product was ground in a hammer mill.

3.2.2. Sorption isotherms

Equilibrium moisture contents of pulp at several water activities were determined by the static gravimetric method (Jowitt *et al.*, 1983) at 20, 30, 40 and 50 °C. Ten saturated salt solutions were prepared corresponding to a range of water activities from 0.059 to 0.907. Each solution was transferred into separated jars in such an amount to occupy a space of about 1.5 cm depth at the jar bottom. Triplicate samples of around 1 g of persimmon powder

were weighed into small plastic receptacles and placed on tripods in the jars, which were then tightly closed and placed in a temperature-controlled chamber. The required equilibration time was 4 to 5 weeks, based on the change in samples weight expressed on a dry basis, which did not exceed 0.1 % (0.001 kg/kg dry solids). The equilibrium moisture content was determined in a vacuum oven, at 60 °C for 48 h (AOAC, 1990) and maximum deviations of about 5 % were observed between the triplicates.

3.2.3. Isotherm models

Seven sorption isotherm equations - Henderson, Oswin, Lewicki (two parameters), Lewicki (three parameters), Ferro-Fontan, Peleg and GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) - were tested to fit persimmon pulp powder sorption isotherm data. The models are expressed by Equations (3.1) to (3.7).

Henderson (1952)

$$X = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{\frac{1}{B}} \quad (3.1)$$

Oswin (1946)

$$X = A \cdot \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^B \quad (3.2)$$

Lewicki (two-parameters) (Lewicki and Wolf, 1995)

$$X = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1} \quad (3.3)$$

Lewicki (three-parameters) (Lewicki, 1998)

$$X = \frac{F}{(1 - a_w)^G} - \frac{F}{1 + a_w^H} \quad (3.4)$$

Ferro-Fontan (Ferro-Fontan *et al.*, 1982)

$$X = \left[\frac{\gamma}{\ln(\alpha / a_w)} \right]^{\frac{1}{r}} \quad (3.5)$$

Peleg (1993)

$$X = K_1 \cdot a_w^{n_1} + K_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (3.6)$$

GAB (Van den berg, 1985)

$$X = \frac{(C - 1)K \cdot a_w \cdot X_m}{1 + (C - 1)K \cdot a_w} + \frac{K \cdot a_w \cdot X_m}{1 - K \cdot a_w} \quad (3.7)$$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \quad (3.7a)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (3.7b)$$

Model parameters were estimated by fitting the mathematical model to experimental data, using nonlinear regression. The adequacy of fitted functions was evaluated by the determination coefficient (R^2) and the magnitude of the Sum of Square of Residuals (SSR).

3.2.4. Thermodynamic Properties

The net isosteric heat of sorption or enthalpy of sorption (q_{st}) is defined as the difference between the total heat of sorption (Q_{st}) and the heat of vaporization of water. It can be determined from the following equation, which is derived from the Clausius-Clapeyron equation (Rizvi, 1995):

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right|_X = \frac{Q_{st} - \lambda}{R} = \frac{q_{st}}{R} \quad (3.8)$$

where: a_w is water activity; T is the absolute temperature; R the universal gas constant and λ is the pure water heat of vaporization.

The net isosteric heat of sorption is a differential molar quantity derived from the isotherm temperature dependence and its application requires measurement of sorption isotherms at two or more temperatures (Mclaughlin and Magee, 1998). An empirical exponential relationship between the isosteric heat of sorption and moisture content, as proposed by Tsami *et al.* (1990), can be fitted to these quantities, according to Equation (3.9).

$$-q_{st} = q_0 \exp(-X_{eq}/X_0) \quad (3.9)$$

where: q_0 is the isosteric heat of sorption of the first water molecular layer, X_{eq} is the equilibrium moisture content, and X_0 is the initial moisture content of a food material.

3.3. RESULTS AND DISCUSSION

3.3.1. Sorption isotherms

Equilibrium moisture contents versus water activity for persimmon powders with and without additives at different temperatures are shown in Table 3.1. The moisture content at each water activity represents the mean value of three replications. The standard deviations between triplicates were within a maximum limit of 4 % from the average X_{eq} value, except for values corresponding to the lowest a_w , where the standard deviations attained up to 9 % from the average X_{eq} value.

Figure 3.1 shows sorption isotherms for pure persimmon powder at different temperatures and it is possible to observe that there was no marked difference between the curves. Generally, the equilibrium moisture content tends to decrease with increasing temperature at constant water activity. The extent of this decrease depends on the nature or constitution of the food (Rizvi, 1995). In the case of persimmon pulp powder, this behavior was not so pronounced, maybe due to physical and/or chemical damages occurred during the drying process of pulp powders, since the shape and position of the isotherms are influenced by the sample composition, physical structure (crystalline or amorphous), applied pretreatments or processing. Hubinger *et al.* (1992) compared isotherms of vacuum dried pineapple pieces determined at 25 and 50 °C and also detected only a small dependence of sorption data on temperature. Gabas *et al.* (2000) reported that the temperature dependence was different for isotherms of plums skin and pulp. Their data showed that isotherms for plum pulp were slightly dependent of temperature, while those obtained for plum skin were clearly independent of this variable.

Table 3.1 Experimental equilibrium moisture contents (dry basis) for persimmon pulp powders.

Temperature	Water activity (a_w)	Equilibrium moisture content (X_{eq})		
		Pure persimmon pulp (PP)	Persimmon pulp with maltodextrin (PP+MD)	Persimmon pulp with gum Arabic (PP+GA)
20 °C	0.070	0.110	0.027	0.040
	0.113	0.135	0.036	0.051
	0.246	0.182	0.065	0.081
	0.331	0.208	0.071	0.094
	0.446	0.256	0.091	0.119
	0.547	0.312	0.109	0.143
	0.655	0.398	0.163	0.197
	0.754	0.548	0.201	0.269
	0.853	0.839	0.297	0.413
	0.907	1.045	0.454	0.603
30 °C	0.069	0.094	0.024	0.036
	0.112	0.115	0.034	0.045
	0.223	0.177	0.056	0.067
	0.324	0.196	0.071	0.082
	0.439	0.242	0.092	0.114
	0.526	0.277	0.108	0.136
	0.635	0.407	0.148	0.183
	0.756	0.530	0.215	0.267
	0.835	0.709	0.291	0.380
	0.900	1.136	0.430	0.585
40 °C	0.066	0.086	0.020	0.028
	0.111	0.112	0.030	0.039
	0.206	0.159	0.047	0.065
	0.319	0.198	0.065	0.082
	0.432	0.247	0.086	0.106
	0.506	0.279	0.102	0.122
	0.615	0.370	0.134	0.177
	0.753	0.552	0.211	0.258
	0.820	0.707	0.283	0.341
	0.893	1.061	0.395	0.581
50 °C	0.059	0.073	0.015	0.022
	0.110	0.100	0.024	0.037
	0.189	0.135	0.042	0.054
	0.314	0.178	0.059	0.078
	0.432	0.240	0.080	0.104
	0.489	0.267	0.090	0.119
	0.599	0.348	0.133	0.157
	0.746	0.529	0.197	0.259
	0.809	0.678	0.250	0.346
	0.884	1.009	0.406	0.505

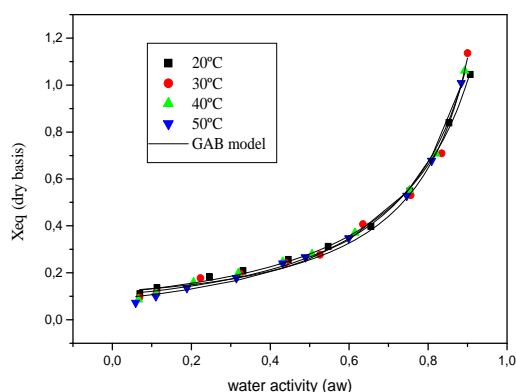


FIGURE 3.1 - Sorption isotherms of pure persimmon pulp (pp) powder at different temperatures

Products with high sugar content, such as fruits, have been reported to show an intersection of the isotherms corresponding to different temperatures and the inversion of the temperature effect above water activity around 0.7 (Kohayakawa *et al.*, 2005; Tsami *et al.*, 1990; Pérez-Alonso *et al.*, 2006; Sobral *et al.* 1999). This behavior has been explained by an increase in sugars solubility in water caused by the increasing temperature. For the persimmon pulp powder, a marked intersection of the isotherms and the inverse temperature effect was not observed, although a tendency for this ‘crossing-over’ to occur at higher water activities can be detected.

The isotherms obtained for persimmon pulp powders containing maltodextrin or gum Arabic resulted in the same type of curves than those for pure pulp samples. Nevertheless, considerable differences were found between isotherms of persimmon powder with additives (PP+MD and PP+GA) and those of pure pulp (PP). This behavior is clearly observed in Figure 3.2 that illustrates the effect of additives at 20 °C. The equilibrium moisture contents of samples containing additives were significantly lower, at a given water activity, than that of pure persimmon pulp. Similar behavior was observed by Silva *et al.* (2006), working with camu-camu pulp and maltodextrin.

The results of nonlinear regression analysis in order to fit mathematical models to the experimental data are shown in Tables 3.2, 3.3 and 3.4, respectively for pure persimmon pulp (PP), persimmon pulp with added gum Arabic (PP+GA), and persimmon pulp with added maltodextrin (PP+MD).

Despite all the tested models had presented satisfactory adjustments to experimental data ($R^2 > 0.95$ and $SSR < 0.044$), the GAB equation is recommended to describe persimmon pulp isotherms, since it has been extensively used for foodstuffs, mainly for fruits (Lomauro *et al.*, 1985; Gabas *et al.*, 2000; Telis *et al.*, 2000), as well as being simple and supplying parameters with physical meaning. The solid curves included in Figures 3.1 and 3.2 represent the GAB model fitting to experimental data.

Table 3.2 - Estimated parameters for pure persimmon pulp (pp) powder at different temperatures.

Model	Parameter	Temperature			
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Henderson	A	2.348	2.222	2.251	2.262
	B	1.014	0.905	0.954	0.934
	SSR	0.026	0.044	0.026	0.020
	R ²	0.971	0.955	0.970	0.976
Oswin	A	0.113	0.128	0.128	0.129
	B	0.547	0.616	0.599	0.621
	SSR	0.007	0.012	0.004	0.003
	R ²	0.992	0.987	0.995	0.997
Lewicki-2	A	0.304	0.281	0.292	0.281
	B	0.453	0.384	0.401	0.379
	SSR	0.007	0.012	0.004	0.003
	R ²	0.992	0.987	0.995	0.997
Lewicki-3	F	0.321	0.248	0.280	0.267
	G	0.568	0.700	0.652	0.676
	H	0.331	0.183	0.336	0.401
	SSR	0.004	0.004	0.000	0.000
	R ²	0.995	0.996	0.999	0.999
Ferro-Fontan	γ	0.161	0.096	0.137	0.150
	α	1.054	0.975	1.014	1.026
	r	1.245	1.506	1.294	1.198
	SSR	0.002	0.003	0.000	0.000
	R ²	0.997	0.997	0.999	0.999
Peleg	K ₁	0.339	0.465	0.418	0.420
	n ₁	0.429	0.679	0.613	0.671
	K ₂	1.251	1.983	1.528	1.519
	n ₂	5.607	9.974	7.351	7.284
	SSR	0.000	0.006	0.001	0.001
	R ²	1.000	0.994	0.999	0.999
GAB	C	19.922	26.291	15.651	11.618
	K	0.932	0.969	0.955	0.959
	X _m	0.166	0.144	0.157	0.156
	SSR	0.002	0.004	0.000	0.000
	R ²	0.997	0.996	0.999	0.999

Table 3.3 - Estimated parameters for persimmon pulp powder with gum arabic (pp+ga) at different temperatures.

Model	Parameter	Temperature			
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Henderson	A	3.780	3.690	3.560	3.907
	B	0.823	0.796	0.760	0.827
	SSR	0.008	0.007	0.008	0.003
	R ²	0.973	0.976	0.969	0.987
Oswin	A	0.135	0.129	0.123	0.126
	B	0.650	0.680	0.719	0.683
	SSR	0.001	0.001	0.002	0.000
	R ²	0.996	0.997	0.993	0.999
Lewicki-2	A	0.998	0.998	0.998	1.000
	B	0.350	0.320	0.281	0.317
	SSR	0.001	0.001	0.002	0.000
	R ²	0.996	0.997	0.993	0.999
Lewicki-3	F	0.123	0.114	0.100	0.121
	G	0.711	0.749	0.820	0.722
	H	0.316	0.376	0.338	0.623
	SSR	0.000	0.000	0.001	0.000
	R ²	1.000	1.000	0.998	0.999
Ferro-Fontan	γ	0.012	0.062	0.050	0.103
	α	0.907	1.011	0.986	1.077
	R	1.928	1.178	1.236	0.950
	SSR	0.002	0.000	0.001	0.000
	R ²	0.982	1.000	0.998	0.999
Peleg	K ₁	0.910	0.946	1.165	0.751
	n ₁	8.628	8.749	10.334	6.737
	K ₂	0.220	0.223	0.240	0.195
	n ₂	0.707	0.786	0.880	0.772
	SSR	0.001	0.000	0.001	0.000
	R ²	0.998	0.999	0.998	1.000
GAB	C	14.220	10.129	10.477	5.148
	K	0.969	0.975	0.990	0.961
	X _m	0.073	0.073	0.068	0.079
	SSR	0.000	0.000	0.000	0.000
	R ²	1.000	1.000	0.999	0.999

Table 3.4 - Estimated parameters for persimmon pulp powder with maltodextrin (pp+md) at different temperatures.

Model	Parameter	Temperature			
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Henderson	A	4.967	5.064	5.238	4.664
	B	0.853	0.878	0.889	0.803
	SSR	0.001	0.000	0.000	0.000
	R ²	0.969	0.981	0.989	0.980
Oswin	A	0.028	0.029	0.028	0.035
	B	0.636	0.631	0.633	0.705
	SSR	0.001	0.000	0.000	0.000
	R ²	0.993	0.999	0.999	0.997
Lewicki-2	A	0.103	0.106	0.104	0.095
	B	0.364	0.369	0.367	0.295
	SSR	0.001	0.000	0.002	0.000
	R ²	0.993	0.999	0.999	0.997
Lewicki-3	F	0.097	0.107	0.114	0.086
	G	0.685	0.655	0.623	0.765
	H	0.373	0.529	0.725	0.585
	SSR	0.001	0.000	0.000	0.000
	R ²	0.996	0.999	0.998	0.998
Ferro-Fontan	γ	0.031	0.056	0.095	0.055
	α	0.994	1.040	1.117	1.023
	R	1.351	1.132	0.925	1.074
	SSR	0.001	0.000	0.000	0.000
	R ²	0.996	0.999	0.999	0.997
Peleg	K ₁	0.210	0.181	0.510	0.770
	n ₁	0.904	0.795	6.345	9.875
	K ₂	0.829	0.609	0.160	0.200
	n ₂	11.952	8.057	0.772	1.013
	SSR	0.001	0.000	0.000	0.000
	R ²	0.995	0.999	0.999	0.998
GAB	C	13.804	8.452	4.922	6.236
	K	0.966	0.954	0.937	0.977
	X _m	0.056	0.062	0.068	0.056
	SSR	0.001	0.000	0.000	0.000
	R ²	0.996	0.997	0.999	0.999

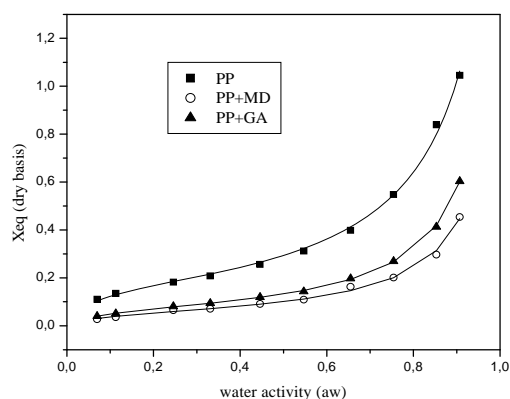


FIGURE 3.2: Influence of encapsulants on the sorption isotherms of persimmon pulp powders at 20 °C.

Except for two sets of experimental data – those corresponding to samples of PP+GA at 50 °C and of PP+MD at 40 °C - the values obtained for the constant C of the GAB model were higher than 5.67, which was the minimum value indicated by Lewicki (1997), based on the mathematical analysis of the GAB equation, to assure a relatively good description of the sigmoidal type of the isotherm and to fulfill the requirements of the BET model. According to this author, if $C = 2$, then the inflection point of the isotherm occurs at $a_w = 0$ and the curve has no longer a sigmoid shape, typical of type II isotherms. At values of C in the range $2 < C < 9$ the point of inflection is hardly visible and the estimated monolayer moisture content (X_m) value departs from the real monolayer value, with this departure being larger as lower is the C -value.

It is assumed that strong adsorbent-adsorbate interactions, which are exothermic in nature, are favored at lower temperature, causing an increase in parameter C with decreasing temperature (Nicoletti *et al.*, 2001). This behavior is in accordance with Equation (3.7a) that describes the temperature dependence of C . A compatible trend of lower values of C being observed at higher temperatures was found in the present work, although some degree of oscillation around this trend has been detected. Iglesias and Chirife (1982) studied more than

30 different foods and found that in 74 % of them, C did not decrease as temperature increased, probably due to irreversible changes in the analyzed samples associated with increasing temperature, such as enzymatic reactions and protein denaturation.

For samples PP+MD, the parameter C decreased from 13.80 at 20 °C, to 6.24 at 50 °C, whereas for samples PP+GA values changed from 14.22, at 20 °C, to 5.15 at 50 °C. A similar magnitude order was observed by Pérez-Alonso *et al.* (2006) that calculated values between 5.26 and 18.83 for the parameter C when fitting the GAB model to maltodextrin and gum Arabic isotherms. Nevertheless, these authors observed distinct trends with temperature variations: for GA, C increased with increasing temperature, whereas for MD, C decreased with increasing temperature. Righetto and Netto (2005) also observed an irregular variation of C with temperature for samples with maltodextrin. On the other hand, samples with Arabic gum presented a clear decreasing of C with increasing temperature. Silva *et al.* (2006) and Telis and Martínez-Navarrete (2009) observed that maltodextrin reduced the value of C in camu-camu pulp and grapefruit juice, respectively, an effect that was also observed in the present work.

The value of X_m is of particular interest, since it indicates the amount of water that is strongly adsorbed to specific sites at the food surface and is considered as the optimum value to assure food stability. For pure persimmon pulp powder, the results showed X_m values in the range of 14.4 – 16.6 % (dry basis) or 12.6 – 14.2 % (wet basis), with a non-well defined dependence of X_m with temperature variations. These results are in the same range of X_m values found for some other fruits, such as mango (Kohayakawa *et al.*, 2005) and plums (Gabas *et al.*, 2000).

Taking into account the results of GAB model fitting, isotherms for pulp with additives presented lower values of monolayer moisture content than pure pulp. Samples containing maltodextrin (PP+MD) resulted in X_m between 5.6 and 6.8 % (dry basis) or 5.3

and 6.4 % (wet basis), whereas samples with gum Arabic (PP+GA) showed X_m between 6.8 and 7.9 % (dry basis) or 6.4 and 7.3 % (wet basis). As in the case of the pure pulp powder, the monolayer values for both samples with encapsulants (PP+MD and PP+GA) showed no clear temperature dependence.

Pérez-Alonso *et al.* (2006) obtained X_m values between 6.96 to 7.35 % (dry basis) for pure maltodextrin (DE 10) and between 8.11 to 11.00 % (dry basis) for pure Arabic gum, in the range of 25 to 40 °C, what is in agreement with the present work, since samples PP+MD resulted in lower X_m than samples PP+GA. Silva *et al.* (2006) observed that addition of 30 % of maltodextrin DE 20 in camu-camu pulp reduced X_m from 15.8 to 6.5 % (dry basis), a similar effect to the one observed in the case of persimmon pulp. Righetto and Netto (2005) calculated monolayer values between 4.52 and 5.43 % (dry basis) for spray-dried immature acerola juice with 20 % of maltodextrin DE 25 at 25, 35 and 45 °C. Small differences on X_m were observed when 20 % Arabic gum was used instead of maltodextrin: monolayer values varied between 4.80 and 5.44 (% dry basis), but showed a steady decreasing tendency with increasing temperature that was not observed with maltodextrin. On the other hand, in the study of orange essential oil encapsulated with a mixture of maltodextrin, gum Arabic and Capsul®, Asheri (1999) found lower monolayer values, varying from 1.8 to 3.1 % (dry basis).

The value of K provides a measure of the interactions between the molecules in multilayers with the adsorbent, and tends to fall between the energy value of the molecules in the monolayer and that of liquid water. If K is equal to 1, the multilayers have properties of liquid water (Diosady *et al.*, 1996) and the sorption behavior could be modeled by the BET equation (Sobral *et al.*, 1999). The values of K of pure persimmon pulp powder presented small variations ranging from 0.932 to 0.969.

The parameter K was practically not affected by the presence of additives, ranging in a much limited range, from 0.961 to 0.990 for PP+GA samples, and from 0.937 to 0.977 for

PP+MD samples. Righetto and Netto (2005) did not observed K variations related to the presence of additives, whereas Pérez-Alonso *et al.* (2006) observed slightly lower K values for GA than for MD, which was also the trend observed by Telis and Martínez-Navarrete (2009) for grapefruit juice with these same additives.

The presence of additives in persimmon pulp probably modified the balance of hydrophilic/hydrophobic sites, resulting in a lower amount of sorbed water. Considering the added biopolymers, the water sorption process also involves structural changes of the polymer matrix due to swelling (Diosady *et al.*, 1996). Adhikari *et al.* (2004) found that maltodextrin altered the surface stickiness of low molar mass sugars and organic acids and permitted to these compounds to enter the safe drying (non-sticky) regime sooner, hence acting as an effective drying aid.

Based on several parameters, such as hygroscopicity, degree of caking, dispersability, flowability and stickiness, in order to define the quality of vacuum dried mango powder, Jaya and Das (2004) recommended an optimum feed mix composition of 0.43 to 0.57 kg MD/kg mango solids. According to Righetto and Netto (2005), stability of systems containing MD or GA could be related to temperature and water activity by the glass transition temperature, T_g , since stickiness was observed at temperatures close to T_g and collapse at less than 20 °C above T_g . Silva *et al.* (2006) measured the T_g of camu-camu pulp with and without MD at the same a_w values and attributed the stabilizing effect of maltodextrin to the observed increasing of the glass transition temperature.

3.3.2. Net isosteric heat of sorption

The dependence of the net isosteric heat of sorption on moisture content for persimmon pulp powder with and without additives is shown in Figure 3.3. The curves show the amount of heat required to remove water from persimmon powders starting from a moisture content of 0.3 kg/kg dry solids to moisture down to 0.05 kg/kg dry solids. For very low moisture contents (< 0.1 kg/kg dry solids), the values of q_{st} (kJ/mol) are highly negative, which means that water sorption is a compulsive reaction.

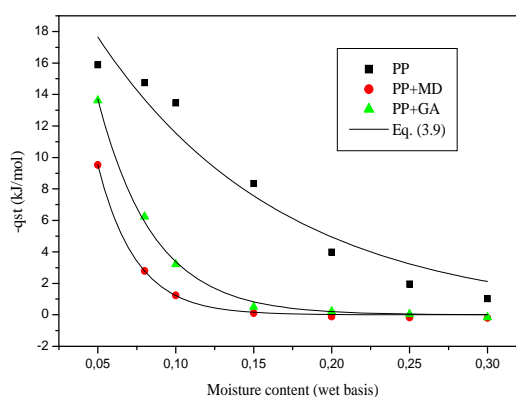


FIGURE 3.3: Influence of encapsulants on the net isosteric heat of sorption of water for persimmon pulp powders at 20°C.

According to Tsami (1991), the more negative the value of q_{st} , the higher the degree of binding of water on the food surface. In almost the whole range of moisture contents, the values of q_{st} for PP samples were lower (more negative) than those calculated for PP+GA and PP+MD samples, indicating that the degree of water binding by pure persimmon pulp powder is higher than in the presence of the encapsulating agents. As the moisture content decreases, however, samples containing additives show a fast decrease in q_{st} , in such a way that the curves reach a practically common high negative value at moisture content of 0.05 kg/kg dry solids. For moisture contents higher than 0.2 kg/kg dry solids, q_{st} presented positive values for persimmon pulp with encapsulating materials, mainly for PP+MD. It is important to point out

that, at moisture contents lower than 0.2 kg/kg dry solids, the great increase (in absolute value) observed in q_{st} should be considered to calculate the energy requirements to the drying process. According to Figure 3.3, these energy requirements would be smaller for pulp with encapsulating agents than for the pure pulp. It is supposed that at moisture contents higher than 0.3 kg/kg dry solids the differences in q_{st} between the three studied materials would tend to disappear. The behavior presented in Figure 3.3 can be explained in terms of the plasticization effect of water molecules (Telis and Sobral, 2001; Sobral *et al.*, 1999). In fact, Sobral *et al.* (2001) reported that an increase in the moisture content from zero to about 32 % (dry basis) caused a steep reduction on T_g of freeze-dried persimmon pulp from 133 °C to -31 °C. The addition of high molar mass biopolymers such as MD or GA would minimize this highly plasticizing effect.

Equation (3.9) could be fitted to experimental values of q_{st} and the constants q_0 and X_0 , as well as the values of the determination coefficient (R^2), are shown in Table 3.5. In general, the values of the determination coefficient (R^2) were satisfactory. The calculated values of q_0 were higher for PP+GA and PP+MD than for PP, probably due to the strong first water molecule-food components interactions in these materials. These results were approximately two times larger in comparison with those obtained for fruits such as mango (Kohayakawa *et al.*, 2005), plums (Gabas *et al.*, 2000) and vegetables (Kiranoudis *et al.*, 1993), and were also higher than values observed by pineapple pulp powder pure and with GA or MD (Gabas *et al.*, 2007).

Table 3.5 - Parameters of equation (9) for pure persimmon pulp (pp) and persimmon pulp with gum arabic (pp+ga) or maltodextrin (pp+md).

Sample	q_0 (kJ/mol)	X_0 (% dry basis)	R^2
PP	26.94	11.8	0.95
PP+GA	55.58	3.6	0.99
PP+MD	74.02	2.4	0.99

3.4. CONCLUSIONS

The GAB isotherm model was found to be adequate for describing experimental data obtained for persimmon pulp powders with and without additives. At the same water activity, samples of persimmon pulp with added gum Arabic or maltodextrin showed lower equilibrium moisture contents and were less affected by temperature variations than samples of pure persimmon pulp. The net isosteric heats of sorption of pulp powders with encapsulants were higher (less negative) than those for pure persimmon pulp powder, suggesting that there are more active polar sites in the product without addition of gum Arabic or maltodextrin. An empirical exponential relationship could describe the heat of sorption dependence on the material moisture content.

Nomenclature

A, B	Constants in Eqs. (3.1). (3.2) and (3.3)
a_w	Water activity
C, K	Constants in Eq. (3.7)
F, G, H	Constants in Eq. (3.4)
K_1, K_2	Constants in Eq. (3.6)
n_1, n_2	Constants in Eq. (3.6)
q_{st}	Net isosteric heat of sorption (kJ/mol)
R	Universal gas constant (8.314 J/mol K)
R^2	Determination coefficient
T	Absolute temperature (K)
X	Moisture content (kg/kg dry solids)

Subscripts

0	Initial
ds	Dry solids
eq	Equilibrium
m	First layer
w	Water

REFERENCES

- ADHIKARI, B., HOWES, T., BHANDARI, B.R. and TROUNG, V. 2004. Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying experiments and modeling. *J. Food Eng.* 62, 53-68.
- AOAC. 1990. *Official Methods of Analysis*, 15 ed., Association of Official Agricultural Chemists, Washington, DC.
- ASHERI, D.P.R. 1999. Estudo das características de adsorção de água e da estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. *Ciência e Tecnol. de Alimentos*. 19, 1-17.
- BEMILLER, J.N. and WHISTLER, R.L. 1996. Carbohydrates. In *Food Chemistry*, (O.R. Fennema, ed.) pp. 157-223, Marcel Dekker, New York.
- BHANDARI, B.R., DATTA, N. and HOWES, T. 1997. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technol.* 15, 671-679.
- BHANDARI, B.R., SNOUSSI, A., DUMOULIN, E.D. and LEBERT, A. 1993. Spray drying of concentrated fruit juices. *Drying Technol.* 11, 1081-1092.
- DIOSADY, L.L., RIZVI, S.S.H., CAI, W. and JAGDEO, D.J. 1996. Moisture sorption isotherms of canola meals and applications to packaging. *J. Food Sci.* 61, 204-208.
- FAO 2009. FAOSTAT. Available at <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx#ancor> accessed on 16 October 2009.
- FERRO-FONTAN, C., CHIRIFE, J., SANCHO, E., and IGLESIAS, H.A. 1982. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *J. Food Sci.* 47, 1590-1594.
- GABAS, A.L., MENEGALLI, F.C. and TELIS-ROMERO, J. 2000. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *J. Food Sci.* 65, 680-684.
- GABAS, A.L., TELIS, V.R.N., SOBRAL, P.J.A., TELIS-ROMERO, J. 2007. Effect of

- maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *J. Food Eng.*, 82, 246-252.
- HENDERSON, S.M. 1952. A basic concept of equilibrium moisture. *Agric. Eng.* 33, 29-32.
- HUBINGER, M., MENEGALLI, F.C., AGUERRE, R.J. and SUAREZ, C. 1992. Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple. *J. Food Sci.* 57, 1405-1407.
- IGLESIAS, H.A. and CHIRIFE, J. 1982. *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press, New York.
- JAYA, S. and DAS, H. 2004. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. *J. Food Eng.* 63, 125-134.
- JOWITT, R., ESCHER, F., HALLSTOM, B., MEFFERT, H.F.T., SPIESS, W.E.L. and VOS, G. 1983. *Physical Properties of Foods*. Applied Science Publishers. London.
- KIRANOUDIS, C.T., MAROULIS, Z.B., TSAMI, E. and MARINOS-KOURIS, D. 1993. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *J. Food Eng.* 20, 55-74.
- KOHAYAKAWA, M.N., BERNARDI, M., PEDRO, M.A.M., SILVEIRA JR. V. and TELIS-ROMERO, J. 2005. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. *Ciência e Tecnol. de Alimentos*. 25, 293-303.
- LEWICKI, P. 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.* 32, 553-557.
- LEWICKI, P.P. 1998. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. *J. Food Process Eng.* 21, 127-144.
- LEWICKI, P.P., WOLF, W. 1995. Rheological properties of raisins. Part II. Effect of water activity, *J. Food Eng.* 26, 29-43.
- LOMAURO, C.J., BAKSHI, A.S. and LABUZA, T.P. 1985. Evaluation of food moisture isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products, *Lebensm. Wiss. Technol.*

18, 111-117.

MCLAUGHLIN, C.P. and MAGEE, T.R.A. 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Eng.* 35, 267-280.

NICOLETI, J.F., TELIS-ROMERO, J., TELIS, V.R.N. 2001. Air-drying of fresh and osmotically pre-treated pineapple slices: fixed air temperature versus fixed slice temperature drying kinetics. *Drying Technol.* 19, 2175-2191.

OSWIN, C.R. 1946. The kinetics of package life III. The isotherm. *J. Chem. Ind.* 65, 419-421.

PELEG, M. 1993. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Proces Eng.* 16, 21-37.

PÉREZ-ALONSO, C., BERISTAIN, C.I., LOBATO-CALLEROS, C., RODRÍGUEZ-HUEZO, M.E. and VERNON-CARTER, E J. 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *J. Food Eng.* 77, 753-760.

RIGHETTO, A.M. and NETTO, F.M. 2005. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. *Int. J. Food Prop.* 8, 337-346.

RIZVI, S.S.H. 1995. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: *Engineering Properties of Foods* (M.A. Rao and S.S.H. Rizvi, eds) 2nd ed., pp. 223-310, Marcel Dekker, New York.

ROOS, Y. and KAREL, M. 1991. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technol.* 45, 66-71.

ROSEMBERG, M., KOPELMAN, I.J. and TALMON, Y. 1990. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J. Agric. Food Chem.* 38, 1288-1294.

SILVA, M.A., SOBRAL, P.J.A. and KIECKBUSCH, T.G. 2006. State diagrams of freeze-

- dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. *J. Food Eng.* 77, 426-432.
- SOBRAL, P.J.A., LEBERT, A. and BIMBENET, J.J. 1999. Isothermes de désorption de la pomme de terre entre 40 et 70°C. *Sci. des Alim.* 19, 711-720.
- SOBRAL, P.J.A., TELIS, V.R.N., HABITANTE, A.M.Q.B. and SERENO, A., 2001. Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermochim. Acta* 376, 83-8.
- TELIS, V.R.N., GABAS, A.L., MENEGALLI, F.C. and TELIS-ROMERO, J. 2000. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochim. Acta* 343, 49-56.
- TELIS, V.R.N. and MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. 2009. Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition, and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophys.* 4, 83-93.
- TELIS, V.R.N. and SOBRAL, P.J.A. 2001. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. *Lebensm. Wiss. Technol.* 34, 199-205.
- TONON, R.V., BARONI, A.F., BRABET, C., GIBERT, O., PALLET, D., HUBINGER, M.D. 2009. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *J. Food Eng.* 94, 215-221.
- TSAMI, E. 1991. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *J. Food Eng.* 14, 327-335.
- TSAMI, E., MAROULIS Z.B., MARINOS-KOURIS, D. and SARAVACOS G.D. 1990. Heat of sorption of water in dried fruits. *Int. J. Food Sci. Technol.* 25, 350-359.
- VAN DEN BERG, C. 1985. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods: theory and relevance. In *Properties of Water in Foods*. (D. Simatos and J.L. Multon, eds.) pp. 119-135, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.

CAPÍTULO 4

EFFECT OF DRYING METHOD ON THE SORPTION ISOTHERMS AND ISOSTERIC HEAT OF PERSIMMON PULP POWDER

Italian Journal of Food Science (no prelo).

**EFFECT OF DRYING METHOD ON THE SORPTION ISOTHERMS AND
ISOSTERIC HEAT OF PERSIMMON PULP POWDER**

**EFFETTO DI METODI DI ESSICCAZIONE SULLE ISOTERME E DEL CALORE
ISOSTERICO DI SORPTION DELLA POLPA DI CACO IN POLVERE**

BENEDETTI-DAMY, P. C.*; PEDRO, M. A. M.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.

UNESP – Universidade Estadual Paulista, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Rua Cristóvão Colombo, 2265, São José do Rio Preto, São Paulo, 15054-000, Brazil. Tel:+551732212255 / FAX:+551732212299

ABSTRACT

Moisture equilibrium data of persimmon pulp powders with 50 % of maltodextrin (dry basis) obtained by different drying methods were determined at 20, 30, 40 and 50 °C. The spray dryer provided a dry product with higher adsorption capacity than the other methods. The vacuum and freeze dried products presented the same adsorption capacity. The highest isosteric heat of sorption was observed for powders produced by spray drying. The isokinetic temperature (T_B) calculated for persimmon pulp powder obtained by vacuum drying, spray and freeze drying were 541.4 K, 616.3 K, 513.2 K, respectively. The sorption process showed to be spontaneous and enthalpy controlled.

Keywords: Water sorption, Water activity, Thermodynamic properties, Freeze drying, Spray drying, Vacuum drying.

4.1. INTRODUCTION

The world's persimmon production in the year of 2008 was of 3,627,575 tons, which represented an increase of about 7 % relative to the 2007 world's production. China was the first producing country with around 70 % of the annual crop (2,533,899 tons), followed by Korea (430,521 tons), Japan (244,800 tons), and Brazil in fourth place, producing around 169,000 tons from an area of 8,650 ha (FAOSTAT, 2010).

A number of persimmon varieties present a marked astringency due to their highly soluble tannin contents, but this undesirable attribute can be removed by several methods, such as exposing the fruit to anaerobic conditions or to products of anaerobic respiration, or even by immersion in water at moderate temperatures (40 to 60 °C). The relatively high temperatures commonly applied during convective drying also lead to tannin degradation, whereas sugars present in the fruit exude to the surface where they crystallize. The result is a sweet, tasteful, and non-astringent dried product, which is already traditionally consumed in oriental countries (NICOLETI *et al.*, 2007)

Persimmon is rich in some nutrients such as ascorbic acid (15 mg/100 g of edible portion) and vitamin A (2710 IU/100 g of edible portion) (TOUS and FERGUSON, 1996). It is also rich in phenolic compounds other than tannins, and antioxidant effects were associated to these components (GORINSTEIN *et al.*, 2000).

The development of adequate drying techniques has received special attention in search of preserving sensorial and nutritional quality of dried fruits. In addition to aggregating commercial value to fruits, drying reduces wastes and post-harvest losses, and might allow their commercialization for extended periods of time, with minor dependence on seasonal conditions (MARQUES *et al.*, 2007). Powders obtained from fruit pulps represent an interesting market, as they constitute good alternatives to convenient and healthy food products or ingredients to formulated foods. Their physical form provides a stable, natural

ingredient, which may be easily dosed and used to impart color and taste to food products (BHANDARI *et al.*, 1993).

Several types of dryers may be used in food drying and they are selected in agreement with a number of factors, including process characteristics and desired form of the final product. Particularly for paste drying, the diversity of physical characteristics of the materials makes it difficult to recommend a specific dryer pattern (FREIRE, 1992). In accordance with TSAMI *et al.* (1999), the final product characteristics such as water sorption ability, porosity, and color depend on the used drying method. Several changes can occur during drying, including changes in solubility, rehydration, and shrinkage, alteration in shape, size, porosity and density reduction, which can influence the adsorption capacity of the dried products. Spray dryers are used in drying of solutions, suspensions, emulsions, pulps and pastes. Fruit powders produced by spray drying usually present small (10–100 μm), amorphous particles susceptible to glass transition related changes. These changes include stickiness, caking, and collapse that lead to poor handling and reconstitution properties (FUCHS *et al.*, 2006; CANO-CHAUCA *et al.*, 2005). Vacuum drying has been successfully applied to many fruits and vegetables. Vacuum-dried products are characterized by their better quality retention in relation to hot air drying at atmospheric pressure (JAYA and DAS, 2005; WANG *et al.*, 2007). Freeze-drying results in high-quality dehydrated products due to the absence of liquid water and low temperatures required in the process. The solid state of water during freeze-drying protects the primary structure and minimizes changes in product shape, with minimal reduction of volume, providing a dry product with porous structure (RATTI, 2001). Fruit juices and pulps produced by freeze-drying present high contents of amorphous sugars that favor high water adsorption (CARLOS *et al.*, 2005).

Water sorption isotherms are useful thermodynamic tools for predicting the interaction between food components and water. Sorption isotherms can also be used to investigate

structural features of a food product, such as specific surface area, pore volume, pore size distribution and crystallinity. Such data can be used for selecting appropriate storage conditions and packaging systems that optimize aroma retention, color, texture, nutrients and biological stability, and optimizes the drying or rehydration conditions of a product (RIZVI, 1995). Sorption isotherms of some fruits and vegetables dried by different methods have been studied, including freeze drying and vacuum shelf drying (DEBNATH *et al.*, 2002; GABAS *et al.*, 2007; MARTINELLI *et al.*, 2007), spouted bed drying (COSTA *et al.*, 2003), and foam-mat drying (ALEXANDRE *et al.*, 2007).

The net isosteric heat of sorption (q_{st}) is a thermodynamic function that can be calculated from water sorption isotherms obtained at three or more temperature levels and is related to the necessary energy for removing water from a solid matrix - i.e. is related to the water–solid binding strength. Knowledge of the net isosteric heat of sorption has a practical use in complete drying calculations and modeling of energy requirements, in addition to providing important information about the state of water in food products (McLAUGHLIN and MAGEE, 1998; AL-MUHTASEB *et al.*, 2004; KAYA and KAHYAOGU, 2005).

The enthalpy-entropy compensation or isokinetic theory investigates physical and chemical phenomena involved in water sorption (AGUERRE *et al.*, 1986; MADAMBA *et al.*, 1996). Changes in enthalpy (ΔH) may provide a measure of the energy changes occurring during sorption processes. Entropy changes (ΔS) may also be associated with the binding or repulsive forces in the system. Gibbs free energy (ΔG) may be indicative of the affinity of sorbents for water and provides a criterion as to whether water sorption occurs as a spontaneous ($-\Delta G$) or non-spontaneous process ($+\Delta G$).

Considering that sorption isotherms are generally affected by drying methods, the objective of this work was to determine and compare sorption isotherms and thermodynamic properties of persimmon pulp powder produced by freeze drying, vacuum drying and spray

drying in order to obtain information about the effect of drying method on the sorption properties of the powdered fruit pulp.

4.1.1. Mathematical development

The Guggenheim, Anderson and de Boer (GAB) isotherm equation has been widely used to describe the sorption behavior of foods, especially for fruits (LOMAURO *et al.*, 1985; IGLESIAS and CHIRIFE, 1995; MAROULIS *et al.*, 1998; GABAS *et al.*, 2000; TELIS *et al.*, 2000). Having only three parameters, the GAB equation has been found to represent adequately the experimental data in the range of water activity (a_w) of most practical interest in foods, i.e. $0.10 \leq a_w \leq 0.90$, and is a relatively simple model with parameters that have a physical meaning. It is mathematically expressed as (RIZVI, 1995):

$$X_{eq} = \frac{(C-1)Ka_w X_m}{1+(C-1)Ka_w} + \frac{Ka_w X_m}{1-Ka_w} \quad (4.1)$$

where X_{eq} is the equilibrium water content (dry basis) at water activity a_w , X_m is the water content (dry basis) corresponding to an adsorbed monolayer (BET), and C and K are the GAB model constants related to the temperature effect.

The net isosteric heat of sorption (q_{st}) is defined as the difference between the isosteric heat of sorption (Q_{st}) and the heat of vaporization of pure water (λ_w). It can be determined from the following equation, which is derived from the Clausius-Clapeyron equation (RIZVI, 1995):

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial(1/T)} \right|_X = -\frac{Q_{st} - \lambda_w}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (4.2)$$

where q_{st} is the net isosteric heat of sorption (J/mol), Q_{st} is the isosteric heat of sorption (J/mol), λ_w is the heat of vaporization of pure water (J/mol), R is the universal gas constant (8.314 J/mol K) and T is the absolute temperature (K).

The change in molar entropy can be calculated by (RIZVI, 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4.3)$$

where ΔS is the change in specific entropy (J/mol K), ΔH is the change in enthalpy (J/mol), and ΔG is the free energy (J/mol) calculated as

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (4.4)$$

Substituting equation (4) in (3) and rearranging results in:

$$\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4.5)$$

The changes in enthalpy and entropy can be calculated from equation (4.5) by plotting $\ln(a_w)$ versus $(1/T)$ for given water content, with the slope of the regression line $(-\Delta H/R)$ providing a measure of the sorption enthalpy, whereas the intercept $(\Delta S/R)$ gives the sorption entropy. This procedure is repeated for several values of moisture content, in order to detect the dependence of these quantities on water content (TSAMI, 1991).

A plot of ΔH versus ΔS from the values of equation (4.5) for the persimmon pulp powder can be built for each set of sorption data. These values can be correlated according to the following equation:

$$\Delta H = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (4.6)$$

where T_B is the so called isokinetic temperature that corresponds to the temperature at which all reactions involved in the sorption process proceed at the same rate. Since there is a high degree of linear correlation between enthalpy and entropy, the compensation theory was assumed to be valid for sorption (MADAMBA *et al.*, 1996). KRUG *et al.* (1976) recommended a statistical analysis test for the compensation theory, which involves comparing the isokinetic temperature with the harmonic mean temperature T_{hm} as defined by:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n 1/T} \quad (4.7)$$

where n is the number of available isotherms. If $T_B > T_{hm}$ the process is enthalpy controlled, while if the opposite condition is observed, the process is controlled by entropy (GOULA *et al.*, 2008).

4.2. MATERIALS AND METHODS

4.2.1. Raw material

Samples of persimmon (*Diospyros kaki*) with moisture content of (84.4 ± 1.3) % (wet basis) were obtained at the local market (São José do Rio Preto, SP, Brazil) and stored at 7 °C prior to their use. A batch of persimmon pulp was prepared in a pilot plant finisher and sieved through a 1.6 mm-mesh.

An aqueous solution with 50 % solids (mass basis) was prepared by dispersing commercial maltodextrin MOR-REX® 1910 (Corn Products Brazil) in distilled water at 40 °C, using a mechanical stirrer. This solution was added to persimmon pulp and the mass ratio between maltodextrin solution and pulp was adjusted in order to give a final ratio of 1.0 kg maltodextrin/1.0 kg soluble solids (50 % maltodextrin in a dry solids basis).

4.2.2. Drying methods

Spray dryer

The spray dryer (model SD 5.0, Labmaq do Brasil Ltda.) operates concurrently and has a spray nozzle with an orifice of 2 mm in diameter. The inlet air temperature was about 140 °C and the outlet air temperature was about 102 °C. The liquid feed to the dryer was between (1.27 ± 0.16) L/h. The drying air flow was about 12 m³/h (MARTINELLI, 2008). The experiments were performed at constant process conditions. The dry powder separated from inert particles by attrition was carried out of the drying chamber along with the

exhausted air, and collected in a cyclone. The material obtained was placed into plastic bags, which were stored in a desiccator containing silica gel until posterior utilization.

Freeze dryer

The persimmon pulp was put into three stainless steel trays and frozen before drying in a freezer (LIOTOP, FV500) at -40 °C. Freeze-drying was performed in a freeze-dryer model L101 (LIOBRAS, Brazil) with vacuum chamber total pressure and temperature equal to 500 μ Hg and - 45 °C, respectively, during 48 hours.

The freeze-dryer is constituted of a cylindrical transparent acrylic drying chamber of 35 cm in diameter covered with a stainless steel top with eight silicone faucets to fit glass bottles with round bottom (vacuum relief system). In order to connect bottles to faucets there is a silica adapter and a stainless steel pipe that makes the link between faucets and bottles. Inside drying chamber there is a shelf that supports four stainless steel trays. Samples can be placed into trays or into bottles. Vacuum is produced through a vacuum pump connected to drying chamber through a hose. At the end of the process, the dried product was removed and ground in a hammer mill.

Vacuum chamber dryer

Samples of pulp were dried on a stainless steel tray inserted in a vacuum chamber (MARCONI, MA 030) at 60 °C during 48 h (GABAS *et al.*, 2007). The dried product was ground in a hammer mil.

4.2.3. Sorption isotherms

Equilibrium moisture contents of pulp powder at several water activities were determined by the static gravimetric method (JOWITT *et al.*, 1983) at 20, 30, 40 and 50 °C.

Ten saturated salt solutions [NaOH, LiCl, K₂C₂O₄, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, NaCl, KCl and BaCl₂] were prepared corresponding to a range of water activities from 0.06 to 0.90. Each solution was transferred into separated jars in a sufficient quantity to occupy a space of about 1.5 cm depth at the jar bottom. Triplicate samples of around 1 g of persimmon powder were weighed into small plastic receptacles and placed on tripods in the jars, which were then tightly closed and placed in a temperature-controlled chamber. The required equilibration time was 4 to 5 weeks, based on the change in sample weight expressed on a dry basis, which did not exceed 0.1 % (0.001 g/g dry solids). The equilibrium moisture content was determined by the gravimetric method, in a vacuum oven at 60 °C for 48 h (AOAC, 1990).

4.3. RESULTS

4.3.1. Sorption Isotherms

The experimental moisture sorption data determined at 20, 30, 40 and 50 °C for persimmon pulp powder with 50 % of maltodextrin (dry basis) obtained using different dryers are shown in Table 4.1. The moisture content for each level of water activity represents the mean value of three replicates. The standard deviations between triplicates were within a maximum limit of 4 % from the average X_{eq} value, except for values corresponding to the lowest a_w , where the standard deviations attained up to 9 % from the average X_{eq} value.

The obtained isotherms are of type III, according to Brunauer's classification, for most of the examined temperatures and all drying methods. The sorption isotherms demonstrate an increase in equilibrium water content with increasing water activity (Figure 4.1).

Table 4.1 - Experimental equilibrium water contents for persimmon pulp powders with 50 % (dry basis) of maltodextrin 10 DE.

Temperature (°C)	a_w	Vacuum dryer	Spray dryer	Freeze dryer
		X_{eq} (% dry basis)	X_{eq} (% dry basis)	X_{eq} (% dry basis)
20	0.070	0.048	0.076	0.049
	0.113	0.056	0.094	0.053
	0.246	0.081	0.123	0.081
	0.331	0.089	0.138	0.088
	0.446	0.108	0.167	0.109
	0.547	0.125	0.202	0.124
	0.655	0.167	0.252	0.172
	0.754	0.221	0.347	0.219
	0.853	0.311	0.518	0.300
	0.907	0.378	0.544	0.400
30	0.069	0.041	0.067	0.041
	0.112	0.048	0.080	0.048
	0.223	0.083	0.132	0.081
	0.324	0.082	0.137	0.080
	0.439	0.101	0.168	0.102
	0.526	0.110	0.184	0.111
	0.635	0.183	0.290	0.183
	0.756	0.211	0.348	0.211
	0.835	0.264	0.438	0.266
	0.9	0.398	0.703	0.395
40	0.066	0.036	0.060	0.037
	0.111	0.047	0.074	0.046
	0.206	0.067	0.107	0.066
	0.319	0.081	0.127	0.078
	0.432	0.100	0.164	0.100
	0.506	0.111	0.178	0.111
	0.615	0.147	0.242	0.148
	0.753	0.215	0.345	0.214
	0.82	0.266	0.422	0.265
	0.893	0.361	0.603	0.359
50	0.059	0.033	0.053	0.034
	0.110	0.041	0.067	0.040
	0.189	0.058	0.095	0.057
	0.314	0.070	0.113	0.066
	0.432	0.101	0.162	0.102
	0.489	0.107	0.173	0.106
	0.599	0.149	0.242	0.150
	0.746	0.206	0.333	0.205
	0.809	0.254	0.412	0.253
	0.884	0.376	0.609	0.373

The typical effect of the temperature on the isotherms is shown for powders produced in the spray dryer in Figure 4.1. This shape of the curves is characteristic of foods with high sugar contents, which sorbs small amounts of water at low water activity and large amounts of water at high water activity. The explanation for the nature of the isotherms may be that at low water activities, physical sorption on strongly active sites occurs, since water can be sorbed only to surface – OH sites of crystalline sugar (GOULA *et al.*, 2008).

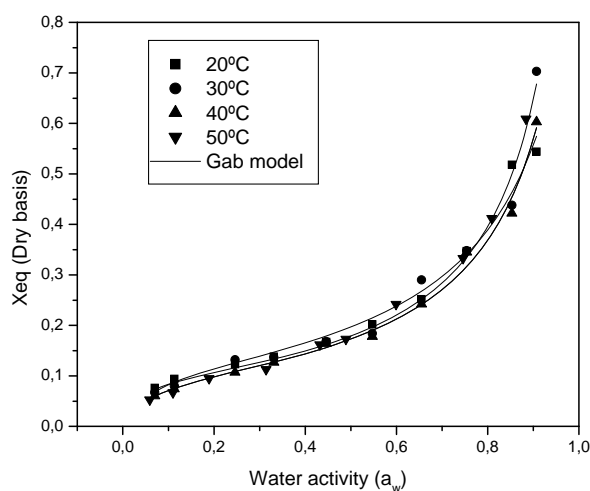


Figure 4.1: Influence of temperature on sorption isotherms of persimmon pulp powder containing 50 % (dry basis) of maltodextrin 10 DE produced by spray dryer.

The effect of the equilibration temperature on the sorption isotherms is of great importance given that foods are exposed to a range of temperatures during storage and processing, and water activity changes with temperature for the same moisture content (GOULA *et al.*, 2008). The equilibrium moisture content tends to decrease with increasing temperature at constant water activity. The extent of the decrease depends on the nature or constitution of the food (RIZVI, 1995). For persimmon pulp powder this behavior was not so pronounced, independently of the dryer used to obtain the powder. This result was in accordance with results for passion fruit pulp obtained by different dryers (PEDRO, 2009).

GOULA *et al.* (2008) reported that for spray dried tomato pulp the temperature effect was not dependent on water activity and probably this might be due to the fact that tomato powder contains high levels of protein and insoluble solids. GABAS *et al.* (2007) compared isotherms of vacuum dried pineapple pulp powder and MARTINELLI *et al.* (2007) compared isotherms of vacuum dried lemon pulp powder, both determined between 20 and 50 °C, and also detected only a small dependence of sorption data on temperature.

A marked intersection of the isotherms and the inverse temperature effect were observed for persimmon pulp powders above 0.8. Some studies have reported this inversion in the temperature effect at water activities above 0.7 for products with high sugar content, such as fruits (TELIS-ROMERO *et al.*, 2005; TSAMI *et al.*, 1990), which can be explained by an increase in sugar solubility in water caused by increasing temperature.

The results of the fitting procedure of GAB model to experimental data of equilibrium water content versus water activities at different temperatures are presented in Table 4.2, which shows the values of the fitting parameters calculated by non-linear regression. The adequacy of GAB models was evaluated by the determination coefficient (R^2) and the magnitude of the Sum of Square of Residuals (SSR) that are also included in Table 4.2.

The value of the monolayer moisture content (X_m) is of particular interest, since it indicates the amount of water that is strongly adsorbed to specific sites at the food surface and it's considered as the optimum value to assure food stability. Below this water content level, rates of deteriorative reactions, except oxidation of unsaturated fats, are minimal (GOULA *et al.*, 2008). Estimated values of X_m for persimmon pulp powders were found to be lower than values available for other fruits, which vary between 10 and 15 % (dry basis), reported by KIRANOUDIS *et al.* (1993). Values of X_m obtained by vacuum and freeze drying were smaller than for spray dried persimmon. The monolayer values for persimmon pulp powder obtained by different dryers showed no temperature dependence.

Table 4.2: Estimated GAB parameters at different temperatures for persimmon pulp powders obtained by different drying methods.

Parameter	Temperature			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Vacuum Dryer				
<i>C</i>	22.326	23.709	14.710	13.609
<i>K</i>	0.900	0.927	0.913	0.941
<i>X_m</i>	0.070	0.064	0.067	0.063
<i>R</i> ²	0.997	0.985	0.999	0.997
<i>SSR</i>	0.235E-03	0.169E-02	0.678E-04	0.256E-03
Spray Dryer				
<i>C</i>	18.047	30.997	16.387	13.732
<i>K</i>	0.8787	0.949	0.925	0.941
<i>X_m</i>	0.118	0.100	0.105	0.102
<i>R</i> ²	0.982	0.987	0.999	0.997
<i>SSR</i>	0.467 E-02	0.446 E-02	0.259E-03	0.671E-03
Freeze Dryer				
<i>C</i>	26.593	21.835	14.192	13.609
<i>K</i>	0.916	0.924	0.912	0.941
<i>X_m</i>	0.067	0.065	0.067	0.063
<i>R</i> ²	0.998	0.986	0.999	0.997
<i>SSR</i>	0.193E-03	0.151 E-02	0.788E-04	0.256E-03

TELIS *et al.* (2000) obtained monolayer values of 0.109 and 0.113 (dry basis), respectively, for persimmon pulp and skin without previous drying of samples. SOBRAL *et al.* (2001) determined a monolayer value of 0.131 (dry basis) for freeze dried pieces of persimmon. The differences between these values and those obtained in the present work could be attributed to composition differences in raw material, mainly in sugars content.

The parameter *C* showed distinct trends for different drying methods. For vacuum and freeze dried materials, values of *C* decreased as temperature increased. For spray dried products, the parameter *C* showed no clear temperature dependence. In accordance with GOULA *et al.* (2008) the values of *K* were smaller than unity as dictated by the GAB equation. The parameter *K* was practically unaffected by the drying method.

The effect of dryer types on the sorption isotherms is shown in Figure 4.2, for 20 °C, and in Figure 4.3, for 50 °C. For both temperatures the effect of drying method on the behavior of isotherms was the same.

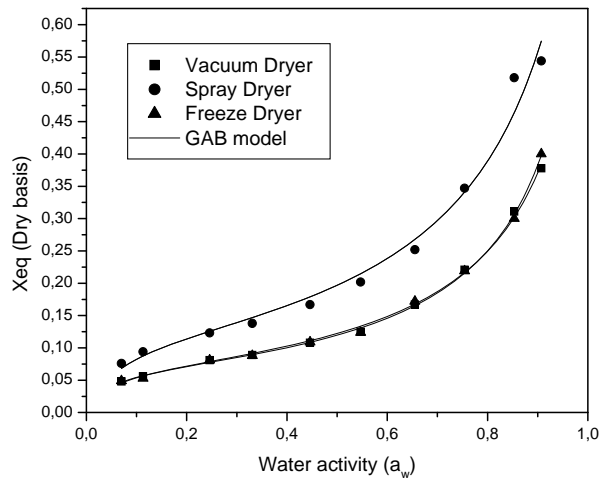


Figure 4.2: Influence of different drying methods on sorption isotherms of persimmon pulp powder determined at 20 °C.

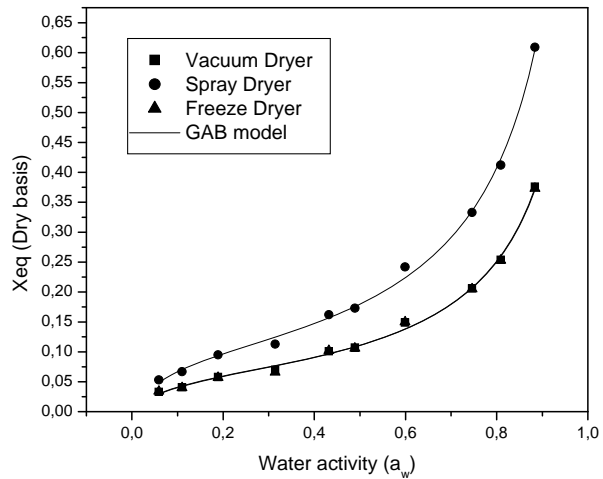


Figure 4.3: Influence of different drying methods on the sorption isotherms of persimmon pulp powder determined at 50 °C.

The spray dryer provides a dry product with higher adsorption capacity than the other methods. Freeze and vacuum dried products showed the same adsorption capacity. These drying methods present some similarities. Both are based on drying in the absence of air, providing products with very porous structure. Nevertheless, the adsorption capacity might not be directly related with porosity, since in order to obtain powders, the products resulting from freeze and vacuum drying processes were ground. This factor could also be responsible for the similar adsorption capacity observed between powders obtained by these two drying methods.

TONON *et al.* (2008) related that the materials produced by spray drying showed spherical particles. The spherical particles provide a larger surface area than irregular shape particles (for the same particle volume). Probably this is the reason for the highest adsorption capacity shown by spray dried materials.

4.3.2. Sorption thermodynamic properties

Isosteric heat of sorption

The dependence of the net isosteric heat of sorption on moisture content for persimmon pulp powder with 50 % of maltodextrin is shown in Figure 4.4. The results illustrate a progressive increase of the sorption heat in relation to the decreasing moisture content. AL-MUHTASEB *et al.* (2004) stated that this behavior may be possibly due to the fact that, at the initial stages of sorption (low moisture content), there are highly active polar sites available on the surface of the food material, which are covered with water molecules to form a monomolecular layer. This results in stronger water-solid interactions. GOULA *et al.* (2008) related that the main water-adsorbing constituents in foods are various polymers (proteins, starch, cellulose, hemicellulose, etc.) and sugars. The different polar groups of the polymers provide energetically different sites for sorption. As the water content increases, the

covering of less active adsorption sites and the formation of multilayers are manifested by the decrease in the heat of sorption (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006).

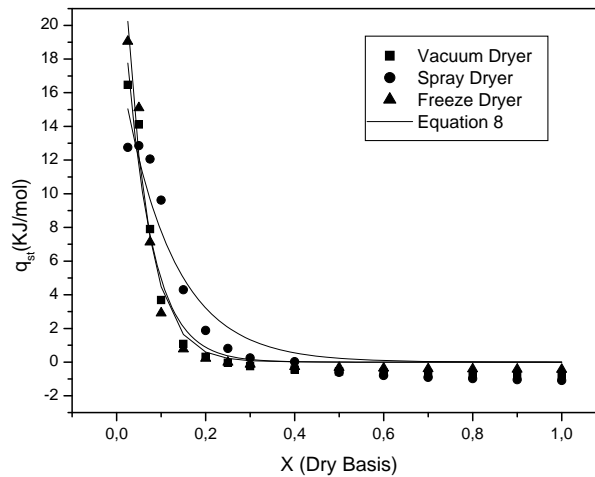


Figure 4.4: Influence of drying methods on the net isosteric heat of sorption of persimmon pulp powders.

In almost the whole range of moisture content the q_{st} values corresponding to powders produced by spray drying were the highest ones. This suggests that the spray-dried product has more surface polar sites than products obtained by the other drying methods. These results are in accordance with results for passion fruit pulp powders obtained using different dryers (PEDRO, 2009). The elevated heats of sorption of water at low moisture contents are an indication of strong water-food components interactions in the fruit.

Values of q_{st} were correlated by Equation (4.8) (TSAMI *et al.*, 1990), resulting in the constants q_0 and X_0 , as well as in the values of the determination coefficient (R^2), which are shown in Table 4.3. The determination coefficient of the adjustment was found to be satisfactory ($R^2 > 0.94$).

$$q_{st} = q_0 \exp\left(\frac{X}{X_0}\right) \quad (4.8)$$

where X is the water content (dry basis).

Table 4.3: Estimated parameters of the empirical Equation (8) for samples dried by different methods.

Drying Method	q_0 (kJ/mol)	X_0 (dry basis)	R^2
Vacuum dryer	27.263	0.058	0.967
Spray dryer	18.755	0.113	0.940
Freeze dryer	33.429	0.049	0.973

Enthalpy-entropy compensation theory

The plots of differential enthalpy (ΔH) and differential entropy (ΔS) of sorption for persimmon pulp powder obtained by different dryers are shown in Figure 4.5. Linear relationships were exhibited by correlation of these variables and the compensation theory was assumed to be valid for water adsorption by persimmon pulp powder.

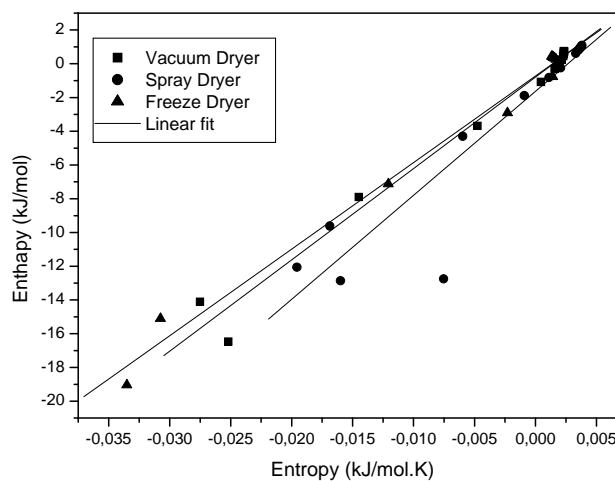


Figure 4.5: Enthalpy-entropy relationship for water sorption in persimmon pulp dried by vacuum, spray and freeze drying.

The parameters T_B and ΔG_B were calculated by linear regression based on equation (4.6). The isokinetic temperatures for water sorption by dehydrated persimmon pulp are shown in Table 4.4. Persimmon pulp powder obtained by vacuum and freeze-drying presented

lower isokinetic temperatures than persimmon pulp produced by spray drying. McMINN *et al.* (2005) reported that isokinetic temperature usually varies with the material composition, and is almost independent on whether the material is undergoing adsorption or desorption. There is not much information about isokinetic temperature for fruit pulp powders in literature. GABAS *et al.* (2000) reported isokinetic temperatures for the desorption process in plum pulp as being 473.1 K, and TELIS *et al.* (2000) obtained approximately the same isokinetic temperature for persimmon pulp during desorption process: 475 K. TELIS-ROMERO *et al.* (2005) determined the isokinetic temperature for the adsorption and desorption of mango as being 463 K and 501 K, respectively.

Table 4.4: Isokinetic temperatures and Gibbs free energy for persimmon pulp dried by vacuum, spray, and freeze drying.

Drying Method	T_B (K)	ΔG_B (kJ/mol)
Vacuum dryer	541.4	-0.796
Spray dryer	616.3	-1.631
Freeze dryer	513.2	-0.725

The harmonic mean temperature (T_{hm}) was calculated from equation (4.7) and resulted in 307.7 K, which is a significantly different value from all T_B values reported in Table 4.4. KRUG *et al.* (1976) pointed out that a linear chemical compensation pattern exists only if $T_B \neq T_{hm}$ and, according to LEFFLER (1995), if $T_B > T_{hm}$ the process is enthalpy driven, whereas if the opposite condition is observed ($T_B < T_{hm}$), the process is considered to be entropy controlled. Comparison of the results presented in Table 4.4 and the resulting value for T_{hm} thus confirms the applicability of the isokinetic theory, as well as indicates that the sorption processes for persimmon pulp powder obtained by vacuum, spray and freeze drying are enthalpy driven.

TELIS *et al.* (2000) suggested that the sorption process for persimmon pulp might be enthalpy controlled. GABAS *et al.* (1999) also reported an enthalpy controlled mechanism in the sorption behavior of grapes and plums. Moreover, McMINN *et al.* (2005) suggested that sorption behavior of starchy materials was likewise enthalpy controlled. Most of the sorption processes can therefore be considered to be enthalpy controlled.

Finally, Table 4.4 shows negative values of ΔG_B for persimmon pulp powder obtained by the three different drying methods: vacuum, spray and freeze drying, indicating that the sorption processes may be taken as spontaneously in the studied materials. McMINN *et al.* (2005) reported a spontaneous sorption process for starchy materials, whereas McMINN *et al.* (2007) suggested that water sorption by oatmeal and oat flakes was non-spontaneous.

4.4. CONCLUSIONS

The results obtained in the present work offer evidence of the effects of different drying methods on the water sorption behavior of persimmon pulp powder. The drying method significantly affected the sorption ability of the dried products and spray drying provided powdered persimmon pulp with higher adsorption capacity than the other studied methods. On the other hand, vacuum and freeze-drying resulted in products with similar water sorption ability.

The sorption isotherms and thermodynamic properties determined for persimmon pulp powder produced by vacuum, freeze and spray drying processes constitute useful information to define packaging and storage requirements for each type of dried pulp powder, and should be taken into account in the choice of the most suitable drying method for the desired product.

REFERENCES

Aguerre R.J., Suarez C. and Viollaz P.E. 1986. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *J. Food Sci.* 51: 1547.

Alexandre H.V., Figueiredo R.M.F. and Queiroz A.J.M. 2007. Moisture adsorption isotherms of powdered pitanga. *Rev. Biol. Cienc. Terra.* 7: 11.

Al-Muhtaseb A.H., McMinn W.A.M. and Magee T.R.A. 2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *J. Food Eng.* 62: 135.

AOAC. 1990. "Official Methods of Analysis". Association of Official Analytical Chemists, 15th Ed. Ch. 37. Washington, DC, USA.

Bhandari B.R., Snoussi A., Dumoulin E.D. and Lebert A. 1993. Spray drying of concentrated fruit juices. *Dry. Technol.* 11: 1081.

Cano-Chauca M., Stringheta P.C., Ramos A.M. and Cal-Vidal J. 2005. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 6: 420.

Carlos L.A., Resende J.D. and Cal-Vidal J. 2005. Higrscopicity reduction of freeze dried powders through crystallization induction in model solutions of fruit sugar constituents. *Braz. J. Food Technol.* 8: 163.

Costa J.M.C., Medeiros M.F.D. and Mata A.L.M. 2003. Adsorption isotherms of beet root (*Beta vulgaris* L.), pumpkin (*Cucurbita moschata*) and carrot (*Daucus carota*) powders obtained by drying process in spouted bed: comparative study. Rev. Cienc. Agron. 34: 5.

Debnath S., Hemavathy J. and Bhat K.K. 2002. Moisture sorption studies on onion powder. Food Chem. 78: 479.

FAOSTAT. 2010. Online database of the Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available at: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx#ancor> accessed on 09 March 2010.

Freire J.T. 1992. Paste drying in spouted bed. In “Special Topics in Drying”. J.T. Freire and D.J.M. Sartori (ED.), p. 42. EDUFSCar., São Carlos, Brazil.

Fuchs C., Turchiuli M., Bohin M., Cuvelier M.E., Ordonnaud C., Peyrat-Maillard M.N. and Dumoulin E. 2006. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. J. Food Eng. 75: 27.

Gabas A.L., Menegalli F.C. and Telis-Romero J. 2000. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. J. Food Sci. 5: 680.

Gabas A.L., Telis V.R.N., Sobral P.J.A. and Telis-Romero J. 2007. Effect of maltodextrin and Arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. J. Food Eng. 82: 246.

Gabas A.L., Telis-Romero J. and Menegalli F.C. 1999. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Dry. Technol.* 17: 961.

Gorinstein S., Kulasek G.W., Bartnikowska E., Leontowicz M., Zemser M., Morawiec M. and Trakhtenberg S. 2000. The effects of diets, supplemented with either whole persimmon or phenol-free persimmon, on rats fed cholesterol. *Food Chem.* 70: 303.

Goula A.M., Karapantsios T.D., Achilias D.S. and Adamopoulos K.G. 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *J. Food Eng.* 85: 73.

Iglesias H.A. and Chirife J. 1995. An alternative to the Guggenheim, Anderson and De Boer model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. *Food Res. Int.* 28: 317.

Jaya S. and Das H. 2005. Accelerated storage, shelf life and color of mango powder. *J. Food Process. Preserv.* 29: 45.

Jowitt R., Escher F., Hallstom B., Meffert H.F.T., Spiess W.E.L. and Vos G. 1983. "Physical Properties of Foods". Applied Science Publishers. London, UK.

Kaya S. and Kahyaoglu T. 2005. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *J. Food Eng.* 71: 200.

Kiranoudis C.T., Maroulis Z.B., Tsami E. and Marinou-Kouris D. 1993. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *J. Food Eng.* 20: 55.

Krug R.R., Hunter W.G. and Grieger R.A.J. 1976. Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *J. Physical Chem.* 21: 2341.

Leffler J.E. 1995. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *J. Organic Chem.* 20: 1202.

Lomauro C.J., Bakshi A.S. and Labuza T.P. 1985. Evaluation of food moisture isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebens. Wiss. u Technol.* 18: 111.

Madamba P.S., Driscoll R.H. and Buckle K.A. 1996. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *J. Food Eng.* 2: 109.

Maroulis Z.B., Tsami E., Marinos-Kouris D. and Saravacos G.D. 1998. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *J. Food Eng.* 7: 63.

Marques L.G., Ferreira M.C. and Freire J.T. 2007. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). *Chem. Eng. Proc.* 46: 451.

Martinelli, L. 2008. Construction and development of a pulse-fluidized bed dryer for drying of pastes and pulps. M. Sc. Thesis. Universidade Estadual Paulista, Brazil.

Martinelli L., Gabas A.L. and Telis-Romero J. 2007. Thermodynamic and quality properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and Arabic gum. *Dry. Technol.* 25: 2035.

McLaughlin C.P. and Magee T.R.A. 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Eng.* 35: 267.

McMinn W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H. and Magee, T.R.A. 2005. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Res. Int.* 38: 505.

McMinn W.A.M., Mckee D.J. and Magee T.R.A. 2007. Moisture sorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *J. Food Eng.* 79: 481.

Nicoleti J.F., Silveira Junior V., Telis-Romero J. and Telis V.R.N. 2007. Influence of drying conditions on ascorbic acid during convective drying of whole persimmon. *Dry. Technol.* 25:1.

Pedro M.A.M. 2009. Influence of encapsulants and drying method on physical-chemical properties and quality attributes of passion fruit (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) powdered pulp. D. Sc. Thesis. Universidade Estadual Paulista. Brazil.

Pérez-Alonso C., Beristain C.I., Lobato-Calleros C., Rodríguez-Huezo M.E. and Vernon-Carter E.J. 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *J. Food Eng.* 77: 753.

Ratti C. 2001. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *J. Food Eng.* 49: 311.

Rizvi S.S.H. 1995. Thermodynamic properties of foods in dehydration. Ch. 4. In “Engineering Properties of Foods”. 2nd Ed. M.A. Rao and S.S.H. Rizvi (ED.), p. 223.

Academic Press, New York, USA.

Sobral P.J.A., Telis V.R.N., Habitante A.M.Q.B. and Sereno A. 2001. Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermoch. Acta*, 376: 83.

Telis V.R.N., Gabas A.L., Menegalli F.C. and Telis-Romero J. 2000. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermoch. Acta*. 343: 49.

Telis-Romero J., Kohayakawa M.N., Silveira V., Pedro M.A.M. and Gabas A.L. 2005. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. *Cienc. Tecnol. Alim.* 25: 297.

Tonon R.V., Brabet C. and Hubinger M.D. 2008. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae Mart.*) powder produced by spray drying. *J. Food Eng.* 88: 411.

Tous J. and Ferguson L. 1996. Mediterranean fruits. In “Progress in new crops”. J. Janick (ED.), p. 416, ASHS Press, Arlington, available at: <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/proceedings1996/v3-416.html> accessed on 09 March 2010.

Tsami E. 1991. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *J. Food Eng.* 14: 327.

Tsami E., Krokida M.K. and Drouzas A.E. 1999. Effect of drying method on the sorption characteristics model fruit powders. *J. Food Eng.* 38: 381.

Tsami E., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D. and Saravacos G.D. 1990. Heat of sorption of water in dried fruits. *Int. J. Food Sci. Technol.* 25: 350.

Wang J., Li Y.Z., Chen R.R., Bao J.Y. and Yang G.M. 2007. Comparison of volatiles of banana powder dehydrated by vacuum belt drying, freeze-drying and air-drying. *Food Chem.* 104: 15

CAPÍTULO 5

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA ADIÇÃO DE MALTODEXTRINA NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DE POLPA DE CAQUI

Artigo será submetido para publicação no periódico
Brazilian Journal of Food Technology

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA ADIÇÃO DE MALTODEXTRINA NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DE POLPA DE CAQUI

PATRÍCIA DE CARVALHO DAMY BENEDETTI; JAVIER TELIS ROMERO; VÂNIA REGINA NICOLETTI TELIS*

UNESP – Universidade Estadual Paulista, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil.

Correspondence to * TEL: 551732212255; FAX: 551732212299,

E-MAIL: vanianic@ibilce.unesp.br

RESUMO

O caqui é considerado uma fruta calórica, contendo aproximadamente 64 kcal por 100 g e 17% de carboidratos, superando os valores encontrados para a maioria das frutas de consumo popular. Sua polpa é constituída basicamente de mucilagem e pectina, apresentando em menor proporção cálcio, ferro, proteínas e lipídios. Qualquer que seja a variedade considerada, o fruto do caquizeiro possui grande quantidade de polpa, com alta concentração de compostos antioxidantes, como vitaminas A e C (ácido ascórbico) e polifenóis. A secagem da polpa de caqui pode ser uma alternativa para sua preservação e uso na formulação de alimentos, sendo a maltodextrina muito utilizada como adjuvante na secagem de sucos e polpas de frutas para evitar a pegajosidade e aglomeração do pó durante o processamento ou armazenamento do produto. Neste trabalho estudou-se a influência da temperatura (30, 40, 50 e 60 °C) e da adição de maltodextrina DE 10 nos parâmetros reológicos da polpa de caqui. Curvas de escoamento foram obtidas em duplicata, em um reômetro AR-2000ex (*TA Instruments*) utilizando a geometria de placas paralelas (40 mm) com um *gap* de 800 µm e taxa de deformação de 2,5 a 1500 s⁻¹. Polpa de caqui foi obtida a partir dos frutos frescos, em despolpadeira, tomando-se o cuidado de eliminar as bolhas de ar com auxílio de vácuo. Os modelos da Lei da Potência (Ostwald-de Waelle), Casson e Mizrahi-Berk foram testados quanto ao ajuste dos dados experimentais e calculados as respectivas constantes dos modelos, assim como os parâmetros RMS e r². Todos os modelos aplicados indicaram coeficientes de determinação (r²) acima de 0,97. Dentre os modelos testados para descrever o comportamento reológico da polpa de caqui pura e com maltodextrina, o modelo de Mizrahi-Berk foi o que

resultou nos melhores parâmetros de avaliação de ajuste, com os maiores valores de coeficiente de determinação, superiores a 0,99. O comportamento reológico da polpa de caqui foi mais afetado pela variação de temperatura do que pela adição de maltodextrina, a qual parece exercer um efeito lubrificante sobre os sólidos presentes na polpa, diminuindo ligeiramente a sua viscosidade aparente.

ABSTRACT

Persimmon is considered as caloric fruit, containing about 64 kcal/100 g and 17 % carbohydrates, which are higher values than those found in most of the fruits of popular consumption. Persimmon's pulp is basically constituted of mucilage and pectin, presenting calcium, iron, proteins and lipids in lower proportions. Independently of the considered variety, the persimmon fruits present great amount of pulp, with high concentrations of antioxidant compounds, such as vitamins A and C (ascorbic acid) and polyphenolics. Drying of persimmon pulp may be an alternative for its preservation and use in food formulation, and maltodextrin is often used as a drying aid for fruit juices and pulps, in order to avoid powder stickiness and caking during processing and product storage. Finally, we investigated the influence of temperature (30, 40, 50 e 60 °C) and maltodextrin DE 10 addition on the rheological properties of persimmon pulp were studied. Flow curves were obtained in a rotational rheometer using a parallel plates geometry (40 mm) with a 800 µm gap, and shear rate in the range of 2.5 to 1500 s⁻¹. The persimmon pulp was obtained from fresh fruits using a finisher and submitted to vacuum in order to eliminate air bubbles in the samples. The Power Law (Ostwald-de Waele), Casson and Mizrahi-Berk models were tested to adjust experimental data, calculating the model parameters, RMS and r². All the tested models resulted in determination coefficients (r²) higher than 0.97. The Mizrahi-Berk model resulted in the best fitting parameters, with the higher determination coefficients, above 0.99. The rheological behavior of persimmon pulp was more affected by temperature variation than by maltodextrin addition, which seems to exert a lubricant effect on the solids present in the pulp, slightly decreasing its apparent viscosity.

5.1. INTRODUÇÃO

O caqui é originário da China, sendo também muito cultivado no Japão, assim como em outras partes do mundo (SAKANAKA; TACHIBANA; OKADA, 2005). No Brasil, o caqui é cultivado nos estados das regiões sul e sudeste. A colheita, com produtividade que oscila entre 15 e 35 toneladas por hectare, ocorre entre os meses de fevereiro e junho. Depois disso, o mercado nacional volta a ser abastecido somente no mês de outubro com a importação da fruta de países como Espanha e Israel, e que chega ao consumidor com preços até quatro vezes maior que os praticados no período da safra dos pomares de São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Minas Gerais (RIBEIRO, 2010). O interesse pela cultura do caqui é justificado pela sua extraordinária adaptação às condições climáticas de algumas regiões brasileiras e pelas características do fruto, que apresenta excelente sabor, aparência atraente e elevada qualidade nutricional, constituindo uma boa fonte de fibras, carboidratos (VASCONCELOS, 2000), vitaminas e sais minerais (WRIGHT; KADER, 1997). Tais particularidades garantem a boa aceitação do fruto no mercado (SIMÃO, 1998).

Em nível industrial o conhecimento das propriedades de escoamento das polpas de frutas ajuda a otimizar processos e reduzir custos, isto porque o comportamento reológico de alimentos fluidos é essencial para projeto de equipamentos de processo além de ser um parâmetro de importância no controle de qualidade e aceitabilidade por parte dos consumidores (FERREIRA *et al.*, 2002; LEITE *et al.*, 2004).

A principal função de um modelo reológico é representar matematicamente a relação entre os valores experimentais da tensão de cisalhamento e taxa de deformação para um determinado fluido e assim permitir o tratamento analítico do escoamento desses materiais. São úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas como: concentração, temperatura, etc. Esse conhecimento é indispensável no projeto e

dimensionamento de equipamentos e processos e no controle de qualidade e de processos (FERREIRA *et al.*, 2002).

Em função do seu comportamento de escoamento, os fluidos podem ser basicamente classificados como newtonianos, quando a viscosidade do sistema independe da taxa de deformação aplicada, ou não-newtonianos, que podem depender ou não do tempo de cisalhamento. Os comportamentos mais comuns de fluidos alimentícios não-newtonianos independentes do tempo são do tipo pseudoplástico, quando a viscosidade do material diminui com o aumento da taxa de deformação, e Herschel-Bulkley, cujo comportamento é similar ao pseudoplástico, mas com tensão residual (SATO; CUNHA, 2007).

A maltodextrina é um dos principais aditivos utilizados para auxiliar a secagem por aspersão de polpa de frutas. No entanto, a sua adição à polpa influencia diretamente a viscosidade e, em consequência, afeta o processo de secagem (FERNANDES *et al.*, 2008).

Este trabalho foi realizado com o objetivo de determinar a influência da temperatura (30, 40 50 e 60 °C) e da adição de maltodextrina nos parâmetros reológicos da polpa de caqui.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Matérias-primas e preparo das amostras

Os lotes de caqui utilizados para extração da polpa foram caracterizados pelo seu conteúdo de sólidos solúveis, média de 14 a 18 °Brix, e teor de umidade de 83 % a 87 %. As frutas da variedade Rama Forte foram adquiridas no mercado local de São José do Rio Preto e foram conservadas em uma câmara de resfriamento a 7 °C antes de seu processamento.

A polpa de caqui foi obtida a partir dos frutos frescos, em despoldadeira, depois acondicionada em sacos plásticos, tomando-se o cuidado de eliminar as bolhas de ar com auxílio de vácuo

A maltodextrina 10 DE (Corn Products Brasil) foi misturada à polpa, de forma a obter amostras com 18% de maltodextrina, em base úmida (18g de maltodextrina/100g). A seleção do conteúdo de maltodextrina foi baseada em experimentos anteriores com secagem da polpa de caqui.

5.2.2. Caracterização reológica de polpa de caqui

Curvas de escoamento, em temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, foram obtidas em duplicata, em um reômetro AR-2000ex (*TA Instruments*) utilizando a geometria de placas paralelas (40 mm) com um *gap* de 800 µm e taxa de deformação de 2,5 a 1500 s⁻¹. O reômetro é equipado com um sistema Peltier que permite o controle da temperatura da amostra.

5.2.3. Modelos reológicos

Alguns dos modelos mais amplamente usados em reologia são os modelos da Lei da Potência com dois parâmetros (modelo de Ostwald-de Waele), o modelo de Casson com dois parâmetros e o de Mizrahi-Berk com três parâmetros. Usualmente o modelo da Lei da Potência é usado para indicar pseudoplasticidade devido a sólidos dissolvidos, através do índice de comportamento do fluido *n*. Casson é usado para demonstrar o efeito do material em suspensão e o modelo de Mizrahi-Berk tende a combinar estes dois efeitos. O modelo da Lei da Potência é dado por (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004)

$$\sigma = K \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (5.1)$$

e

$$\mu_{ap} = K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (5.2)$$

onde: σ = tensão de cisalhamento (Pa); $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1}); K = índice de consistência ($Pa.s^n$); n = índice de comportamento do fluido e μ_{ap} é a viscosidade aparente (Pa.s).

Alguns alimentos apresentam viscoplasticidade, o que se revela pela presença de uma tensão inicial necessária para o escoamento e é também uma característica importante. Nesses casos, o modelo da Lei da Potência não pode ser ajustado com grande precisão. Para esse tipo de fluidos, Casson propôs a seguinte expressão (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

$$\sigma^{0,5} = K_{0C} + K_C (\dot{\gamma})^{0,5} \quad (5.3)$$

e

$$\mu_{ap} = \frac{K_{0C}^2}{\dot{\sigma}} + \frac{2K_{0C}K_C}{\sqrt{\dot{\sigma}}} + K_C^2$$

(5.4)

onde: σ_{0C} = tensão de cisalhamento inicial do modelo de Casson ($Pa^{0,5}$); K_C = viscosidade plástica de Casson ($Pa.s^{0,5}$).

Apesar do modelo de Casson poder descrever bem muitos materiais viscoplásticos, que exibem elasticidade, um modelo mais geral com três constantes produz um melhor ajuste para sistemas complexos. Mizrahi-Berk mostraram que o modelo anterior não está adaptável a baixos valores de taxa de cisalhamento quando aplicados a sucos de laranja e tomate concentrados e a outros sistemas similares (RAO; COOLEY, 1982) propondo seguinte equação:

$$\sigma^{0,5} = K_{0H} + K_M (\dot{\gamma})^n \quad (5.5)$$

e

$$\mu_{ap} = \frac{K_{0M}^2}{\dot{\gamma}} + \frac{2K_{0M}K_M\dot{\gamma}^M}{\dot{\gamma}} + \dot{\gamma}^{2n-1}$$

(5.6)

onde: K_{0M} = raiz quadrada da tensão inicial do modelo de Mizrahi-Berk ($\text{Pa}^{0.5}$); K_M = índice de consistência ($\text{Pa}^{0.5}\text{s}^n$); n = índice de comportamento do fluido (adimensional).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de sólidos solúveis para a polpa de caqui pura e com adição de 18% de maltodextrina, resultaram em 18 a 32,3 °Brix, respectivamente, e as curvas de escoamento foram determinadas em temperaturas variando de 30 a 60 °C. A taxa de deformação variou na faixa de 2,5 a 1500 s⁻¹.

Os modelos da Lei da Potência (Ostwald-de Waelle), Casson e Mizrahi-Berk foram testados quanto ao ajuste aos dados experimentais. Os valores obtidos para os parâmetros de cada modelo, assim como os parâmetros RMS (erro relativo médio quadrático) e r² (coeficiente de determinação) são mostrados nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1: Parâmetros dos modelos reológicos ajustados aos dados experimentais de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação da polpa de caqui pura em diferentes temperaturas.

		Temperatura			
Modelo	Parâmetro	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência)	K (Pa.s ⁿ)	11,65	13,17	12,25	8,73
	n	0,36	0,35	0,32	0,35
	RMS (%)	8,06	7,09	7,97	8,94
	r ²	0,98	0,98	0,99	0,98
Casson	σ _{0C} (Pa ^{1/2})	6,34	6,59	6,12	5,47
	K _C (Pa.s ^{1/2})	0,17	0,17	0,14	0,14
	RMS (%)	11,60	11,82	12,17	23,30
	r ²	0,99	0,99	0,98	0,99
Mizrahi-Berk	σ _{0M} (Pa ^{1/2})	5,33	5,04	3,89	4,78
	K _M (Pa ^{1/2} .s ⁿ)	0,44	0,64	0,95	0,32
	n	0,39	0,34	0,28	0,40
	RMS (%)	6,78	4,95	2,49	4,26
	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabela 5.2: Parâmetros dos modelos reológicos ajustados aos dados experimentais de tensão de cisalhamento, em função da taxa de deformação da polpa de caqui com maltodextrina em diferentes temperaturas.

		Temperatura			
Modelo	Parâmetro	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência)	K (Pa.s ⁿ)	6,26	6,09	3,87	5,54
	n	0,44	0,44	0,50	0,43
	RMS (%)	9,41	9,69	13,22	11,11
	r ²	0,99	0,99	0,98	0,97
Casson	σ _{0C} (Pa ^{1/2})	5,35	5,27	4,60	4,92
	K _C (Pa.s ^{1/2})	0,19	0,19	0,20	0,17
	RMS (%)	15,24	12,94	7,68	14,80
	r ²	0,99	0,99	0,99	0,98
Mizrahi-Berk	σ _{0M} (Pa ^{1/2})	4,25	4,13	4,67	4,07
	K _M (Pa ^{1/2} .s ⁿ)	0,47	0,49	0,19	0,38
	n	0,39	0,39	0,51	0,40
	RMS (%)	8,00	5,96	8,05	5,18
	r ²	0,99	0,99	0,99	0,98

Como pode ser observado nas Tabelas 5.1 e 5.2, todos os modelos aplicados indicaram coeficientes de determinação (r²) acima de 0,97. Dentre os modelos testados para descrever o comportamento reológico da polpa de caqui pura e com maltodextrina, o modelo de Mizrahi-Berk foi o que resultou nos melhores parâmetros de controle de ajuste, com os menores valores de RMS e maiores valores de coeficiente de correlação, superiores a 0,99, exceto para polpa com maltodextrina a 60 °C. Oliveira (2006), em seus estudos sobre caracterização reológica da polpa de pitanga integral e formulada, relatou que todas as amostras apresentaram comportamento não-Newtoniano e pseudoplástico. Os modelos reológicos de Ostwald-de-Waelle, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk representaram satisfatoriamente o comportamento reológico das polpas de pitanga integral e formulada, com superioridade dos modelos de Herschel-Bulkley e de Mizrahi-Berk.

Sugai; Tadini; Tribess (2002), estudando o comportamento reológico do purê de manga Haden obtiveram bom ajuste do modelo Herschel-Bulkley aos dados experimentais e Queiroz *et al.* (2004), estudando o comportamento reológico do suco de cupuaçu também obtiveram os melhores ajustes aos dados experimentais com este modelo.

Nota-se que, no modelo de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência), o índice de consistência (K) apresenta um comportamento irregular, mas com uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura, tanto com a polpa de caqui pura como com maltodextrina, variando na faixa de 13,17 a 3,87 (Pa.sⁿ). Vidal; Pelegrine; Gasparetto (2004), estudando o comportamento reológico de polpa de manga centrifugada nas temperaturas de 10 a 60 °C, verificaram também que o parâmetro de K do modelo de Ostwald-de-Waelle diminuiu com o aumento da temperatura. Já Branco; Gasparetto (2003), estudando o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura nas temperaturas de 10 a 60 °C, verificaram que o índice de consistência aumentou com a elevação da temperatura.

No modelo de Casson, os valores da tensão de cisalhamento inicial (σ_{0C}) e a viscosidade plástica (K_C) diminuíram com o aumento da temperatura, tanto para polpa pura como para a polpa com 18% de maltodextrina. Grangeiro (2004) encontrou tendência semelhante do parâmetro K_C estudando o comportamento reológico da polpa de figo-da-índia com 19 °Brix na faixa de temperatura de 30 a 60 °C. Este comportamento, no entanto, não foi observado por Cabral (2001) no estudo reológico da polpa de cupuaçu integral, visto que a viscosidade plástica de Casson apresentou tendência de aumento com o acréscimo da temperatura nesse material.

Os valores de σ_{0M} e K_M ajustados pelo modelo de Mizrahi-Berk apresentaram tendência de diminuição com o aumento da temperatura. Comportamento semelhante foi constatado por Sato; Cunha (2004) estudando polpa de jabuticaba e Vidal; Gasparetto; Grandin (2000) no estudo da reologia de manga.

Os valores dos índices de comportamento do fluido (n) obtidos pelo ajuste dos modelos de Ostwald-de-Waelle e Mizrahi-Berk ficaram abaixo do valor da unidade tanto para polpa pura como para polpa com maltodextrina, caracterizando-os como fluidos não-Newtonianos, sendo que, quanto mais distante n estiver do valor unitário, mais distante o fluido estará do comportamento Newtoniano. Fluidos classificados como não-Newtonianos, apresentando valores de n abaixo da unidade foram observados por Azoubel *et al.* (2005) para o suco de caju, por Cabral; Queiroz; Figueiredo (2002) ao avaliarem o comportamento reológico da polpa de cupuaçu, por Evangelista; Queiroz; Figueiredo (2003) para polpas de umbu, e por Torres *et al.* (2004) para polpa de umbu-cajá.

Nas Figuras 5.1 a 5.6, são apresentadas as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação das polpas de caqui pura e com maltodextrina avaliadas à temperatura de 30, 40, 50 e 60 °C, onde os pontos representam os dados experimentais com as respectivas

curvas de ajuste obtidas com a utilização dos modelos reológicos de Ostwald-de Waelle, Casson e Mizrahi-Berk.

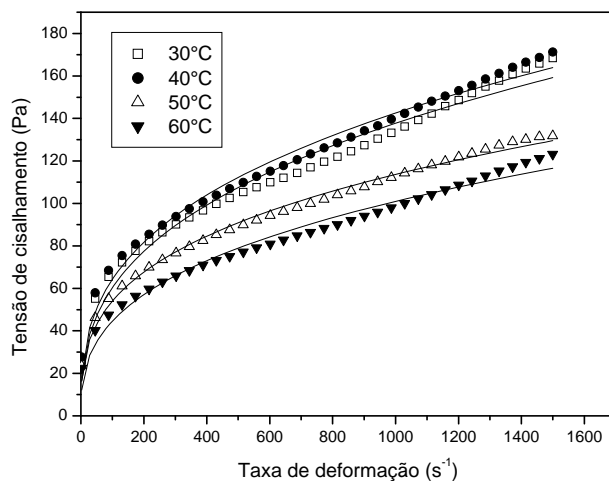


Figura 5.1- Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui pura, com ajuste pelo modelo de Ostwald-de Waelle (Lei da Potência).

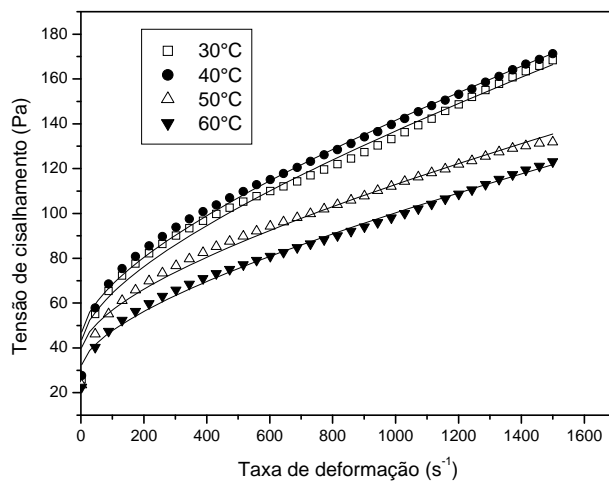


Figura 5.2- Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui pura, com ajuste pelo modelo de Casson.

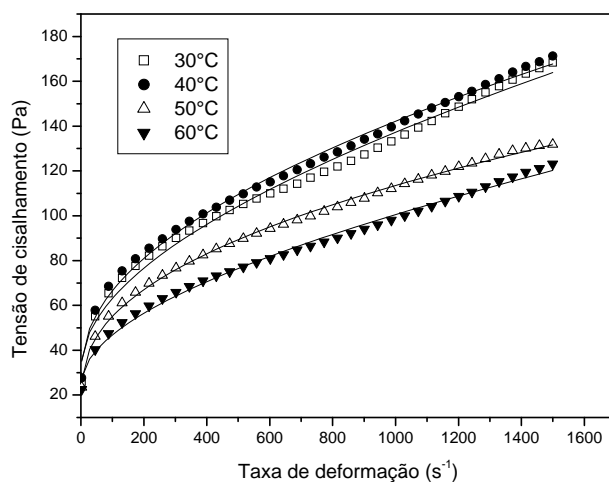


Figura 5.3- Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui pura, com ajuste pelo modelo de Mizrahi-Berk.

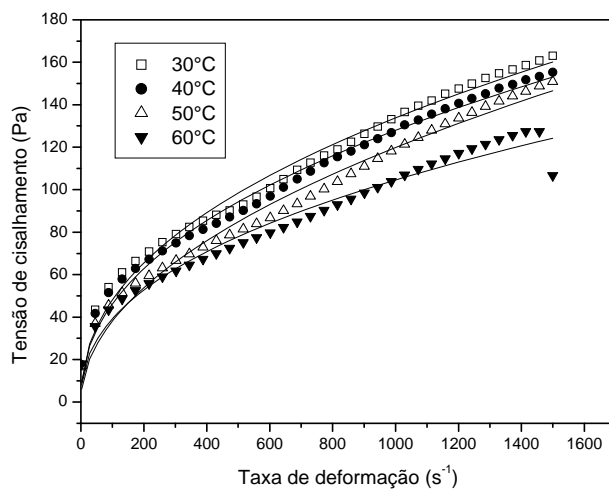


Figura 5.4- Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui com maltodextrina, com ajuste pelo modelo de Ostwald-de Waele (Lei da Potência).

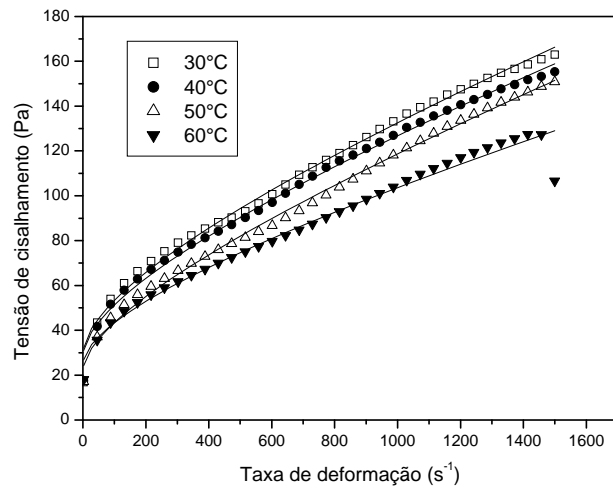


Figura 5.5- Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui com maltodextrina, com ajuste pelo modelo de Casson.

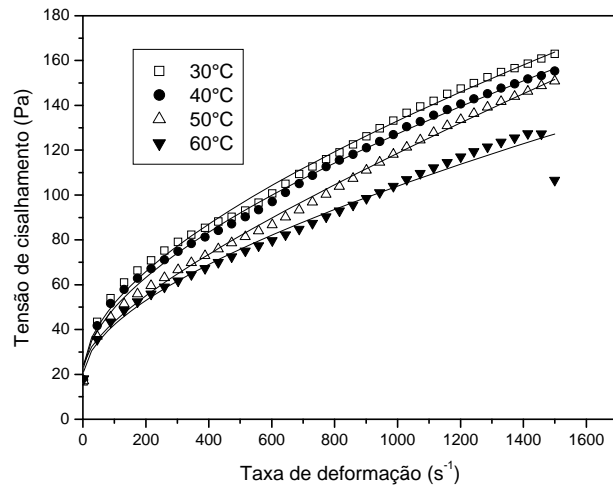


Figura 5.6- Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a polpa de caqui com maltodextrina, com ajuste pelo modelo de Mizrahi-Berk.

Para as polpas de caqui pura e com maltodextrina nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, observa-se que, em geral, para uma mesma taxa de deformação houve diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, comportamento também relatado por Ibarz *et al.* (1989), uma vez que a viscosidade é a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação.

A Figura 5.7 apresenta as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação para as polpas de caqui pura e caqui com maltodextrina na temperatura de 30 °C, ajustadas pelo modelo Mizrahi-Berk, já que este modelo apresentou os melhores ajustes. Já a Figura 5.8, apresenta os reogramas da polpa de caqui pura e com maltodextrina na temperatura de 60 °C também ajustadas pelo modelo de Mizrahi-Berk. Verifica-se que, para uma mesma taxa de deformação, a tensão de cisalhamento sofre decréscimo com o aumento da temperatura para as amostras estudadas.

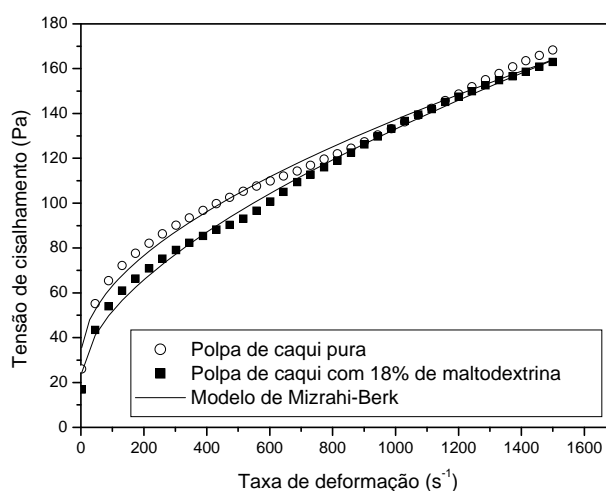


Figura 5.7: Reogramas da polpa de caqui pura e com maltodextrina a 30 °C.

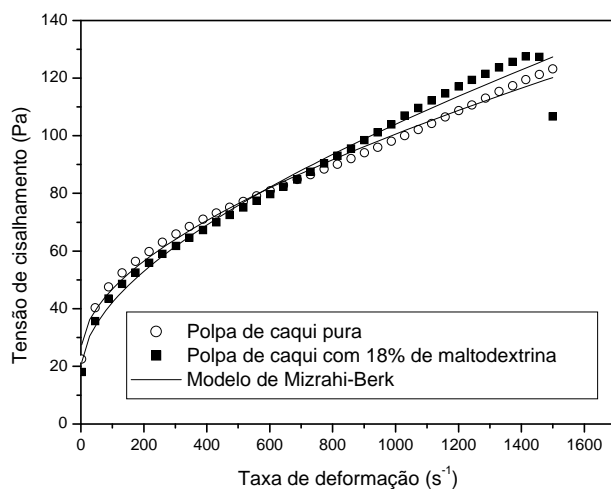


Figura 5.8: Reogramas da polpa de caqui pura e com maltodextrina a 60 °C.

O efeito da adição de maltodextrina à polpa e da temperatura observado nas figuras 5.7 e 5.8 mostram que a temperatura teve uma forte influência mais pronunciada quando comparado ao efeito da adição de maltodextrina.

As Figuras 5.9 e 5.10 representam a viscosidade versus a taxa de deformação para a polpa de caqui pura e com maltodextrina nas temperaturas de 30 e 60 °C, respectivamente.

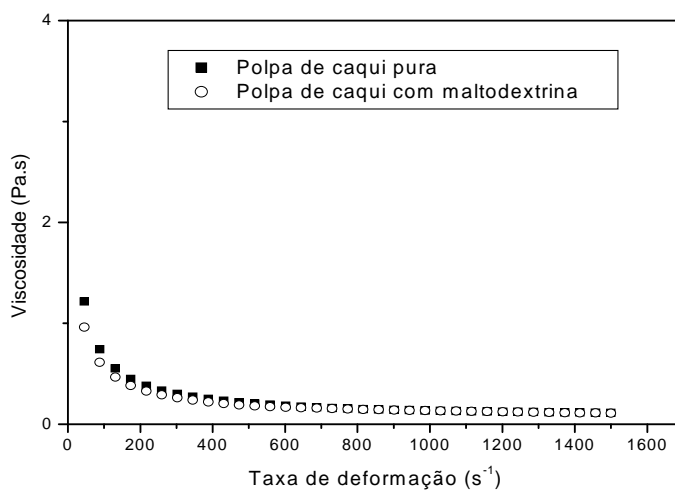


Figura 5.9 – Viscosidade da polpa de caqui pura e com maltodextrina a 30 °C.

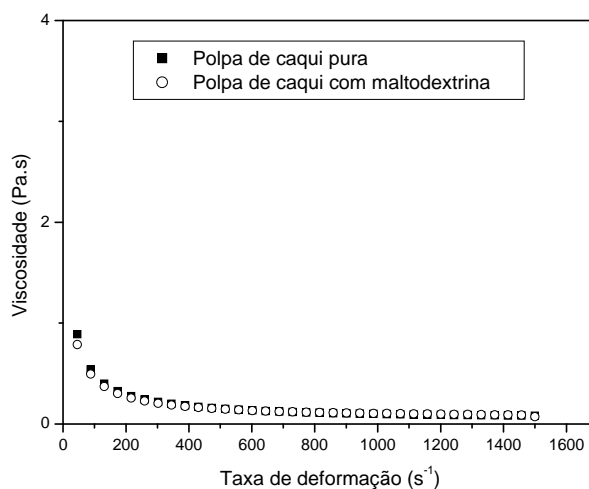


Figura 5.10 – Viscosidade da polpa de caqui pura e com maltodextrina a 60 °C.

Pode-se observar que a adição de maltodextrina diminui a viscosidade da polpa de caqui e que os valores da viscosidade decrescem com o aumento da temperatura. VITALI e RAO (1984), estudando o comportamento reológico de purês de goiaba na faixa de temperatura entre 25 a 60 °C encontraram comportamento semelhante. Segundo RÉ e HIGA (1995) existe um aumento exponencial da viscosidade das soluções aquosas de maltodextrina (DE 10), com o acréscimo da concentração de maltodextrina de 5 para 52 %. Porém, a adição de maltodextrina à polpa de caqui parece ter causado um efeito lubrificante entre os sólidos presentes na polpa, causando uma ligeira diminuição da viscosidade em relação à polpa pura.

5.4 CONCLUSÕES

É possível concluir que, nos intervalos testados, as amostras comportaram-se como fluidos não-Newtonianos do tipo viscoplástico, isto é, com tensão residual, e o modelo de Mizrahi-Berk foi o que melhor se ajustou às curvas de escoamento nas condições avaliadas.

O comportamento reológico da polpa de caqui foi mais afetado pela variação de temperatura do que pela adição de maltodextrina, a qual parece exercer um efeito lubrificante sobre os sólidos presentes na polpa, diminuindo ligeiramente a sua viscosidade aparente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZOUBEL, P. M.; CIPRIANI, D. C.; EL-AOUAR, A. A.; ANTONIO, G. C.; MURR, F. E. X. Effect of concentration on the physical properties of cashew juice. **Journal of Food Engineering**. v. 66, p. 413–417, 2005.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2004, 838 p.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 166-171, 2003.

CABRAL, M. F. P. **Comportamento reológico da polpa de cupuaçu**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2001.

CABRAL, M. F. P.; QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIREDO, R. M. F de. Comportamento reológico da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) peneirada. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 37-40, 2002.

EVANGELISTA, I. J.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. **Viscosidades aparentes de polpas de umbu**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 32, 2003, Goiânia. Anais... Goiânia: CONBEA. CD.

FERNANDES, T. K. S.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.; MELO, K. S.; BEZERRA, M. C. Estudo do comportamento reológico da polpa de umbu-cajá em função da concentração de maltodextrina. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.10, n.2, p.171-180, 2008.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. M.; CONCEIÇÃO, R. S.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v.4, n.2, p. 175-183, 2002.

IBARZ, A.; PAGAN, J.; GUTIÉRREZ, J.; VICENTE, M. Rheological Properties of Clarified Pear Juice Concentrates. **Journal of Food Engineering**, v. 10, n. 1, p. 57-63, 1989.

GRANGEIRO, A. A **Reologia da polpa de figo-da-índia**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2004.

LEITE, J. T. C.; PARK, K. J.; RAMALHO, J. R. P.; FURLAN, D. M. Caracterização reológica das diferentes fases de extrato de inulina de raízes de chicória, obtidas por abaixamento de temperatura. **Revista Engenharia Agrícola**, v.24, n.1, p.202-210, 2004.

OLIVEIRA, F. M. N. **Secagem e Armazenamento da Polpa de Pitanga**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2006.

QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de; CABRAL, M. F. P. **Reologia de suco de cupuaçu**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, 2004, São Pedro. Anais. São Pedro: SBEA. CD.

RAO, M. A.; COOLEY, H. J. Flow properties of tomato concentrates. **Journal of Texture Studies**, v. 1, n. 4, p. 521-538, 1982.

RÉ, M. I.; HIGA, M. **Influência das propriedades físicas de uma solução nas propriedades do produto seco obtido em “Spray drying”**. In: ENEMP, 23. Maringá. Anais... Maringá, v. 1, p. 413-420. 1995.

RIBEIRO, M. **Cultivo de caqui irrigado é opção para Semiárido**. EMBRAPA. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2009/janeiro/4a-semana/cultivo-de-caqui-irrigado-e-opcao-para-semiarido>>. Acesso em 26 abr. 2010.

SAKANAKA, S.; TACHIBANA, Y.; OKADA, Y. Preparation and antioxidant properties of extracts of Japanese persimmon leaf tea (kakinoha-cha). **Food Chemistry**, v. 89, n. 4, p. 569-575, 2005.

SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jaboticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n.4, p. 890-896, 2007.

SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. **Caracterização reológica da polpa de jaboticaba**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 19, 2004, Recife. Anais... Recife: SBCTA. CD.

SIMÃO, S. **Tratado de Fruticultura**. Piracicaba: FEALQ, 1998. 760p.

SUGAI, A. Y.; TADINI, C. C.; TRIBESS, T. B. **Influência da temperatura do tratamento térmico sobre os parâmetros reológicos do purê de manga (*Mangifera indica* L.) variedade Haden**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 18, 2002, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: CBCTA. CD.

TORRES, L. B. de V.; QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. **Viscosidades aparentes de polpa de umbu-cajá**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, 2004, São Pedro. Anais... São Pedro: SBEA. CD.

VASCONCELOS, A. R. D. **Utilização de cloreto de cálcio e atmosfera modificada na conservação de caqui cv. *Fuyu***. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, 2000.

VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A.; GRANDIN, A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga. **Revista Ciência Exatas e Naturais**, v. 1, n. 2, p. 69-76, 2000.

VIDAL, J. R. M. B.; PELEGRINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (*Mangifera indica* L-Keitt). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 39-42, 2004.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v. 49, n. 3, p. 882-888, 1984.

WRIGHT, K. P.; KADER, A. A. Effect of slicing and controlled-atmosphere storage on the ascorbate content and quality of strawberries and persimmons. **Postharvest Biology and Technology**.v 10, p. 39-48, 1997.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

1. As isotermas de sorção da polpa de caqui em pó apresentaram um comportamento típico da curva do tipo III, na classificação de Brunauer. O teor de umidade de equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura a uma dada atividade de água. O modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o de GAB.
2. À mesma atividade de água, amostras de polpa de caqui com adição de goma arábica ou maltodextrina mostraram diminuir o teor de umidade de equilíbrio e foram menos afetadas pelas variações de temperatura em relação às amostras de polpa de caqui em pó pura.
3. O calor isostérico de sorção para a polpa de caqui em pó com agentes encapsulantes foram maiores (menos negativa) do que para as amostras de polpa de caqui em pó pura, sugerindo que há mais sítios polares ativos no produto sem adição de goma arábica ou maltodextrina.
4. Uma relação exponencial empírica pode descrever a dependência do calor de sorção com o teor de umidade do material.
5. Os métodos de secagem afetaram significativamente a capacidade de sorção do produto seco. O *spray dryer* apresentou um produto seco com maior capacidade de sorção em relação à secagem em estufa a vácuo e liofilização. Os pós obtidos por liofilização e a vácuo apresentaram a mesma capacidade de sorção em razão do efeito causado pela trituração das amostras após a secagem, antes de submetê-las ao condicionamento para a construção das isotermas.
6. O calor isostérico de sorção aumentou com o decréscimo do teor de umidade. O pó produzido através do *spray dryer* apresentou o maior valor do calor isostérico de sorção,

Conclusões

enquanto os pós obtidos através da estufa a vácuo e do processo de liofilização apresentaram os menores valores de calor isostérico de sorção.

7. A temperatura isocinética (T_B) calculada para a polpa de caqui em pó obtida por *spray dryer* foi maior que a temperatura obtida por vácuo e liofilização. A teoria de compensação entalpia-entropia foi aplicada com sucesso no processo de sorção de água pela polpa de caqui em pó mostrando ser controlado pela entalpia e foi caracterizado como um processo espontâneo.

8. As amostras comportaram-se como fluidos não-Newtonianos do tipo viscoplástico, isto é, com tensão residual, e o modelo de Mizrahi-Berk foi o que melhor expressou curvas de escoamento nas condições avaliadas. O comportamento reológico da polpa de caqui foi mais afetado pela variação de temperatura do que pela adição de maltodextrina, a qual parece exercer um efeito lubrificante sobre os sólidos presentes na polpa, diminuindo ligeiramente a sua viscosidade aparente.