



**TÂNIA SULAMYTHA BEZERRA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E  
MORFOLÓGICA DE POLPA DE MAROLO  
LIOFILIZADA**

**LAVRAS - MG**

**2014**

**TÂNIA SULAMYTHA BEZERRA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE  
POLPA DE MAROLO LIOFILIZADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Jaime Vilela de Resende

**LAVRAS - MG**

**2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Bezerra, Tânia Sulamytha.

Caracterização física, química e morfológica de polpa de marolo  
liofilizada / Tânia Sulamytha Bezerra. – Lavras : UFLA, 2014.  
140 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Jaime Vilela de Resende.

Bibliografia.

1. Aditivos. 2. Marolo - Compostos voláteis. 3. Marolo - Polpa -  
Higroscopicidade. 4. Marolo - Polpa - Microestrutura. 5. Marolo -  
Liofilização. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.80441

**TÂNIA SULAMYTHA BEZERRA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE  
POLPA DE MAROLO LIOFILIZADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 04 de dezembro de 2013.

|  |      |
|--|------|
| Dra. Claudia Regina Gontijo Labory       | UFLA |
| Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas | UFLA |
| Dra. Elisângela Elena Nunes Carvalho     | UFLA |
| Dra. Lanamar de Almeida Carlos           | UFSJ |
| Dra. Soraia Vilela Borges                | UFLA |

Dr. Jaime Vilela de Resende  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2013**

A minha mãe,

**Natália Maria de Lima**, a quem devo tudo. O máximo de palavras possíveis ainda se mostra insuficiente para expressar a minha eterna gratidão. Quero dizer, principalmente, que eu a amo muito.

A minha irmã, Tatyana Lima,

♪ “... Só enquanto eu respirar  
Vou me lembrar de você  
Só enquanto eu respirar...” ♪  
Sempre presente no meu coração!!

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade da realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

A Deus pelas maravilhas da vida, com as alegrias e tristezas presentes na caminhada para que assim possamos evoluir como seres humanos e nos tornando mais justos e dignos.

A minha mãe pelo amor incondicional e disponibilidade de sempre estar disposta a realizar os meus anseios.

Aos meus familiares, em especial aos irmãos Alyssandra e Alysson, pelo carinho e alegria. Aos meus sobrinhos, por me permitirem a ser tia e ver a continuidade do amor de minha irmã nos seus traços e personalidades.

Ao meu orientador, prof Dr<sup>o</sup> Jaime Vilela de Resende, pela oportunidade oferecida, paciência e disponibilidade para ajudar no decorrer do curso.

Aos membros da banca pela participação e contribuições.

A Arianne Dantas Viana, pela amizade e companheirismo vivenciados e compartilhados na alegria, na frustração, na tristeza e na superação. Obrigada por ter sido o meu anjo de braço!

A Lucilene, secretária do curso, pela atenção dispensada em todos os momentos solicitados, competência, paciência e alegria.

Aos colegas do DCA e do laboratório de Refrigeração de Alimentos, Diego, Janyelle, Gustavo, Márcia, Mirella e Natália, pela boa convivência, colaboração e momentos de alegrias. Em especial ao técnico de laboratório Tales Giarola e a Cristina Guimarães pela parceria e apoio.

As técnicas de laboratório Tina do DCA e Eloisa Leite do DFP, assim como a Heloisa Siqueira, Denise e André Labegalini pela colaboração e esclarecimentos nas análises.

Ao prof Dr João José G. S. M. Marques, do departamento de Ciências do Solo, pela realização da análise de difração de raios-X.

Ao técnico de laboratório Luis, do Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, pelas análises do tamanho de partículas.

A Corn Products Brasil pela doação da maltodextrina.

Aos integrantes da República Dr. Cana: Thiago, André, João e Zinho, pelas alegrias, carinho e por referenciar um pouco do nosso amado nordeste nas festas.

Ao Carlos, pela amizade, companhia, comilanças e alegrias.

A Mayara Guedes, d. Lia e Mateus pela hospitalidade, solidariedade, apoio e alegrias na reta final do curso.

As amigas, em especial Carlyanne, Lisandra, Paula e Viviane, que mesmo distantes não deixaram de transmitir alegria, palavras de conforto e incentivo.

Enfim, a todos que, embora não citados, contribuíram, direta ou indiretamente, nesta jornada rumo ao título de doutora.

Muito OBRIGADA!!!!

## RESUMO GERAL

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da adição de sacarose, etanol e maltodextrina sobre o comportamento higroscópico e microestrutura da polpa do marolo liofilizada. A formulação dos ensaios constituiu de 0%, 2%, 7%, 12% e 14% de sacarose, etanol e maltodextrina, presentes em cada ensaio de acordo com o delineamento composto central rotacional (DCCR). Adicionados na polpa do marolo antes da liofilização, e esta durou cerca 72 horas. Os resultados obtidos mostraram que o processo de liofilização aumentou a concentração de alguns nutrientes, principalmente dos carboidratos, e reduziu a quantidade de outros, como a fibra, quando se compara com polpa do marolo *in natura*. Nas características físico-químicas do pó liofilizado do marolo nota-se que dentre os aditivos aplicados, destaca-se a influência da maltodextrina sobre o comportamento dos pós, visto que a sua predominância foi marcante para a efetividade do modelo proposto assim como do coeficiente de determinação superior a 70%. Observou-se que os ensaios 1, 2 e 3 (com adição de sacarose, etanol e maltodextrina em proporções distintas) foram os que mais reteram os compostos voláteis, sendo que o ensaio 3 sobressaiu-se na retenção do aroma e cujas concentrações de sacarose e maltodextrina foram a mesma para ambas (2%). Os compostos voláteis identificados restringiram a classe dos ésteres. As isotermas de adsorção foram do tipo III e ajustadas aos modelos de BET, GAB e Smith. Os pós apresentaram elevada solubilidade e rápida molhabilidade em água. O comportamento do perfil da difração de raios-X (DRX) indicou a presença de material amorfo e cristalino, e o predomínio da superfície amorfa devido possivelmente a presença da maltodextrina. Os tamanhos de partículas foram altos e essa elevação deve-se a composição natural do marolo, assim como a presença dos aditivos, o que ficou evidenciado nas fotomicrografias. Conclui-se que os aditivos sacarose, etanol e maltodextrina interferiram no comportamento dos pós liofilizados do marolo, ressaltando um destaque máximo a influência da maltodextrina na composição destes pós.

Palavras-chave: Aditivos. Compostos voláteis. Higroscopicidade. Liofilização. Marolo. Microestrutura.

## GENERAL ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the effect of the addition of sucrose, ethanol and maltodextrin in the hygroscopic behavior and microstructure Marolo lyophilized pulp. The test formulation consisted of 0 %, 2%, 7%, 12% and 14 % sucrose, ethanol, and maltodextrin, present in each assay according to the rotational central composite design (CCRD). Marolo added to the pulp prior to lyophilization, and this took about 72 hours. The results showed that the lyophilization process increases the concentration of certain nutrients, particularly carbohydrates, and reduces the amount of others, such as fiber, pulp compared Marolo in nature. The physicochemical characteristics of the lyophilized powder Marolo to note that among the additives applied, is not influenced by the behavior of maltodextrin powders, as its prevalence was notable for the effectiveness of the proposed model, and the coefficient of determining than 70 %. It was observed that in tests 1, 2 and 3 (with the addition of sucrose, maltodextrin and ethanol at different ratios) were the most volatile compounds retained strain, and test 3 excelled in flavor retention and whose concentrations were sucrose and maltodextrin the same for the two (2%). Volatiles esters restricted class identified. Adsorption isotherms were Type III and adjusting the BET, GAB and Smith model. The powder had a high water solubility and rapid wettability. The behavioral profile of the X-ray diffraction (XRD) indicated the presence of amorphous and crystalline material, and the dominance of the amorphous surface, possibly due to the presence of maltodextrin. Particle sizes were high and this increase is due to the natural composition of Marolo and the presence of additives, which was evident in the photomicrographs. He concluded that the additive sucrose, maltodextrin and ethanol interfere with the behavior of the lyophilized powders Marolo, pointing up revealed the influence of maltodextrin on the composition of these powders.

Keywords: Additives. Volatile compounds. Hygroscopicity. Freeze-drying. Marolo. Microstructure.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

- Figura 1 Textura dos alimentos em função da atividade de água ..... 32
- Figura 2 Histerese das isotermas de sorção ..... 37
- Figura 3 Tipos de formatos de isotermas de adsorção ..... 39

### CAPITULO 2

- Figura 1 Resultados do teor de sólidos solúveis como uma função das concentrações de sacarose e maltodextrina..... 77
- Figura 2 Resultados do ângulo Hue como uma função das concentrações de maltodextrina e etanol..... 79
- Figura 3 Resultados dos teores de açúcares não redutores como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose ..... 82
- Figura 4 Resultados dos teores de açúcares não redutores como uma função das concentrações de maltodextrina e etanol..... 83
- Figura 5 Resultados dos teores de cinzas como uma função das concentrações de etanol e sacarose ..... 85
- Figura 6 Resultados dos teores de cinzas como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose..... 85
- Figura 7 Resultados dos teores de cinzas como uma função das concentrações de maltodextrina e etanol ..... 86
- Figura 8 Resultados dos teores de gorduras como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose..... 88
- Figura 9 Resultados dos teores de carboidratos como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose..... 90

### CAPITULO 3

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| Figura 1 | Isotermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro ajustadas pelo modelo de BET.....  | 125 |
| Figura 2 | Isotermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro ajustadas pelo modelo de GAB.....  | 125 |
| Figura 3 | Isotermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro ajustadas pelo modelo de Smith.....  | 126 |
| Figura 4 | Difratogramas para as amostras 1, 3, 5, 7, 9, 10 e 11 pós liofilizados de marolo.....  | 128 |
| Figura 5 | Difratogramas para as amostras 12, 13, 14, 15, 16 e 17 pós liofilizados de marolo.....   | 129 |
| Figura 6 | Difratogramas para as amostras 2, 4, 6 e 8 pós liofilizados de marolo.....   | 130 |
| Figura 7 | Difratogramas obtidos por raios-X para a amostra do pó puro liofilizados, maltodextrina e sacarose marolo depois de pó puro liofilizado de marolo..... | 131 |
| Figura 8 | Fotomicrografias das partículas das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, e 9 dos pós liofilizados de marolo.....   | 133 |
| Figura 9 | Fotomicrografias das partículas das amostras 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 dos pós liofilizados do marolo e do pó puro liofilizado (18).....          | 133 |

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

|          |  |    |
|----------|--|----|
| Tabela 1 | Valores utilizados no DCCR para as variáveis independentes avaliadas no planejamento fatorial $2^3$ .....  | 63 |
| Tabela 2 | Ensaio do planejamento experimental, variando as concentrações dos aditivos sacarose, etanol e maltodextrina nos experimentos.....   | 64 |
| Tabela 3 | Caracterização físico e química e centesimal da polpa <i>in natura</i> e do pó puro liofilizado do marolo, com seus respectivos desvio padrão .....  | 65 |
| Tabela 4 | Dados experimentais da atividade de água ( $a_w$ ), pH, acidez (em % de ácido málico), sólidos solúveis (SS em °Brix), coloração (ângulo Hue e $\Delta E$ ) e vitamina C (mg/100g de polpa) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos pós liofilizados do marolo ....  | 74 |
| Tabela 5 | Dados experimentais de açúcares totais (AT), açúcares redutores (AR), açúcares não redutores (ANR), umidade (U), cinzas, fibras, proteínas (PTN), gordura (gord) e carboidratos (CB), expressos em porcentagem, de acordo com o planejamento experimental, e o seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos pós liofilizados do marolo..... | 75 |
| Tabela 6 | Efeito estimado para o conteúdo de sólidos solúveis em °Brix dos pós liofilizados do marolo .....  | 76 |
| Tabela 7 | Análise de variância (ANOVA) para o teor de sólidos solúveis dos pós liofilizados do marolo .....  | 78 |
| Tabela 8 | Efeito estimado para o ângulo Hue dos pós liofilizados do marolo.....  | 78 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Tabela 9  | Análise de variância (ANOVA) para o ângulo Hue dos pós liofilizados do marolo.....                      | 80 |
| Tabela 10 | Efeito estimado para a resposta do parâmetro de cor $\Delta E$ dos pós liofilizados do marolo.....      | 81 |
| Tabela 11 | Efeito estimado para açúcares não redutores dos pós liofilizados do marolo.....                         | 82 |
| Tabela 12 | Análise de variância (ANOVA) para o teor dos açúcares não redutores dos pós liofilizados do marolo..... | 83 |
| Tabela 13 | Efeito estimado para o conteúdo de cinzas dos pós liofilizados do marolo.....                           | 84 |
| Tabela 14 | Análise de variância (ANOVA) para o teor de cinzas dos pós liofilizados do marolo.....                  | 86 |
| Tabela 15 | Efeito estimado para o conteúdo de proteínas dos pós liofilizados do marolo.....                        | 87 |
| Tabela 16 | Efeito estimado para o conteúdo de gordura dos pós liofilizados....                                     | 88 |
| Tabela 17 | Análise de variância (ANOVA) para o teor de gorduras dos pós liofilizados do marolo.....                | 89 |
| Tabela 18 | Efeito estimado para o conteúdo de carboidratos dos pós liofilizados do marolo.....                     | 89 |
| Tabela 19 | Análise de variância (ANOVA) para o teor de carboidratos dos pós liofilizados do marolo.....            | 90 |
| Tabela 20 | Tempo de molhabilidade e solubilidade dos pós liofilizados do marolo a temperatura ambiente (20°C)..... | 91 |
| Tabela 21 | Resultados dos efeitos estimados sobre a molhabilidade dos pós liofilizados do marolo.....              | 93 |
| Tabela 22 | Análise de variância para a resposta molhabilidade dos pós liofilizados do marolo.....                  | 93 |

|  |    |
|--|----|
| Tabela 23 Resultados dos efeitos estimados para a solubilidade pós liofilizados do marolo .....          | 95 |
| Tabela 24 Análise de variância para resposta solubilidade pós liofilizados do marolo .....               | 95 |
| Tabela 25 Tamanho de partículas dos pós liofilizados do marolo .....                                     | 96 |
| Tabela 26 Resultados dos efeitos estimados para o tamanho de partículas pós liofilizados do marolo ..... | 97 |

### **CAPÍTULO 3**

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1 Umidades relativas (%) obtidas por soluções saturadas de sais para temperatura de 25 °C.....  | 110 |
| Tabela 2 Ensaio do planejamento experimental, variando as concentrações dos aditivos sacarose, etanol e maltodextrina nos experimentos.....  | 112 |
| Tabela 3 Similaridade entre as amostras do pó puro liofilizado do marolo e dos pós liofilizados do marolo com os aditivos sacarose, maltodextrina e etanol .....   | 115 |
| Tabela 4 Compostos voláteis identificados nos pós liofilizados do marolo..   | 116 |
| Tabela 5 Compostos voláteis com seus descritores de aromas e exemplos ..   | 120 |
| Tabela 6 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos BET, GAB, Halsey, Oswin e Smith para os materiais em pó liofilizado do marolo para o pó puro e as amostras 1, 2 e 3..... | 123 |

## SUMÁRIO

|               |  |     |
|---------------|--|-----|
|               | <b>CAPÍTULO 1</b> Introdução geral .....   | 16  |
| <b>1</b>      | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 16  |
| <b>2</b>      | <b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....   | 19  |
| <b>2.1</b>    | <b>Marolo</b> .....  | 19  |
| <b>2.2</b>    | <b>Liofilização</b> .....  | 24  |
| <b>2.3</b>    | <b>Atividade de Água</b> .....   | 29  |
| <b>2.4</b>    | <b>Higroscopicidade</b> .....  | 33  |
| <b>2.5</b>    | <b>Isotermas de sorção</b> .....   | 35  |
| <b>2.6</b>    | <b>Transição vítrea</b> .....  | 40  |
|               | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 45  |
|               | <b>CAPÍTULO 2</b> Características físicas e químicas do pó liofilizado de marolo ..... | 53  |
| <b>1</b>      | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 55  |
| <b>2</b>      | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | 57  |
| <b>2.1</b>    | <b>Preparo das amostras</b> .....  | 57  |
| <b>2.2</b>    | <b>Características físicas e químicas</b> .....  | 58  |
| <b>2.2.1</b>  | <b>Sólidos Solúveis (SS)</b> .....   | 58  |
| <b>2.2.2</b>  | <b>pH</b> .....  | 58  |
| <b>2.2.3</b>  | <b>Acidez Titulável (AT)</b> .....   | 58  |
| <b>2.2.4</b>  | <b>Vitamina C</b> .....  | 59  |
| <b>2.2.5</b>  | <b>Açúcares solúveis totais, redutores e não redutores</b> .....                       | 59  |
| <b>2.2.6</b>  | <b>Determinação de coloração</b> .....   | 59  |
| <b>2.2.7</b>  | <b>Atividade de água</b> .....   | 60  |
| <b>2.2.8</b>  | <b>Umidade</b> .....   | 60  |
| <b>2.2.9</b>  | <b>Cinzas</b> .....  | 60  |
| <b>2.2.10</b> | <b>Proteínas</b> .....   | 60  |
| <b>2.2.11</b> | <b>Lipídios</b> .....  | 60  |
| <b>2.2.12</b> | <b>Fibras</b> .....  | 61  |
| <b>2.2.13</b> | <b>Carboidratos</b> .....  | 61  |
| <b>2.2.14</b> | <b>Molhabilidade</b> .....   | 61  |
| <b>2.2.15</b> | <b>Solubilidade</b> .....  | 61  |
| <b>2.2.16</b> | <b>Tamanho de partículas</b> .....   | 62  |
| <b>2.3</b>    | <b>Planejamento Experimental</b> .....   | 62  |
| <b>3</b>      | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 65  |
| <b>3.1</b>    | <b>Molhabilidade e Solubilidade</b> .....  | 91  |
| <b>3.2</b>    | <b>Tamanho de partículas</b> .....   | 96  |
| <b>4</b>      | <b>CONCLUSÃO</b> .....   | 100 |
|               | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 101 |

|              |   |     |
|--------------|---|-----|
|              | <b>CAPÍTULO 3 Compostos voláteis, isothermas de adsorção, e propriedades morfológicas</b> ..... | 105 |
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 107 |
| <b>2</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 109 |
| <b>2.1</b>   | <b>Compostos Voláteis</b> .....   | 109 |
| <b>2.2</b>   | <b>Determinação do comportamento higroscópico</b> .....   | 110 |
| <b>2.2.1</b> | <b>Ambientes de umidades relativas controladas</b> .....  | 110 |
| <b>2.2.2</b> | <b>Determinação das características de sorção</b> .....   | 111 |
| <b>2.3</b>   | <b>Difração de raios-x (DRX)</b> .....  | 111 |
| <b>2.4</b>   | <b>Microscopia eletrônica de varredura</b> .....  | 112 |
| <b>2.5</b>   | <b>Planejamento experimental</b> .....  | 112 |
| <b>3</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 114 |
| <b>3.1</b>   | <b>Compostos Voláteis</b> .....   | 114 |
| <b>3.2</b>   | <b>Isotermas de Adsorção</b> .....  | 122 |
| <b>3.3</b>   | <b>Difratometria de raios-X (DRX)</b> .....   | 126 |
| <b>3.4</b>   | <b>Microscopia eletrônica de varredura</b> .....  | 132 |
| <b>4</b>     | <b>CONCLUSÕES</b> .....   | 135 |
|              | <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | 136 |

## **CAPÍTULO 1 Introdução geral**

### **1 INTRODUÇÃO**

O cerrado possui uma abundante biodiversidade, e algumas plantas apresentam valor nutritivo muito relevante. Dentre estas, o marolo é bastante apreciado por ser uma fruta de sabor e aroma exóticos, coloração atrativa e valor nutritivo significativo. Mas a sua alta perecibilidade dificulta o aumento da vida pós-colheita dos frutos frescos, bem como o seu transporte para mercados distantes.

Nesse sentido, a liofilização, dentre os inúmeros métodos de secagem, é um método utilizado para preservar as frutas, principalmente seus compostos bioativos e componentes nutricionais. Além de proporcionar uma boa preservação do aroma e sabor característicos dos produtos naturais, devido conservar os compostos voláteis aromáticos.

Estas características fazem que a liofilização se sobressaia em relação aos outros métodos de secagem por permitir poucas alterações no valor nutricional e nas características sensoriais dos produtos liofilizados. Tal fato é explicado pela baixa temperatura em que todo o processo é conduzido, o que reduz significativamente as alterações na morfologia do produto inicial.

A liofilização proporciona aumento da estabilidade do produto acondicionado à temperatura ambiente e reduz significativamente o seu volume e peso, os quais possibilitam reduções nos custos com embalagens, armazenamento e transporte.

A qualidade final dos frutos secos pode ser afetada pelas mudanças físicas e estruturais que ocorrem durante a secagem. Na liofilização ocorre mudanças estruturais nos açúcares como o alto grau de amorfismo, tornando o produto altamente higroscópico.

Dessa forma, a adição de alguns solventes orgânicos, tais como álcoois, antes do congelamento, reduz significativamente a solubilidade do açúcar constituinte das frutas (sacarose e frutose) e promove a sua cristalização pela supersaturação do sistema. Outra alternativa para indução da cristalização de açúcares é a adição de pequenos cristais de açúcares que favorecem a obtenção dos pós liofilizados mais estáveis em relação ao seu comportamento higroscópico (CARLOS; RESENDE; CAL VIDAL, 2005).

Por conseguinte, em materiais higroscópicos é de suma importância a determinação da sua composição físico-química e das isotermas de sorção de umidade. Logo, o estudo da relação da atividade de água com a umidade de equilíbrio pode ser feito mediante a avaliação das isotermas de sorção.

Com o presente trabalho objetivou-se avaliar o efeito da adição de sacarose, etanol e maltodextrina (aditivos) sobre o comportamento higroscópico e microestrutural da polpa do marolo liofilizada. Os objetivos específicos foram:

- a) Determinar as propriedades físicas e químicas do marolo nas formas *in natura* e liofilizada;
- b) Determinar o comportamento higroscópico mediante as isotermas de adsorção;
- c) Avaliar o efeito da adição da sacarose sobre a preservação de compostos voláteis da polpa do marolo após a liofilização;
- d) Avaliar o efeito da adição de etanol sobre a cristalização dos pós liofilizados;
- e) Avaliar o efeito da adição de maltodextrina sobre a microestrutura dos pós;
- f) Avaliar o efeito dos tratamentos sobre a microestrutura dos pós do marolo pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X (DRX);

- g) Avaliar o efeito dos tratamentos sobre molhabilidade, solubilidade e tamanho dos pós liofilizados.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Marolo

O Brasil possui cerca de trinta por cento das espécies de plantas e de animais conhecidas no mundo, e que estão distribuídas em seus diferentes ecossistemas. A região do cerrado abrange aproximadamente uma área de 204 milhões de hectares, aproximadamente 25% do território nacional, distribuída principalmente nos estados da Bahia, Distrito Federal, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Piauí e Tocantins. Até meados deste século, o cerrado era considerado secundário para a produção agrícola. Entretanto, apresenta grande diversificação faunística e florística em suas diferentes fisionomias vegetais (ÁVIDOS; FERREIRA, 2000; ALMEIDA, 1998; SILVA; MELO; FERNANDES, 2011).

O desenvolvimento de pesquisas e tecnologias viabilizaram a sua utilização em bases econômicas. A região dos cerrados é um dos mais importantes pólos de produção de alimentos do país, contribuindo com mais de 25% da produção nacional de grãos alimentícios, além de abrigar mais de 40% do rebanho bovino do país (SILVA; MELO; FERNANDES, 2011).

Dentre a sua biodiversidade, sobressaem às frutíferas, formadas por vários exemplares de diferentes famílias que produzem frutos comestíveis, com formas variadas, cores atrativas e sabor característico; já sendo comercializadas em feiras e com grande aceitação popular.

Atualmente, existem mais de 58 espécies de frutas nativas conhecidas e utilizadas pela população local. Os frutos do cerrado apresentam sabores e aromas peculiares e elevados teores de açúcares, proteínas, sais minerais, ácidos graxos, vitaminas do complexo B e carotenoides (AGOSTINI-COSTA; VIEIRA, 2004; ÁVIDOS; FERREIRA, 2000).

Entre as várias espécies frutíferas de uso popular, algumas são da família *Annonaceae*. Essa família engloba, em média, 130 gêneros e mais de 2300 espécies, constitui a mais diversificada família da ordem *Magnoniales*, com distribuição marcadamente tropical e subtropical em todo o mundo, com predominância na América do Sul. O gênero *Annona* é considerado muito importante economicamente por apresentar algumas espécies que são amplamente cultivadas e comercializadas no Brasil. Tem uma variedade de espécies de frutas exóticas, as quais são aparentemente rústicas e com forma típica tais como a pinha (*Annona squamosa*), graviola (*Annona muricata*) e o marolo (*Annona crassiflora* Mart.) (JOLY, 2002; MELO, 2006; ROESLER et al., 2007b).

A espécie *Annona crassiflora* Mart. é uma árvore nativa do cerrado que tem uma fruta típica conhecida vulgarmente como marolo, araticum, pinha do cerrado, sendo utilizada na medicina alternativa por suas propriedades antifúngica e antibacteriana (CORRÊA; CHAGAS; PIMENTEL, 2007; ROESLER et al., 2007a).

Está distribuído nos seguintes estados brasileiros: Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Distrito Federal, Goiás, Pará, Bahia, Piauí, Tocantins, Maranhão, São Paulo e no Paraná (DAMIANI, 2009; RATTER et al., 2000).

O marolo é um fruto tipo baga, apresenta-se oval arredondado, revestido por casca áspera, de coloração variando do verde, quando em desenvolvimento, ao marrom, quando maduro. Já a coloração da polpa varia do branco ao creme amarelada e é levemente adocicada com sementes numerosas e marrons escuras (MELO, 2006; SOARES et al., 2009).

Quando maduros são grandes, massa aproximada de 1,0 kg; grande número de sementes, 104 em média; com cheiro e sabor característicos e atrativos, sendo muito apreciado pela fauna e pela população local; sua polpa

distingue-se em dois tipos: polpa rósea, mais macia e doce, e polpa amarelada, mais clara, ácida e menos macia. Além de serem desuniformes com grandes variações de massa, forma e volume (ALMEIDA, 1998; MESQUITA et al., 2007).

A produção dos frutos de marolo é sazonal. Sua floração ocorre predominantemente durante os meses de outubro e novembro (LORENZI, 1998). Já a frutificação se inicia em novembro, e a maturação do marolo concentra-se nos meses de janeiro a abril. Em média, 40 frutos despolpados rendem de 50% a 60% de polpa (CARVALHO, 2002; MELO, 2006; SOARES et al., 2009).

É um fruto altamente perecível que pode ser coletado no chão, ou também ser coletado na árvore quando apresentar sinais de abertura da casca no período de fevereiro a março. Neste caso, possui a vantagem dos frutos estarem no estágio de pré-maturação, assim se obtêm frutos íntegros após completar a maturação porque evita a contaminação e perda de material. Isto é visto nos frutos maduros caídos onde a queda provoca aberturas nas cascas que facilitam ao ataque de insetos e desencadeiam reações químicas e enzimáticas. Deste modo, a coleta dos frutos semi-maduros e o seu transporte em embalagens adequadas evita danos as frutas, e conseqüentemente, diminui os desperdícios e logo tem um maior rendimento de polpa processada (ALMEIDA, 1998).

O marolo é uma espécie frutífera nativa do cerrado brasileiro com grande importância socioeconômico e medicinal. Esta fruta é uma excelente fonte de carboidratos, seus níveis lipídicos ( $4,35 \pm 0,42\text{g}/100\text{g}$ ) estão acima do que é considerado normal para maioria das frutas e hortícolas ( $1\text{g}/100\text{g}$ ). (CAVALCANTE et al., 2008; RIBEIRO et al., 2009).

Assim como, seu valor calórico total ( $106,83 \text{ kcal}/100\text{g}$ ) que é relativamente elevado. Os minerais predominantes são o potássio e fósforo, seguido pelo cálcio e magnésio. Também é considerado uma boa fonte de ácido

ascórbico (44,97 mg/100g), além de conter um elevado teor de carotenoides totais e taninos (DRAGANO et al., 2010).

Os produtos processados do marolo, como a geleia e o licor, conservam 75% dos carotenoides presentes na polpa *in natura*, apenas 59% do potencial pró-vitamina A, e, 6 a 14% dos carotenoides totais presentes na polpa, respectivamente. Em relação à vitamina C, a geleia conserva 55% e o licor apenas 4% (MELO, 2006).

Sorveterias de Brasília e Goiânia produzem sorvetes e picolés de marolo. A espécie contribui para a economia informal e formal, durante seu período de frutificação, em todo o cerrado. É importante que pelo menos ¼ dos frutos disponíveis na área não seja coletado, de modo a não comprometer as populações naturais de marolo. Tais populações têm sido drasticamente reduzidas e isoladas em decorrência da devastação produzida pelas macro políticas de expansão agrícola, promovidas para a região do cerrado (TATAGIBA, 2011).

Diante do exposto, seus frutos são altamente consumidos *in natura* pelos nativos ou usados na forma de sucos, licores, sorvetes, geleias, doces diversos e recheios para chocolates e bolos (ALMEIDA, 1998; ROESLER et al., 2007b; SILVA et al., 2008).

A valorização das frutas nativas de cada região, aliando seu uso na fruticultura, é uma alternativa de geração de renda para as populações locais e proteção do meio ambiente. O interesse na caracterização das propriedades de frutas nativas tem crescido a cada dia, ocasionando um aumento no número de pesquisas nessa área (ROESLER et al., 2007a).

O marolo vem despertando grande interesse da pesquisa, principalmente na região Centro-Oeste brasileiro, em face do potencial de tornar-se uma cultura comercial, além de suas propriedades sensoriais (PEREIRA et al., 2008).

Para o estabelecimento da cultura de marolo é imprescindível que os problemas técnicos relacionados como germinação das sementes e controle de pragas sejam resolvidos. Assim a espécie terá grande potencial econômico para exploração agrícola, visto que o marolo está entre as 20 espécies do cerrado mais utilizadas pela população. É muito importante investir no trabalho de domesticação das fruteiras nativas dos cerrados para que possam ser cultivadas em lavouras comerciais. Dessa forma, evita-se o extrativismo predatório, ao mesmo tempo em que se conservam as espécies em seu habitat natural (ÁVIDOS; FERREIRA, 2000).

De acordo com estudo feito por Braga Filho (2009) sobre a produção de marolo no cerrado do estado de Goiás, observou-se a ocorrência desses frutos em 14 áreas de ocorrência natural por três anos consecutivos (2000-2002). Por meio desse ensaio revelou que a variação na produção entre as plantas e as áreas mostra comportamento muito irregular desta espécie, ora produzindo uma quantidade razoável de frutos, ora não apresentando nenhuma produção. Estas plantas, com certeza, mostram potencial produtivo que deve ser levado em consideração nos programas de melhoramento desta espécie, pois o marolo produz poucos frutos por planta, e os frutos aproveitáveis comercialmente são predominantemente das classes pequena (300 g a 600 g) e média (600 g a 1.200 g). Porém, são os frutos grandes (acima de 1.200 g) que alcançam melhores preços. Por isto, na seleção de plantas-matrizes devem-se levar em consideração tanto a produção e a classe dos frutos quanto os atributos de: textura e cor da casca, cor da folha, melhor relação entre frutos aproveitáveis e inaproveitáveis, e características físicas e químicas desejáveis.

## 2.2 Liofilização

Desde épocas bastante remotas, o homem vem desenvolvendo técnicas e métodos de conservação dos alimentos no intuito de permitir seu melhor aproveitamento no seu estado natural. Vários fatores concorrem, com maior ou menor interferência sobre o produto, para garantir a estabilidade e a segurança dos gêneros alimentícios.

A desidratação a vácuo é aplicada, principalmente, a alimentos mais sensíveis ao calor, como algumas frutas e vegetais. Materiais desidratados a vácuo apresentam características sensoriais superiores aos outros métodos de desidratação pela maior retenção dos aromas e dos nutrientes. Contudo, o custo do processo é alto devido aplicação de baixas temperaturas e vácuo.

A liofilização ou criodesidratação (freeze-drying) é um processo de desidratação por sublimação, isto é, a transformação direta do gelo do alimento em vapor d'água, sem passar pelo estado de água líquida. Em condições de pressão e temperatura inferiores às do ponto triplo. Este se refere a coexistência dos três estados de agregação: sólido, líquido e gasoso, em uma dada temperatura e pressão. o ponto triplo da água é definido por uma temperatura de 0,0099 °C e pressão 610,5 Pa (4,58 mmHg). Então a temperatura e pressão mais baixas que a característica do ponto triplo a fase líquida não ocorre, portanto todo o processo de liofilização ocorre em pressão inferior a 4,58 mmHg, para que não exista água em estado líquido durante o processo o que acabaria causando danos estruturais ao produto (ORDÓÑEZ, 2005).

Por trabalhar com baixas temperaturas e, geralmente sob condições de vácuo, esse processo é recomendado para materiais termosensíveis, materiais biológicos (fungos, enzimas, tecidos, sangue), farmacêuticos (antibióticos, soros, vacinas), alimentos (carnes, frutas, hortaliças) e produtos químicos, gerando

produtos de qualidade superior quando comparados com outras técnicas de secagem (RATTI, 2001).

Entre os métodos de secagem conhecidos, a liofilização destaca-se por possibilitar a obtenção de produtos com elevada qualidade, relacionada à estrutura rígida causada pelo congelamento prévio à sublimação. Esta rigidez previne o colapso da matriz sólida remanescente após o processo. O resultado é uma estrutura porosa não encolhida que facilita a rápida e quase completa reidratação (LIAPIS; BRUTTINI, 1994).

O estado sólido da água durante a liofilização protege a estrutura primária e minimiza mudanças na forma do produto, com redução mínima de volume. Além disso, contribui para preservar os componentes como vitaminas e minerais, bem como para manter o sabor e aroma originais (GEORGE; DATTA, 2002; RATTI, 2001).

Os alimentos liofilizados são caracterizados por apresentarem propriedades de alta qualidade, tais como: pequena densidade aparente, alta porosidade, sabor apreciável, retenção de aromas e excelente capacidade de reidratação, comparados com produtos obtidos por outros processos de secagem (KROKIDA *et al.*, 1998).

A liofilização pode apresentar-se como uma alternativa interessante em produtos com propriedades específicas. O adequado processamento e acondicionamento em condições controladas, ou seja, livre de oxigênio e vapor de água, utilizando-se embalagens opacas herméticas e enchimento com gás seco inerte, possibilita a utilização dos produtos em qualquer época com retenção de todas as características físico-químicas, biológicas e sensoriais. Em parte o elevado custo decorrente do processo pode ser contrabalançado pela prolongada vida de prateleira, total e instantânea reconstituição com água, ausência de manuseio e armazenamento sem refrigeração (LIAPIS; BRUTTINI, 1994).

Apesar da elevada qualidade final dos produtos alimentícios liofilizados, a aplicação industrial do processo é bastante limitada, basicamente em função do elevado custo operacional decorrente da sua duração prolongada (RATTI, 2001).

O processo de secagem pode alterar as propriedades físicas e estruturais, resultando em produtos com textura modificada, óptica, propriedades térmicas e nutricionais alteradas. Em vários alimentos, os sólidos estão em um estado amorfo metaestável, que é muito sensível às mudanças de temperatura e umidade. A mudança do estado vítreo para o estado elástico da matriz ocorre na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é específica para cada material e afeta as características químicas e físicas durante o processamento e armazenamento dos alimentos (COLLARES; KIECKBUSCH; FINGER, 2004).

O coeficiente de atividade de água expressa o estado da água em uma solução ou um sólido. A atividade de água e a temperatura de transição vítrea ficam entre os parâmetros que são classicamente avaliados na análise de qualidade dos alimentos desidratados. A extensão da redução e da temperatura de transição vítrea é inter-relacionada com mudanças significativas no volume do material, e podem ser notadas somente se a temperatura do processo ultrapassar a  $T_g$ , a um teor de umidade em particular. Em temperaturas superiores a  $T_g$ , a viscosidade é reduzida consideravelmente, facilitando a deformação do produto (KHALLOUFI; RATTI, 2003).

A liofilização divide-se em três estágios: congelamento, secagem primária e secagem secundária.

#### **a) Congelamento**

O congelamento é o primeiro estágio do processo de liofilização. A finalidade do congelamento dentro desse processo de desidratação consiste na imobilização do produto a ser liofilizado, interrompendo reações químicas e atividades biológicas. O produto a ser liofilizado deve ser resfriado a uma

temperatura sempre abaixo da sua temperatura de solidificação, para garantir que o produto torne-se totalmente cristalino (BOSS, 2004). O método de congelamento preliminar utilizado também pode ter influência na qualidade final dos produtos liofilizados.

O sucesso da liofilização depende significativamente do congelamento, uma vez que os cristais formados nessa etapa definem a forma do poro, o tamanho do poro, a distribuição dos poros e a conectividade dos poros na camada seca formada durante a sublimação, e influenciam, conseqüentemente, os parâmetros que caracterizam a transferência de calor e de massa na estrutura porosa do produto seco durante a secagem primária e secundária. Se os cristais de gelo são pequenos e descontínuos então a taxa de transferência de massa do vapor d'água para a camada seca pode ser limitada. Por outro lado, se o tamanho dos cristais de gelo, forem apropriados e dispersos de forma homogênea na solução congelada, a taxa de transferência de massa do vapor d'água para a camada seca pode ser alta e o produto pode ser seco mais rapidamente (MARQUES, 2008). Sendo assim, o método e a taxa de congelamento influenciam diretamente a taxa de secagem e a qualidade final do produto seco.

Portanto, a fase de congelamento no processo de liofilização deve proporcionar taxas de congelamento satisfatórias para que se formem cristais de gelo contínuos, altamente conectados, e com forma e tamanho ideais para que o poro formado na camada seca durante a sublimação destes cristais de gelo na secagem primária possa permitir altas taxas de transferência de calor e massa na secagem secundária (MARQUES, 2008; PITOMBO, 1999).

#### **b) Secagem primária**

A sublimação ou secagem primária é um fenômeno essencialmente endotérmico, assim, o calor deve ser fornecido ao sistema durante todo o processo para que ocorra a sublimação do solvente. Isso pode ser feito de

diferentes maneiras: mecanismos condutivos, radiação ou combinados (convecção/radiação, condução/radiação) (MARQUES, 2008).

Nessa etapa a água congelada é removida por sublimação, e conforme o gelo sublima, formam-se poros no interior do produto que está sendo seco. O vapor d'água produzido pela sublimação da água congelada é transportado por difusão e fluxo convectivo através dos poros da estrutura da camada de secagem. Este vapor d'água é dirigido para a câmara de secagem do liofilizador que teve sua pressão reduzida a um valor que permita a sublimação do solvente (SAGARA; ICHIBA, 1994).

Quando as moléculas de água sublimam, o vapor d'água formado carrega uma quantidade significativa de calor latente de sublimação, e assim, a temperatura do produto congelado é reduzida (PITOMBO, 1999).

A quantidade de calor que deve ser fornecida ao produto não pode ser aumentada livremente porque existem certas condições limites que tem que ser satisfeitas durante a secagem primária. Uma das limitações é a temperatura máxima que o produto seco (camada seca) pode tolerar sem que haja perda da bioatividade, mudança na coloração, reações químicas, bioquímicas e deformações estruturais na camada seca (MARQUES, 2008).

Outra limitação estar relacionada com a temperatura máxima que a camada congelada pode tolerar para que ela permaneça congelada. A fusão na interface de sublimação ou alguma fusão que aconteça na camada congelada pode ocasionar um aumento de defeitos como encolhimento e topologias estruturais preenchidas com a solução. Quando ocorre a fusão em algum ponto da camada congelada a remoção da umidade por sublimação pode não ocorrer (LIAPIS; BRUTTINI, 1994).

### **c) Secagem secundária**

A secagem secundária consiste na retirada de água que esta ligada a estrutura do material. Ocorre com velocidade menor que a secagem primária, já que a concentração de umidade é menor e a água não está livre. O tipo de fornecimento de calor é o mesmo que na secagem primária (condução, convecção ou radiação) e a temperatura não deve exceder 30 ou 50 °C, dependendo do material, pois entre 10 e 35 °C para produtos sensíveis ao calor e 50 °C para produtos menos sensíveis ao calor (MARQUES, 2008).

Da mesma forma que na secagem primária, a quantidade de calor que deve ser fornecida ao produto não pode ser aumentada livremente porque existem certas condições limites que tem que ser satisfeitas durante a secagem secundária. As restrições estão relacionadas com a quantidade de água ligada do produto e com a temperatura máxima que o produto seco (camada seca) pode tolerar sem que afetem a estabilidade da estrutura (evitando assim o fenômeno de colapso) e a estabilidade do produto durante e após a secagem (LIAPIS; BRUTTINI, 1994).

Essa etapa deve acontecer até que a umidade residual seja tão pequena quanto a que o material necessite para manter sua estabilidade e qualidade por longo tempo. No caso de materiais bioquímicos e farmacêuticos a umidade deve estar entre 0,1-1,0%, e para alimentos, entre 2,0-10,0% (MARQUES, 2008).

## **2.3 Atividade de Água**

A desidratação do produto diminui a quantidade de água disponível, dessa forma, contribui para a conservação e uso prolongado do material. A remoção da água reduz a sua atividade em materiais biológicos, retardando o desenvolvimento de microrganismos e o desencadeamento de reações

bioquímicas, as quais aceleram o processo de deteriorações e, conseqüentemente, levam a perda de qualidade do produto.

A água consiste em um dos componentes mais importantes dos alimentos, afetando suas propriedades, principalmente as físicas. A forma como a água afeta as propriedades do alimento é complexa devido à interação entre a água e o meio, o que envolve a estrutura física, assim como a composição química de vários solutos (PARK; BIN; BROD, 2001).

A água é um dos principais constituintes dos alimentos. Logo, todo alimento contém água, embora esta não se encontre ligada do mesmo modo. Por conseguinte, é de fundamental importância conhecer a atividade de água de um alimento, visto que, por meio dela, podem ser previstas reações químicas e enzimáticas, e desenvolvimento de microrganismos. Além de propor a escolha adequada de embalagem para um produto.

O principal fator na estabilidade de um alimento não é, portanto, o teor de umidade desses, mas, sim, a disponibilidade da água para o desenvolvimento de microrganismos e reações químicas. O conceito da atividade de água é, hoje em dia, universalmente adotado por cientistas e tecnólogos na área de alimentos para quantificar a sua disponibilidade (DITCHFIELD, 2000).

A atividade de água é a razão entre a pressão de vapor da água no alimento e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura do alimento. Desse modo, a atividade de água e a umidade relativa, quando atingido o equilíbrio dinâmico, são numericamente iguais (FADINI *et al.*, 2006). Assim, no equilíbrio a atividade de água ( $a_w$ ) está relacionada com a umidade relativa (% UR) do ambiente como mostra a seguinte equação:

$$a_w = \frac{P_{TV}}{P_V} = \frac{UR}{100}$$

Onde:

$P_w$  = pressão parcial da água contida no alimento;

$P_v$  = pressão de vapor da água pura a mesma temperatura;

UR= umidade relativa;

$a_w$  = atividade de água.

A determinação da atividade de água é uma das medidas mais importantes no processamento e na análise dos materiais biológicos, em virtude da sua relevância no que diz respeito à qualidade e estabilidade. A diminuição da atividade de água com a desidratação da fruta contribui para a conservação e consequente uso prolongado da mesma. Desse modo, a atividade de água de um alimento determina a quantidade de água que tende a permanecer ou sair desse alimento e, conseqüentemente, sua disponibilidade (PARK; BIN; BROD, 2001; SILVA; PARK; MAGALHÃES, 2007).

A textura de um alimento é afetada pela sua atividade de água. No momento do consumo, a maior parte dos alimentos tem uma atividade de água superior a 0,8, o que garante que o alimento esteja tenro e úmido, o que facilita a mastigação, além de ser mais agradável ao paladar. Porém, alimentos nessa faixa de  $a_w$  (>0,8) estão sob risco de desenvolvimento de microrganismos. Se a  $a_w$  for reduzida até um ponto em que não haja a possibilidade de desenvolvimento microbiano, o alimento torna-se desagradável ao paladar (BOURNE, 1987). Como pode ser visto na Figura 1.

As aplicações da atividade de água são muitas e podem sempre ser usadas para melhorar a qualidade de um produto alimentício, facilitando e uniformizando sua fabricação. Ainda existem muitas áreas em que há possibilidade de desenvolvimento de correlações entre as diversas propriedades dos alimentos e a  $a_w$  (DITCHFIELD, 2000).

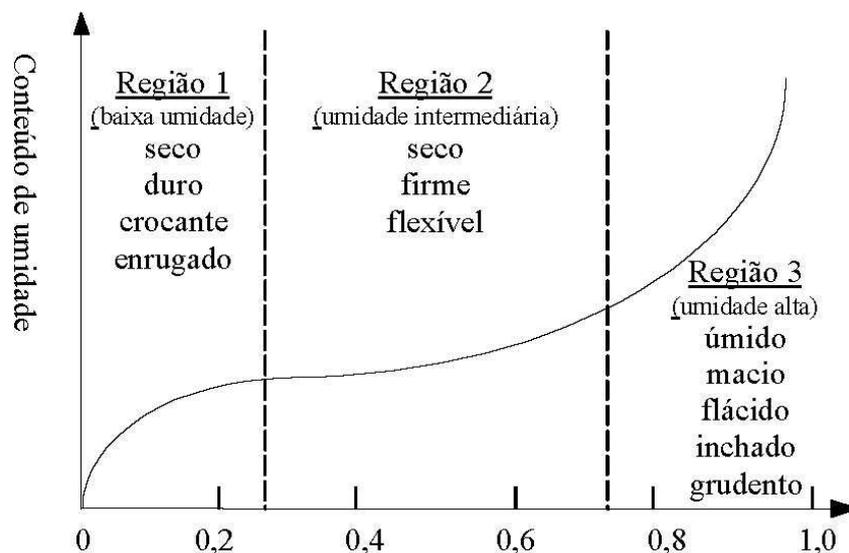


Figura 1 Textura dos alimentos em função da atividade de água

Fonte: (DITCHFIELD, 2000).

A utilização dos depressores constitui o princípio básico dos alimentos que possuem a atividade de água como principal ou como um dos obstáculos para a sua preservação. A ação desses agentes baseia-se na formação de ligações químicas (fundamentalmente pontes de hidrogênio) entre o soluto e a água presente no alimento, tornando-a menos disponível química e biologicamente para reações de deterioração. Existem três classes gerais de compostos químicos utilizados como depressores de atividade de água em alimentos: polióis (propileno, glicol, glicerol, sorbitol), açúcares (sacarose, glicose, frutose) e os sais minerais (cloreto de sódio, cloreto de potássio e lactato de sódio). Os polióis apresentam alta afinidade pela água, são solúveis, têm baixa massa molecular, porém, são mais caros que os açúcares, conferem sabor amargo aos produtos e a adição em altas concentrações acarreta aumento de viscosidade. Os cloretos de sódio e potássio atuam fortemente no abaixamento da atividade de água (ERICKSON, 1982; TORREZAN; JARDINE; VITALI, 1999).

O estado da água nos alimentos resulta da estrutura da molécula da água, e de suas interações com os constituintes presentes nos alimentos. Assim as propriedades da solução são determinadas pelas interações água-água, água-soluto e soluto-soluto (LEWICKI, 2004). As interações entre moléculas de água e soluto são chamadas de hidratação.

Em macromoléculas como proteínas e polissacarídeos, as interações intramoleculares podem formar dois estados de água. Num estado a molécula de água é imobilizada na estrutura da macromolécula, é a chamada água estrutural (ligada). No outro estado o movimento da molécula de água não está completamente restrito, ou seja, a molécula pode se reorientar em relação aos íons, ou ao hidrogênio ligado. Esta água é chamada água hidratada. As interações entre, a água e as macromoléculas, criam uma conformação espacial de biopolímeros (LEWICKI, 2004).

Então, a água é o constituinte dos alimentos que afeta sua segurança, estabilidade, qualidade e propriedades físicas. Assim, a atividade de água é um importante fator na preservação de alimentos porque as alterações físico-químicas, o crescimento microbiológico e as reações das fases lipídica e aquosa que podem ocorrer durante o processamento e armazenagem do produto alimentício dependem diretamente deste parâmetro (JAYARAMAN; GUPTA, 1995).

## **2.4 Higroscopicidade**

Nos alimentos desidratados, onde a água ocorre em proporções mais baixas, este componente é um dos mais importantes. A higroscopicidade é uma característica muito marcante nos alimentos em pó, sendo influenciada pelo conteúdo de umidade do próprio produto (PEREIRA, 2000).

No caso de pós das frutas, os açúcares (sacarose, glicose e frutose) são responsáveis por fortes interações com a molécula de água por causa dos terminais polares presentes nessas moléculas (JAYA; DAS, 2004).

Observa-se nas polpas em pó que a qualidade e a vida de prateleira têm forte dependência com o seu conteúdo de água, o qual exerce influência sobre a palatabilidade, digestibilidade, estrutura física e o manuseio. Deste modo, praticamente todos os processos deteriorativos que acontecem com os alimentos também são influenciados pela concentração e mobilidade da água presente. Além disso, as polpas em pó apresentam fácil reconstituição em água e baixa relação volume/massa, conseqüentemente economiza custos em embalagens e espaço de armazenamento (VIEIRA; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2007).

Os produtos desidratados em pó encontram ampla aplicação em diversas formulações alimentícias de preparo instantâneo e são de fácil utilização em operação de adição e mistura em escala industrial. Estes produtos se caracterizam por possuírem um alto teor de sólidos solúveis com uma porção apreciável no estado amorfo (vítreo), que os torna altamente higroscópicos e sujeitos as mudanças físicas indesejáveis (PEREIRA, 2000).

O potencial higroscópico de alimentos em pó que contêm açúcares está intimamente ligado ao estado destes. Conforme o grau de cristalinidade dos mesmos, os alimentos terão maior ou menor afinidade com a água. Sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água que sólidos cristalinos a baixas atividades de água e somente em altas atividades de água é que ambos absorvem quantidades similares de água (SLOAN; LABUZA, 1975).

Ainda sobre este aspecto, merece ser mencionado que a própria absorção de água por sólidos amorfos (açúcares) pode induzir uma transição deste estado para o estado cristalino, pois, durante o processo de absorção, as moléculas de açúcar adquirem suficiente mobilidade para reestruturarem-se sob forma de uma rede cristalina mais estável, portanto, menos higroscópica (BORGES, 1988).

Alimentos com diferente atividade de água apresentam diferente quantidade de água ligada no material. Esta relação é chamada de isoterma de sorção da água que define o teor de umidade de equilíbrio com diferentes valores de atividade de água em uma temperatura constante.

A higroscopicidade de produtos sólidos porosos é estudada por meio das equações dos modelos matemáticos, os quais descrevem as isotermas de sorção de água, que são representações gráficas da relação existente entre o teor de umidade do material em equilíbrio com diferentes valores de atividade de água a uma determinada temperatura (CORRÊA; MOURE, 2000).

## **2.5 Isotermas de sorção**

O estudo da atividade de água pode ser feito através das isotermas de sorção. Estas equivalem a curvas que descrevem, em uma umidade específica, a relação de equilíbrio do teor total de umidade de um alimento e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura. No entanto, esta relação é complexa e depende dos componentes dos alimentos como gordura, açúcares, amido, proteínas, etc., e afinidade com a água. Assim, cada alimento apresenta características distintas de sorção de umidade, sendo necessária a determinação experimental para cada produto (PARK; BIN; BROD, 2001; SILVA; PARK; MAGALHÃES; 2007; WOLF; SPIESS; JUNG, 1985).

Isotermas de sorção são importantes na análise e montagem de vários processos alimentares, tais como preservação, secagem, definição de embalagens e misturas. As isotermas de sorção podem ser usadas para prever mudanças na estabilidade do alimento e para selecionar o material de embalagem e ingredientes apropriados (KUROZAWA; EL-AOUAR; MURR, 2005; ZHANG et al., 1996).

No processo de secagem, as isotermas são usadas na escolha do ponto final de processamento e no dimensionamento do próprio secador. Esta é uma das aplicações mais importantes das isotermas de sorção. Uma  $a_w$  muito alta ao final do processo implica numa estabilidade reduzida do alimento, enquanto que uma muito baixa requer um alto gasto de energia. A isoterma também é usada no cálculo do tempo de secagem. O primeiro passo para o dimensionamento de qualquer secador é levantar a isoterma de sorção e usar um modelo conveniente (normalmente o de GAB) para aproximar a curva e possibilitar a execução dos cálculos (DITCHFIELD, 2000).

Todos os produtos agrícolas têm a capacidade de realizar trocas de água sob forma de vapor com o ambiente que os envolve. Através dessas trocas o produto absorve ou cede água do ambiente, fenômenos conhecidos, respectivamente, por adsorção e dessorção, de acordo com as propriedades higroscópicas do produto e do ar. Além disso, a afinidade entre a água e os outros componentes (gordura, amido, proteínas, etc.) de um produto, define sua higroscopicidade, na qual vêm a influenciar os processos de manuseio, processamento, estocagem e consumo de materiais biológicos (CORRÊA *et al.*, 2006; PRADO *et al.*, 1999).

É preciso lembrar que as isotermas de sorção podem ser de dois tipos: adsorção e dessorção. A adsorção é obtida quando um material seco é colocado em várias atmosferas, aumentando a umidade relativa e medindo o aumento de peso devido ao ganho de água depois de atingido o equilíbrio. Na dessorção, o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais utilizadas na adsorção, sendo medida a perda de peso (massa), devido à saída de água após equilíbrio. No entanto, a isoterma de dessorção possui valores de umidade de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção a uma dada atividade de água. Estas curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e esta

diferença entre as isotermas é conhecida como o fenômeno de histerese (LABUZA, 1968; PARK et al., 2008).

Os processos de adsorção e dessorção não são completamente reversíveis. Assim, uma distinção pode ser feita entre as isotermas pela determinação do nível de umidade no interior do produto, se está aumentando ou diminuindo (AL-MUHTASEB et al., 2004).

A isoterma divide-se em várias regiões, segundo a quantidade de água presente. No gráfico da Figura 2 podem ser observadas três regiões: região A, para valores de atividade de água entre 0 e 0,35, corresponde à adsorção da camada monomolecular (ou monocamada) de água. Região B, onde se tem adsorção de camadas adicionais sobre a monocamada, para níveis da atividade de água entre 0,35 e 0,60. Região C, que abrange valores de atividade de água acima de 0,60, representa à condensação da água nos poros do alimento, seguida pela dissolução do material solúvel presente (LABUZA, 1968).

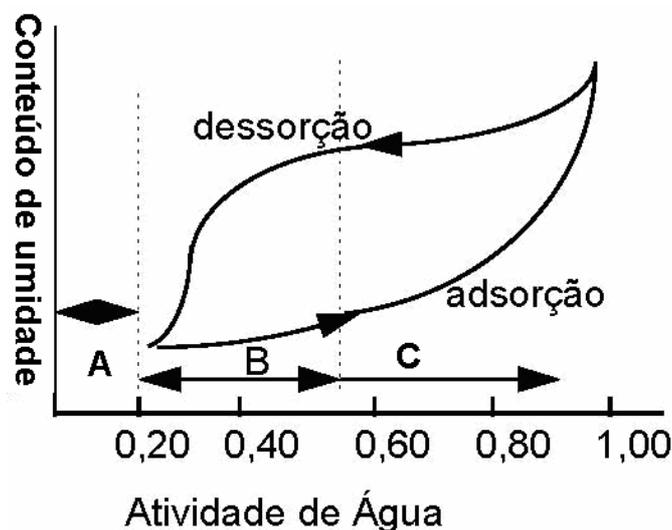


Figura 2 Histerese das isotermas de sorção

Fonte: (LABUZA, 1968).

Por intermédio das curvas de sorção é possível estudar a relação entre atividade de água e o teor de umidade de equilíbrio a dada temperatura. Além de fornecer informações para a realização das etapas de manuseio, secagem, armazenagem e qualidade dos produtos agrícolas (AFONSO JÚNIOR, 2001).

Dentre as muitas utilizações das isotermas de adsorção, elas são úteis para se ter uma ideia mais nítida acerca das propriedades higroscópicas integradas dos numerosos constituintes de um sistema alimentar. Outra finalidade importante é que elas servem para discutir a influência do estado da água no alimento sobre as mudanças de suas propriedades, particularmente interações água-constituintes do alimento, as quais estão implicadas com a estabilidade química, física e microbiológica desses produtos.

A isoterma de um produto relaciona graficamente o conteúdo de umidade de equilíbrio de um produto com a atividade de água do mesmo, a uma temperatura constante (GÁLVEZ; ARAVENA; MONDACA, 2006). Contudo, a umidade de equilíbrio pode ser definida como sendo a quantidade de massa de água por unidade de massa total (base úmida) que um produto contém quando é submetido a condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar (PRADO *et al.*, 1999).

A umidade de equilíbrio também pode ser descrita como a umidade que o produto irá apresentar a uma determinada umidade relativa do ar sob condições controladas de pressão e temperatura. Os dados de umidade de equilíbrio variam com o tipo de sólido (LUZ *et al.*, 2006).

Pode-se deduzir que a umidade residual refere-se a uma porcentagem mínima de umidade que permanece em todo alimento após ter sido desidratado, sendo que quanto maior o nível de açúcar no alimento, maior a dificuldade em se extrair a umidade ou agir como conservante. Recomenda-se que as frutas mais doces contenham um máximo de 20 a 25% de umidade residual após a desidratação (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA; CANAVESI, 2001).

As curvas de equilíbrio higroscópico apresentam grande importância na aplicabilidade da definição dos limites de desidratação (conteúdo de umidade ótimo para armazenagem) dos materiais biológicos como frutas e vegetais. Observaram que quanto menor a umidade da polpa, mais energia é requerida para evaporar a água adsorvida ao produto. Além do que, à medida que a umidade relativa aumenta, mais tempo é necessário para que o equilíbrio higroscópico seja atingido (SILVA; GOUVEIA; ALMEIDA, 2002).

Anselmo *et al.* (2006) reportam que na produção de frutas em pó as isotermas de equilíbrio higroscópico do produto têm por finalidade estabelecer se o produto sob condições específicas de temperatura e umidade relativa do ar tende a sorver ou dessorver água. Nesse sentido, as polpas em pó mantêm uma forte relação entre a qualidade e a vida útil com o seu teor de água, visto que, há influência na patabilidade, digestibilidade, estrutura física e o manuseio (VIEIRA; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2007).

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, que apresentam cinco tipos e que estão mostrados nos gráficos da Figura 3. As isotermas dos tipos I, IV e V não são de interesse para a área de alimentos, de acordo com Brunauer, Emmett e Teller (1938).

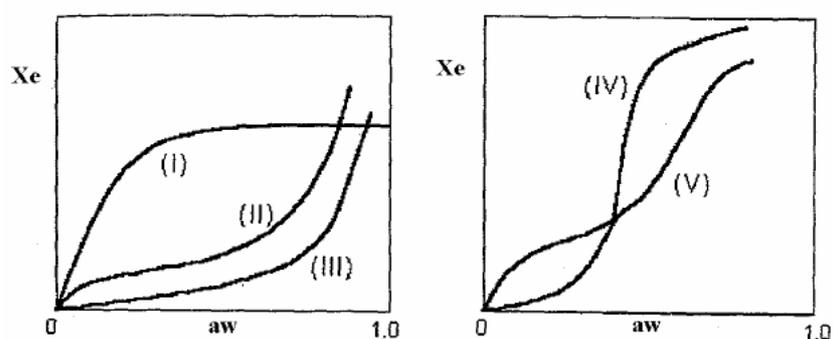


Figura 3 Tipos de formatos de isotermas de adsorção

Fonte: (segundo BET, 1938).

Observa-se, pelos gráficos da Figura 3, que a forma da isoterma varia de acordo com a composição do alimento. O formato da isoterma constitui um subsídio capaz de proporcionar uma melhor caracterização dos principais componentes do alimento responsáveis pela absorção d'água.

## **2.6 Transição vítrea**

O estado físico dos alimentos é, geralmente, governado pela transição de fase dos seus principais componentes. A água é o principal componente e diluente das frutas, aproximadamente 87%. Logo ela afeta significativamente o estado físico e as propriedades dos demais compostos, dentre eles os açúcares e os polissacarídeos, fibras solúveis e insolúveis (ROOS, 1995).

Muitos atributos de qualidade estão relacionados ao estado físico dos ingredientes no produto desidratado. Componentes minoritários, tais como flavours, vitaminas, enzimas e microrganismos no produto desidratado são encapsulados em uma matriz de ingredientes amorfos maiores. Qualquer mudança no estado físico do produto tem a possibilidade de afetar as características físico-químicas destes componentes menores, assim como dos componentes principais do produto. Dois fatores que causam estas mudanças estruturais das partes amorfas da estrutura são armazenamento em altas umidades (o aumento da umidade do material provoca a redução da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , deste) e a temperatura do produto. Quando a temperatura do produto está acima da sua  $T_g$ , a sua estrutura de sólido vítreo amorfo começa a mudar para um estado gomoso, mudança esta que influencia o processo e a qualidade físico-química dos produtos (BHANDARI, DATTA, HOWES, 1997; COLLARES; KIECKBUSCH; FINGER, 2002).

Os materiais podem ser classificados como cristalinos ou amorfos, dependendo, respectivamente, da presença ou ausência da ordem estrutural. A

transição vítrea é um importante efeito térmico utilizado na caracterização de materiais amorfos ou semicristalinos como os polímeros dos alimentos. O fenômeno de transição vítrea se caracteriza por uma variação contínua das variáveis termodinâmicas extensivas em função da temperatura, tais como o volume, a entropia ou a entalpia (AVANSI JR., 2006).

A liofilização reduz a disponibilidade de água do produto aumentando sua durabilidade. Contudo, provoca certas mudanças estruturais nos açúcares como o alto grau de amorfismo, tornando o produto altamente higroscópico e sensível às mudanças físicas, químicas e microbiológicas, as quais prejudicam sua vida de prateleira e estabilidade (ALVES et al., 2008).

Observa-se que o resfriamento rápido de alimentos com elevado teor de água resulta na formação de materiais amorfos vítreos. Isto acontece devido ao aumento da viscosidade e diminuição da mobilidade molecular (difusão) da solução líquida residual (fase unfrozen) retardando ou evitando a cristalização da água (SLADE; LEVINE, 1991; GOFF, 1992). A formação de um estado sólido-vítreo também poderá ocorrer se após a fusão de polímeros cristalinos (como os açúcares), estes forem resfriados ainda mais (ROOS, 1995).

A transição vítrea ocorre dentro de uma faixa de temperaturas, embora seja, frequentemente, referida como uma única  $T_g$ . Geralmente, o valor considerado como a temperatura de transição vítrea é a temperatura inicial (onset) ou a temperatura média (midpoint) da faixa de variação da transição vítreo-gomoso (BHANDARI, DATTA, HOWES, 1997; ROOS, 1995). A  $T_g$  define a mudança de fase de segunda ordem, ou seja, é a temperatura em que ocorre a passagem do estado vítreo para o estado borrachoso, sem a ocorrência de uma mudança estrutural.

Os valores de  $T_g$  de componentes amorfos em alimentos são, frequentemente, determinados por calorimetria de varredura diferencial (DSC). As taxas de resfriamento utilizadas para a formação de material vítreo, bem

como as taxas de aquecimento empregadas em experimentos com DSC afetam a forma e a posição da Tg no termograma, sendo que elevadas taxas de resfriamento fornecem uma Tg maior (THRELFALL, 1995).

A Tg dos açúcares presentes em frutas e vegetais é a responsável pelas transições de fase nestes tecidos em baixos teores de umidade (SÁ; SERENO, 1994). Assim sendo, a cristalização dos açúcares causa as mais drásticas variações nas propriedades físicas de produtos alimentícios. Ela afeta, consideravelmente, a estabilidade dos alimentos e diminui a capacidade de rehidratação dos pós, além afetar as propriedades de textura (ROOS; KAREL, 1992).

Açúcares na forma amorfa possuem instabilidades elevadas, capazes de sofrer o fenômeno de recristalização mediante a adsorção de pequenas quantidades de água. O conhecimento das características de adsorção de água dos açúcares e das condições que governam a transformação do seu estado amorfo em cristalino é de grande importância para se ter uma melhor compreensão dos mecanismos que provocam a perda de fluidez (escoamento) e a formação de aglomerado de alta rigidez (*caking*) em alimentos em pó com alto teor de sólidos solúveis (BHANDARI, DATTA, HOWES, 1997).

Quando o açúcar se encontra no estado cristalino há uma menor possibilidade de ligação com as moléculas de água, por haver maior organização e rigidez do sólido, ao passo que no estado amorfo há uma maior exposição dos grupos funcionais à umidade, permitindo esse tipo de ligação. A sacarose amorfa adsorve água em maior quantidade do que a sacarose cristalina, quando expostas à mesma umidade (CARLOS, RESENDE; CAL-VIDAL, 2005).

A indução da cristalização de açúcares pode ser feita mediante o uso de solventes orgânicos ou aditivos químicos, conforme citam diversos trabalhos. Alguns solventes orgânicos, tais como os álcoois, pelo fato de apresentarem a capacidade de sequestrarem, aceleram a cristalização de açúcares, uma vez que

aumentam a supersaturação. Dessa forma, a adição de álcoois, antes do congelamento, reduz significativamente a solubilidade do açúcar constituinte e promove a sua cristalização pela supersaturação do sistema (CARLOS, RESENDE; CAL-VIDAL, 2005).

Outra alternativa para auxiliar na indução da cristalização seria a adição de pequenos cristais de açúcares que atuam no processo de nucleação heterogênea. A adição de açúcares em pós das frutas liofilizadas também tem função de reter compostos aromáticos durante o processamento (ALVES et al., 2008). Desta maneira, a obtenção de pós no estado cristalino é fundamental para a estabilidade dos mesmos. O estado cristalino é caracterizado pelo arranjo tridimensional ordenado das moléculas, sendo, por isso, um estado de alta estabilidade.

As modificações sofridas na textura dos alimentos (pegajosidade, aglomeração, amolecimento e endurecimento) estão diretamente relacionadas ao fenômeno de transição vítrea que ocorre durante a vida de prateleira do produto (LABUZA et al., 2004).

O efeito plasticizante da água é o principal responsável pela transição do estado vítreo para o borrachoso, principalmente, em produtos secos com elevada concentração de açúcar. A liofilização, devido à rápida remoção de umidade, resulta em produtos no estado vítreo. Após o processamento, os açúcares amorfos vítreos são altamente higroscópicos e absorvem água quando expostos a ambientes com elevada umidade relativa, resultando na cristalização e aglomeração do açúcar, as quais são texturas indesejáveis (BHANDARI, DATTA, HOWES, 1997; LABUZA et al., 2004).

A ocorrência de colapso, em frutas liofilizadas, pode ser considerada para reduções de volumes maiores que 15%. O fenômeno de encolhimento nos tecidos vegetais também tem sido relacionado com a T<sub>g</sub>. O encolhimento nestes tecidos ocorre devido à transição do estado vítreo para o borrachoso do

protoplasma, e não por transições térmicas da parede celular. Na liofilização o colapso é usualmente menos severo ou desprezível. O colapso é responsável pelo encolhimento dos tecidos vegetais e afeta a qualidade do produto, perda de compostos voláteis, perda de capacidade de rehidratação e diminuição da taxa de rehidratação (KHALLOUFI; RATTI 2003).

Os pós de frutas podem apresentar alguns problemas em suas propriedades, como stickiness e alta higroscopicidade, devido à presença de açúcares de baixo peso molecular e ácidos, os quais possuem baixa temperatura de transição vítrea (BHANDARI; HOWES, 2003). Uma alternativa que vem sendo utilizada para secar estes produtos tem sido a adição de aditivos de alto peso molecular no produto, antes de serem secados, para aumentar a temperatura de transição vítrea (SHRESTHA *et al.*, 2007).

## REFERÊNCIAS

- AFONSO JÚNIOR, P. C. **Influência do método de preparo e condições de secagem sobre a qualidade do café durante o período de armazenagem.** Viçosa; Universidade Federal de Viçosa, 2001. 351 p. Tese.
- AGOSTINI-COSTA, T.S.; VIEIRA, R.F. **Frutas nativas do cerrado: qualidade nutricional e sabor peculiar.** Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2004. Disponível em: <<http://www.cenargen.embrapa.br/publica/trabalhos/am2004/arquivos/27100403.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2012.
- ALMEIDA, S. P. **Cerrado: aproveitamento alimentar.** Planaltina: EMBRAPA:CPAC, 1998. 188 p.
- AL-MUHTASEB, A.H.; McMINN, W.A.M.; MAGEEE, T.R.A. Water isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 297-307, 2004.
- ALVES, C. C. O. et al. Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenoides de pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) liofilizada. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 28(4), p. 830-839, out./dez. 2008
- ANSELMO, G. C. S. et al. Determinação da higroscopicidade do cajá em pó por meio de secagem por atomização. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Belo Horizonte, v. 6, n. 2, p. 58-65, 2006.
- AVANSI JÚNIOR, W. **Modificação e cristalização do sistema vítreo BaO-B2O3-RO2 (R=Ti,Si) utilizando a radiação de um laser de CO<sub>2</sub>.** Dissertação de Mestrado, IFSC / USP, 2006. 112 p.
- ÁVIDOS, M. F. D.; FERREIRA, L. T. Frutos dos Cerrados: preservação geral muitos frutos. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 3, n. 15, p. 36-41, jul./ago., 2000. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio15/frutos.pdf>>. Acesso em: 14 de mar. 2011.
- BHANDARI, B.R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problem associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, v. 15, n. 2, p. 671-684, 1997.

BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Relating the stickiness property of foods undergoing drying and dried products to their surface energetics. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 4, p. 781-797, 2005.

BORGES, S.V. **Análise higroscópica e microestrutural de flocos de frutas desidratadas**. 1988. 151 p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, MG, 1988.

BOSS, E.A. **Modelagem e otimização do processo de liofilização**: aplicação para leite desnatado e café solúvel. 2004, 129 p. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Química, Faculdade Estadual de Campinas, SP, 2004.

BOURNE, M.C. Effects of water activity on textural properties of food. *In*: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. **Water activity**: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, 1987. p.75-99.

BRAGA FILHO, J. R. et al.. A produção de frutos de araticum no Cerrado do Estado de Goiás. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal, SP, v. 31, n. 2, p. 461-473, jun. 2009.

BRUNAUER, S.; EMMET, T.H.; TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chem. Soc.**, Easton, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CARLOS, L. A., RESENDE, J. V., CAL-VIDAL, J. Redução da higroscopicidade de pós liofilizados pela indução da cristalização em soluções-modelo de açúcares constituintes de frutas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 2, p. 163-173, 2005.

CARVALHO, J. A. **Marolo**: o doce sabor do cerrado: sugestões de cultivo. [S.l.]: Folha Machadense, 2002.

CAVALCANTE, T. R. M. et al.. Diferentes ambientes e substratos na formação de mudas de araticum. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 30, n. 1, p. 235-240, mar. 2008.

COLLARES, F.P.; KIECKBUSCH, T. G.; FINZER, J. R. D. A transição vítrea em produtos alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**. Preprint Serie, n. 89, 2002. Revisão.

COLLARES, F.P.; KIECKBUSCH, T. G.; FINZER, J. R. D. Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates, **J. Food Eng.** v. 61, p. 261–267, 2004.

CORRÊA, P. C. et al. Equilíbrio higroscópico de milho, alpiste e painço: obtenção e modelagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 162-167, 2006.

CORRÊA, P. G.; CHAGAS, M. G. S.; PIMENTEL, R. M. M. Caracterização morfoanatômica foliar de *Annona crassiflora* Mart.. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p. 816-818, jul. 2007.

CORRÊA, P. C.; MOURE, J. Higroscopicidad y propiedades térmicas de semillas de sorgo. **Alimentacion Equipos y Tecnologia**, Madri, v. 29, n. 1, p. 149 – 153, 2000.

DAMIANI, C. **Caracterização e agregação de valor aos frutos do cerrado: Araçá (*Psidium guineensis* Sw.) e marolo (*Annona crassiflora* Mart.)**. 2009. 171 f. Tese (Doutorado em Ciência dos alimentos) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para medida da atividade de água**. 2000. 146 p. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

DRAGANO, N. R. V. et al.. Influence of Marolo (*Annona crassiflora* Mart.) Pulp Intake on the Modulation of Mutagenic/Antimutagenic Processes and Its Action on Oxidative Stress In Vivo. **Plant Foods Hum Nutr.**, v. 65, p. 319–325, 2010.

ERICKSON, L. E. Recent developments in intermediate moisture foods. **Journal of Food Protection**, Ames, v. 45, n. 5, p. 484-491, oct. 1982.

FADINI, A. L. et al. Isotermas de sorção de umidade e estudo de estabilidade de macadâmias drageadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n° 2, p. 83-88, abr./jun., 2006.

GÁLVEZ, A. V.; ARAVENA, E. L.; MONDACA, R. L. Isotermas de adsorción em farinha de milho (*Zea mays* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 821-827, out./dez., 2006.

GEORGE, J.P.; DATTA, A. K. Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices, **J. Food Eng.** v. 52, p. 89-93, 2002.

GOFF, H.D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. **Food Research International**, v. 25, p. 317-325, 1992.

JAYARAMAN, K. S.; DAS GUPTA, D. K. Drying of fruits and vegetables. *In: Handbook of Industrial Drying*, ed. A S. Mujumdar, New York, Marcel Dekker, p. 643-689, 1995.

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

JOLY, A. B. **Botânica**: introdução à taxonomia vegetal. 13. ed. São Paulo: Nacional, 2002. 295 p.

KHALLOUFI, S.; RATTI, C. Quality deterioration of freeze-dried foods as explained by their glass transition temperature and internal structure. **J. Food Sci.**, v. 68, n. 3, p. 892-903, 2003.

KROKIDA, M. K.; KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B. Effect of freeze-drying on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products, **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 369-380, 1998.

KUROZAMA, L. E.; EL-AQUAR, A. A.; MURR, F. E. X. Obtenção de isoterma de desidratação de cogumelo *in natura* e desidratado osmoticamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 828-834, out./dez. 2005.

LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, 22(3), p. 5-24, 1968.

LABUZA, T., ROE, K., PAYNE, C., PANDA, F., LABUZA, T. J., LABUZA, P. S., KRUSCH, L. Storage stability of dry food systems: influence of state changes during and storage. *In: 14th International Drying Symposium, IDS'2004*, p. 48-68.

LEWICKI, P. P. Water as the determinant of food engineering properties. A review, **Journal of Food Engineering**, 61, p. 483-495, 2004.

LIAPIS, A. I.; BRUTTINI, R. Freeze drying. *In: Handbook of industrial drying*, 2.ed., v. 1, chapt. 10, p. 309-343, 1994.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 2. ed. Nova Odessa: Plantarum, 1998.

LUZ, R. G.; SOUSA, L. H. C. D.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. Estudo das isotermas de equilíbrio do farelo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 408-413, abr./ jun. 2006.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008, 255 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MELO, J. T. Araticum. *In: VIEIRA, R. F. et al. (Ed.). Frutas nativas da Região Centro-Oeste do Brasil*. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2006. p. 62-74.

MESQUITA, M. A. M. et al.. Caracterização de ambientes com alta ocorrência natural de araticum. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 29, n. 1, p. 015-019, abr. 2007.

ORDÓÑEZ, Juan A. **Tecnologia de alimentos**: Componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005. v. 1. 294 p.

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**, Campinas, 21 (1), p. 73-77, jan.-abr. 2001.

PARK, K. J. B. et al. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.

PRADO, M. E. T.; et al. Isotermas de sorção de tâmaras: determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 1, p. 143-146, 1999.

PEREIRA, A. **Avaliação microestrutural de pós de suco de maracujá obtidos por spray drying**. Lavras: UFLA, 2000; 66p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

- PEREIRA, M. F. et al.. Development of microsatellite markers in *Annona crassiflora* Mart., a Brazilian Cerrado fruit tree species. **Molecular Ecology Resources**, v. 8, p. 1329–1331, 2008.
- PITOMBO, R. N. M. Suco de laranja liofilizado: influência da atividade de água e do teor de vitamina C. **Farmácia e Química**, v. 37, p. 45 – 47, 1999.
- RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: review. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 311-319, 2001.
- RATTER, J. A. et al. Estudo preliminar da distribuição das espécies lenhosas da fitofisionomia Cerrado sentido restrito nos estados compreendidos pelo bioma Cerrado. **Boletim do Herbário Ezechias Paulo Heringer**, Brasília, DF, v. 5, p. 5-43, jul. 2000.
- RIBEIRO, M. N. O. et al.. *In vitro* seed germination and seedling development of *Annona crassiflora* Mart. **Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)**, v. 66, n. 3, p. 410-413, may./jun. 2009.
- ROESLER, R. et al. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, 2007a.
- ROESLER, R. et al.. Antioxidant activity of *Annona crassiflora*: Characterization of major components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry Journal**, v. 104, p. 1048–1054, 2007b.
- ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams, **Journal of Food Engineering**, n. 24, p. 339-360, 1995.
- ROOS, Y.; KAREL, M. Crystallization of amorphous lactose, **Journal of Food Science**, 57(3), p. 775-777, 1992.
- SÁ, M. M.; SERENO, A. M. Glass transitions and state diagrams for typical natural fruits and vegetables, **Thermochim. Acta**, 246, p. 285-297, 1994.
- SAGARA, Y., ICHIBA, J. Measurement of transport properties for the dried layer of coffee solution undergoing freeze drying. **Drying Technology**. Tokyo, v. 12, n. 5, p. 1081-1103, 1994.
- SLADE, L. & LEVINE, H. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 30, p. 115-360, 1991.

SLOAN, A.E.; LABUZA, T.P. Humectant water sorption isotherms. **Food Product Development**, Chicago, v. 9, n. 10, p. 68, 1975.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001. 215 p.

SHRESTHA, A. K. et al. Glass transition behavior of apraydried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). **International Journal of Food Properties**, v. 10, p. 661-673, 2007.

SILVA, A. P. P.; MELO, B.; FERNANDES, N. **Fruteiras do Cerrado**. Disponível em: <<http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/fruteiras%20do%20cerrado.html>>. Acesso em: 14 mar. 2011.

SILVA, M. M.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C. Dessorção e calor isostérico em polpa de manga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 123-127, 2002.

SILVA, F.; PARK, K. J.; MAGALHÃES, P. M. Isotermas de dessorção de *Calendula officianalis* L.: determinação experimental e modelagem matemática. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v. 9, n. 1, p. 21-28, 2007.

SILVA, M. R. et al.. Chemical characterization of native species of fruits from savanna ecosystem. **Ciência Rural**, v. 38, n. 6, p. 1790-1793, set. 2008.

SOARES, E. C. et al. Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) pelo processo "foam-mat". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 164-170, maio/ago., 2001.

SOARES, F. P. et al. **Marolo**: uma frutífera nativa do cerrado. Boletim Técnico, Lavras, MG. n. 82, p. 1-17, 2009.

TATAGIBA, F. **Plantas do cerrado**. Disponível em: <[www.biologo.com.br/plantas/cerrado/index.html](http://www.biologo.com.br/plantas/cerrado/index.html)>. Acesso: 18 mar. 2011.

THRELFALL, T. L. Analysis of organic polymorphs: a review. **The Analyst.**, v. 120, p. 2435-2460, 1995.

TORREZAN, R.; JARDINE, J. G.; VITALI, A. A.. Efeito da adição de solutos e ácidos em poupa de goiaba. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 19, n. 1, jan. 1999.

VIEIRA, A. H.; 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, p. 11-20, 1º semestre 2007.

WOLF, W.; SPIESS, W.E.L.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food materials: a bibliography**. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1985.

ZHANG, X.W. et al. Desorption isotherms of some vegetables. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Chichester, v. 70, n. 3, p. 303-306, 1996.

## **CAPÍTULO 2 Características físicas e químicas do pó liofilizado de marolo**

### **RESUMO**

No Cerrado ocorrem diversas espécies frutíferas com grande potencial econômico e nutricional. A *Annona crassiflora* Mart. (marolo, araticum ou pinha do cerrado) é uma espécie frutífera nativa do cerrado, possui alto potencial de uso e características sensoriais peculiares. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar física e quimicamente os pós do marolo liofilizado, por meios das análises: composição centesimal, açúcares solúveis totais, redutores e não redutores, sólidos solúveis, acidez titulável, pH,  $a_w$ , vitamina C, coloração solubilidade, molhabilidade e tamanho de partículas, que foram realizadas utilizando-se metodologias encontradas na literatura especializada e em triplicata. Os resultados obtidos mostraram que o processo de liofilização aumentou a concentração de alguns nutrientes, principalmente dos carboidratos, e reduziu a quantidade de outros, como a fibra, quando se compara com polpa do marolo *in natura*. Somente os dados dos sólidos solúveis, açúcares totais e não redutores, coloração e composição centesimal, exceto a umidade, apresentaram coeficiente de determinação superior a 75%. Dentre os aditivos, destaca-se a influência da maltodextrina com efeitos significativos sobre as análises já citadas, que equivale dizer que quanto menor a concentração do aditivo maior será o efeito na concentração das características propostas. Os pós exibiram boa solubilidade e um tempo curto de molhabilidade. A presença dos aditivos contribuiu para elevação do tamanho de partícula dos pós, como também a sua composição natural que contribui em conjunto para um processo de aglomeração de partículas. Logo, percebe-se que os aditivos aplicados não apresentaram efeitos positivos para o modelo proposto sobre as características físicas e químicas dos pós liofilizados de marolo. Que a comparação da composição física e química entre a polpa *in natura* de marolo e o pó liofilizado mostrou que os componentes foram concentrados na liofilização, e que durante o processamento houve perdas de fibras e vitamina C.

Palavras-chaves: Coloração. Composição física e química. Liofilização. Maltodextrina. Marolo.

## ABSTRACT

Cerrado occur in various fruit species with great economic and nutritional potential. The *Annona crassiflora* Mart. (marolo, soursop or custard apple cerrado) is a native fruit species of the cerrado, has high potential, and peculiar sensory characteristics. The present study aimed to characterize the physical and chemical powders lyophilized marolo, by means of analyzes: proximate composition, total soluble sugars, reducing and non-reducing sugars, soluble solids, titratable acidity, pH, aw, vitamin C, staining solubility, wettability and particle size were carried out using methods found in the literature and in triplicate. The results showed that the freeze-drying process increased the concentration of some nutrients, especially carbohydrates, and reduced the amount of others, such as fiber, as compared with pulp marolo in nature. Only data of soluble solids, total sugars and non-reducing coloration and chemical composition, except moisture, showed coefficient of determination is 75%. Among the additives, there is the influence of maltodextrin with significant effects on the aforementioned analysis, which is to say that the lower the concentration of the additive will be the largest effect on the concentration of the proposed features. The powders exhibited good solubility and wettability short time. The presence of additives contributing to elevation of the particle size of the powders, but also their natural composition it helps in creating a process of agglomeration of particles. Therefore, it can be seen that the applied additives showed no positive effects for the proposed on physical and chemical characteristics of lyophilized powders of marolo model. The comparison of the physical and chemical composition of the pulp in nature and marolo of lyophilized powder showed that the components were concentrated on freeze-drying during processing and there was loss of fiber and vitamin C.

Keywords: Coloration. Freeze-drying. Physical and chemical composition. Maltodextrin. Marolo.

## 1 INTRODUÇÃO

O cerrado constitui um dos principais biomas brasileiros, apresentando uma enorme biodiversidade. Dentre as espécies com potencial de utilização agrícola destacam-se as frutíferas.

As frutas nativas do cerrado possuem um elevado valor nutricional e atributos sensoriais atrativos, como cor, sabor e aroma peculiares e intensos, as quais são ainda pouco exploradas comercialmente. Diversas frutas são encontradas ao longo de todo o cerrado, e o marolo oferece uma polpa de aroma e sabor fortes e distintos.

A composição química e as propriedades físicas são de suma importância para fornecer informações sobre o valor nutricional de um produto, controle de qualidade, desenvolvimento de novos produtos, definir os parâmetros para o tipo de processamento o qual for submetido à matéria prima e os meios necessários para atender as exigências da legislação.

A avaliação quanto às características físicas e químicas de marolo é imprescindível para definir os parâmetros de qualidade. Bem como, aproveitar o excedente da colheita ou mesmo a colheita para o uso industrial, onde há transformação do fruto em outros diversos produtos por intermédio dos processos de conservação de alimentos.

As frutas por serem perecíveis, deterioram em poucos dias, devido a proliferação de microrganismos deteriorantes que se encarregam de alterar os alimentos em decorrência da composição dos seus nutrientes. A liofilização seria uma estratégia para alcançar novos mercados com novos produtos.

São amplamente conhecidas as características de qualidade conferidas pela liofilização aos produtos alimentares, em virtude da ausência de água líquida e uso das baixas temperaturas requeridas no processo. Constitui-se no método de secagem que melhor retém as propriedades sensoriais e nutritivas,

principalmente a estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo.

Adição de algumas substâncias, como sacarose, etanol e maltodextrina ajudam a manter essas características nos produtos liofilizados, já que a sacarose e etanol induzem a cristalização dos açúcares para diminuir o amorfismo típico de produtos liofilizados, e a maltodextrina a evitar a aglomeração das partículas e reduzir a higroscopicidade dos produtos desidratados.

Neste contexto, o objetivo foi avaliar a influência da adição de sacarose, etanol e maltodextrina nas características físico-químicas e centesimal dos pós liofilizados de marolo. Além de analisar as mesmas características para a polpa *in natura* e o pó puro (sem adição de sacarose, etanol e maltodextrina).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparo das amostras

Os marolos foram adquiridos de um produtor rural da cidade de Perdões-MG, da safra de 2012, e transportados até o laboratório de Refrigeração de Alimentos do Departamento de Ciências dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. Os marolos foram selecionados quanto à aparência, ausência de injúrias, podridões e cheiro característico de deterioração.

Os marolos foram lavados para remoção de impurezas superficiais, enxaguados em água corrente e submersos em solução de hipoclorito de sódio a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  (cloro livre) por 20 minutos para a higienização. Em seguida, foram imersas em água potável para o enxágue, e em seguida foram secos em papel toalha e descascados manualmente para remover as cascas.

A polpa foi extraída mecanicamente em despoldadeira semi-industrial, onde foi separada das sementes. A polpa foi agitada em agitador mecânico, e após homogeneização uma parcela da polpa foi reservada para a caracterização da polpa *in natura* do marolo, enquanto a outra foi adicionada de sacarose, etanol e maltodextrina (aditivos) para serem liofilizadas. Seguindo um delineamento composto central rotacional (DCCR) e homogeneizada novamente.

A polpa do marolo adicionada dos aditivos foi acondicionada em potes de vidros e congelada em freezer a  $-30^\circ\text{C}$  para serem liofilizados. As amostras congeladas foram colocadas em liofilizador durante 72 horas. Após a liofilização, o material desidratado foi triturado em um liquidificador da marca Arno durante 3 minutos.

Os pós liofilizados de marolo foram acondicionados em recipientes de plástico que foram higienizados, protegidos com folha de papel alumínio (para

diminuir a entrada de luz) e filme PVC transparentes (para diminuir a entrada de oxigênio), e armazenados a temperatura ambiente de 21°C. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

## **2.2 Características físicas e químicas**

Em todas as determinações físico e químicas as amostras in natura e em pó encontravam-se à temperatura ambiente (20°C), e todas as análises foram realizadas em triplicata.

### **2.2.1 Sólidos Solúveis (SS)**

Estes foram determinados por refratometria, conforme as normas da Association of Official Agricultural Chemists – AOAC (2005), utilizando-se o refratômetro digital (Atago PR-100) e os resultados expressos em °Brix.

### **2.2.2 pH**

O pH foi determinado utilizando-se um pHmetro Schott Handylab, segundo técnica da AOAC (2005).

### **2.2.3 Acidez Titulável (AT)**

A determinação da acidez titulável foi realizada por titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N, usando como indicador a fenolftaleína, de acordo com o Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2008). Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido málico.

#### 2.2.4 Vitamina C

Foi determinada pelo método colorimétrico com 2,4 dinitrofenilhidrazina, segundo Strohecker e Henning (1967). A leitura foi realizada em espectrofotômetro Beckman 640 B, e os resultados expressos em mg ácido ascórbico /100g de polpa.

#### 2.2.5 Açúcares solúveis totais, redutores e não redutores

Os açúcares solúveis totais, redutores e não redutores foram extraídos pelo método Lane-Enyon, citado pela AOAC (2005) e determinados pelo método redutométrico segundo Somogyi, adaptada por Nelson (NELSON, 1944) e os resultados expressos em porcentagem.

#### 2.2.6 Determinação de coloração

A coloração foi mensurada em um colorímetro (Minolta-modelo CR400) com a determinação no modo CIE L\*a\* b\*. Neste sistema de representação de cor, os valores L\*, a\* e b\* descrevem a uniformidade da cor no espaço tridimensional, em que o valor L\* corresponde o quão claro e quão escuro é o produto analisado (0 = preto; 100 = branco). Os valores de a\* correspondem à escala do verde ao vermelho (a\* negativo, verde; a\* positivo, vermelho) e os valores de b\* correspondem à escala do azul ao amarelo (b\* negativo, azul; b\* positivo, amarelo). O ângulo Hue (tonalidade) e a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) foram obtidas pelas equações 1 e 2, respectivamente.

$$h_{ab} = a \tan b^* / a^* \quad (1)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (2)$$

### 2.2.7 Atividade de água

A atividade de água ( $a_w$ ) das amostras foi obtida por leitura direta no termo-higrômetro AQUA-LAB digital, modelo CX-2T (Decagon Devices Inc., EUA), com temperatura controlada de  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### 2.2.8 Umidade

A umidade foi determinada segundo a técnica gravimétrica, onde foi empregado o calor em estufa a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , até a obtenção de peso constante da amostra, segundo método da AOAC (2005).

### 2.2.9 Cinzas

A fração de cinzas foi obtida, gravimetricamente, avaliando-se a perda de peso do material submetido ao aquecimento a  $550^\circ\text{C}$  em mufla (AOAC, 2005).

### 2.2.10 Proteínas

A proteína bruta foi determinada pelo método de Kjeldahl, segundo método da AOAC (2005) e os resultados expressos em porcentagem.

### 2.2.11 Lipídios

A gordura foi determinada pelo método de “Soxhlet”, baseado na perda de peso do material, submetido à extração com éter ou na quantidade de material

solubilizada pelo solvente, segundo método da AOAC (2005) e os resultados expressos em porcentagem.

#### **2.2.12 Fibras**

Determinado pelo método gravimétrico (Weende), segundo as Normas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2008) e os resultados expressos em porcentagem.

#### **2.2.13 Carboidratos**

Os carboidratos foram quantificados por diferença, ou seja, subtraindo-se a concentração de sólidos totais do somatório dos teores de gordura, proteína bruta e cinzas.

#### **2.2.14 Molhabilidade**

Esta propriedade foi medida adaptando-se metodologia proposta por Lannes e Medeiros (2003). O método consistiu na queda de 1,0 g de amostra sobre 200 mL de água destilada a 25 °C, em béquer de 250 mL, sem agitação e medição do tempo necessário para que todas as partículas se molhassem sendo determinado visualmente.

#### **2.2.15 Solubilidade**

Utilizou-se o método descrito por Cano-Chauca et al. (2005). Consiste na transferência de 100 mL de água destilada para um béquer e colocados para agitação a 2500 rpm, em um homogeneizador Ultraturrax. Adiciona-se 1 g do pó cuidadosamente com a agitação mantida por 5 min. Da solução, transferida para um tubo e centrifugada a 2600 rpm por 5 min, retira-se uma alíquota (25 mL) do

sobrenadante, transferida para uma placa de Petri previamente pesada e submetida a secagem por 5 h a 105 °C. Por diferença de peso, o peso final de pó na placa é determinado e calcula-se o percentual de solubilidade.

### **2.2.16 Tamanho de partículas**

As análises de diâmetro médio e distribuição de tamanho das partículas foram realizadas no Instituto de Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

Os diâmetros médios dos pós liofilizados do marolo foram determinados por espalhamento de luz, utilizando *laser* de alta potência em um equipamento Mastersizer 2000, Marca Malvern Instruments, modelo Hydro 2000 MU. A dispersão das partículas foi feita na unidade de dispersão do equipamento, utilizando 600 mL de etanol 92,8% como meio dispersante. O tempo de agitação da solução foi de 10 minutos, e foram feitas 5 medidas com intervalo de 10 segundos de cada amostra. Os dados foram analisados através da teoria de Fraunhofer, a qual o índice de refração da partícula foi desconsiderado, e o modelo de análise foi de partícula esférica.

## **2.3 Planejamento Experimental**

O planejamento experimental foi aplicado para estudar os efeitos das variáveis sacarose, etanol e maltodextrina sobre o comportamento higroscópico e estabilidade da polpa de marolo liofilizada. As concentrações aplicadas de sacarose, etanol e maltodextrina utilizadas no delineamento composto central rotacional (DCCR) foram definidas através de ensaios preliminares (Tabela 1).

Tabela 1 Valores utilizados no DCCR para as variáveis independentes avaliadas no planejamento fatorial  $2^3$

| Variáveis           | Níveis |    |    |     |      |
|---------------------|--------|----|----|-----|------|
|                     | -1,68  | -1 | 0  | 1   | 1,68 |
| Sacarose (g/L)      | 0      | 20 | 70 | 120 | 140  |
| Etanol (g/L)        | 0      | 20 | 70 | 120 | 140  |
| Maltodextrina (g/L) | 0      | 20 | 70 | 120 | 140  |

Foi realizado um DCCR com pontos centrais (nível 0) e pontos axiais (níveis  $\pm \alpha$ ), totalizando 17 ensaios, associado ao método de superfície de resposta (MSR), conforme descrevem Rodrigues e Iemma (2009). A configuração experimental completa é apresentada na Tabela 2.

O modelo polinomial de segunda ordem foi ajustado para os dados experimentais, que podem ser ajustados na equação (3).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + e \quad (3)$$

Onde  $Y_i$  é a variável resposta;  $\beta_0$  é um termo constante;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são os coeficientes lineares (sacarose, etanol e maltodextrina, respectivamente);  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  representam as variáveis codificadas (sacarose, etanol e maltodextrina); “e” é a associação residual dos experimentos. Os modelos estatísticos foram avaliados para cada resposta por meio da análise estatística.

Para a elaboração dos modelos, foi utilizado o *software* Statistica 8.0, com a finalidade de assegurar a validade dos coeficientes dentro de um nível de confiança de 95%, através de análises estatísticas apropriadas. Após a análise estatística dos coeficientes, foi realizada análise de variância (ANOVA), que

consiste na avaliação do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), verificando se o modelo apresenta um ajuste adequado dos dados experimentais.

Tabela 2 Ensaio do planejamento experimental, variando as concentrações dos aditivos sacarose, etanol e maltodextrina nos experimentos

| Ensaio | Variáveis Independentes |        |               |                |              |                     |
|--------|-------------------------|--------|---------------|----------------|--------------|---------------------|
|        | Codificado              |        |               | Real           |              |                     |
|        | Sacarose                | Etanol | Maltodextrina | Sacarose (g/L) | Etanol (g/L) | Maltodextrina (g/L) |
| 1      | -1                      | -1     | -1            | 20             | 20           | 20                  |
| 2      | 1                       | -1     | -1            | 120            | 20           | 20                  |
| 3      | -1                      | 1      | -1            | 20             | 120          | 20                  |
| 4      | 1                       | 1      | -1            | 120            | 120          | 20                  |
| 5      | -1                      | -1     | 1             | 20             | 20           | 120                 |
| 6      | 1                       | -1     | 1             | 120            | 20           | 120                 |
| 7      | -1                      | 1      | 1             | 20             | 120          | 120                 |
| 8      | 1                       | 1      | 1             | 120            | 120          | 120                 |
| 9      | -1,68                   | 0      | 0             | 0              | 70           | 70                  |
| 10     | 1,68                    | 0      | 0             | 140            | 70           | 70                  |
| 11     | 0                       | -1,68  | 0             | 70             | 0            | 70                  |
| 12     | 0                       | 1,68   | 0             | 70             | 140          | 70                  |
| 13     | 0                       | 0      | -1,68         | 70             | 70           | 0                   |
| 14     | 0                       | 0      | 1,68          | 70             | 70           | 140                 |
| 15     | 0                       | 0      | 0             | 70             | 70           | 70                  |
| 16     | 0                       | 0      | 0             | 70             | 70           | 70                  |
| 17     | 0                       | 0      | 0             | 70             | 70           | 70                  |

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de caracterização da polpa de marolo *in natura* e em pó sem aditivos estão apresentados na Tabela 3, onde se calcularam as médias e os desvios-padrão.

Tabela 3 Caracterização físico e química e centesimal da polpa *in natura* e do pó puro liofilizado do marolo, com seus respectivos desvio padrão

| Análises                                | <i>In natura</i> | Pó puro      |
|---|------------------|--------------|
| pH                                      | 4,69 ± 0,01      | 4,53 ± 0,01  |
| Acidez Titulável<br>(% de ácido málico) | 0,67 ± 0,00      | 2,03 ± 0,04  |
| Sólidos solúveis (°Brix)                | 15,00 ± 0,58     | 68,00 ± 1,53 |
| Atividade de água                       | 0,98 ± 0,00      | 0,36 ± 0,00  |
| Vitamina C (mg/100g)                    | 81,50 ± 2,81     | 63,07 ± 2,41 |
| Açúcares totais (%)                     | 13,13 ± 0,68     | 48,93 ± 4,61 |
| Ac. Redutores (%)                       | 7,39 ± 0,38      | 42,57 ± 1,34 |
| Ac. Não redutores (%)                   | 5,74 ± 0,43      | 6,04 ± 3,11  |
| Hue                                     | 85,78 ± 0,16     | 81,51 ± 0,20 |
| ΔE                                      | 0 ± 0,00         | 17,14 ± 0,00 |
| Umidade (%)                             | 75,10 ± 0,06     | 6,28 ± 0,02  |
| Cinzas (%)                              | 1,43 ± 0,22      | 3,32 ± 0,52  |
| Proteínas (%)                           | 6,42 ± 0,10      | 6,77 ± 0,36  |
| Gordura (%)                             | 10,10 ± 0,26     | 9,33 ± 0,23  |
| Fibra (%)                               | 9,47 ± 3,11      | 4,70 ± 0,10  |
| Carboidratos (%)                        | 18,84 ± 0,19     | 69,60 ± 0,50 |

Observa-se que os valores de pH não foram tão distintos entre si e nem dos valores reportados pelos autores Damiani et al. (2011), Silva et al. (2004) e

Agostini, Cecchi e Barrera-Arellano (1995), cujos valores de pH são: 4,49; 4,60; e 4,7. Porém, foram inferiores aos relatados por Corrêa et al. (2011), Dragano et al. (2010), Roesler et al. (2007) e Martins (2006), respectivamente, 4,97; 4,94; 4,8; 5,21, sendo superior aos encontrados por Souza et al. (2012) e Cohen et al. (2010), com valores de 4,44 e 4,08, respectivamente.

Silva, Martins e Deus (2009) avaliaram a variação no valor do pH durante o amadurecimento do marolo, e relataram um pH de 4,29 quando verde, 4,32 no início da maturação e 4,64 quando maduro. Estes não variaram significativamente durante o amadurecimento e aumentaram durante a maturação.

Os autores Corrêa et al. (2011) obtiveram pH superiores ao pó puro liofilizado (4,53) para farinha liofilizada de marolo e farinha seca por ar convectivo, cujos valores são 5,34 e 5,42, respectivamente, enquanto Martins (2006) obteve valor inferior para marolo liofilizado (pH 4,26).

Para Chaves et al. (2004) é importante a determinação do pH de um alimento para observar a influência na palatabilidade, desenvolvimento de microrganismos, temperatura de esterilização, tipo de material de limpeza e desinfecção, escolha do equipamento com o qual se vai trabalhar na indústria, tipo de aditivos e vários outros fatores. Seguindo a classificação dos alimentos quanto ao pH, a polpa *in natura* e o pó puro liofilizado de maralo apresentaram-se como poucos ácidos.

O valor de acidez titulável foi menor para a polpa de marolo *in natura* (0,67g.100g<sup>-1</sup> de ácido málico) e elevada para o marolo em pó puro liofilizado (2,03g.100g<sup>-1</sup> de ácido málico). Possivelmente a acidez do pó foi superior à da polpa *in natura* devido a concentração dos ácidos orgânicos durante a liofilização. Valores estes diferentes dos encontrados por Souza et al. (2012), por Corrêa et al. (2011), por Dragano et al. (2010), por Cohen et al. (2010), por Damiani et al. (2011), por Roesler et al. (2007) e por Silva et al. (2004).

Os autores Silva, Gomes e Martins (2009) analisaram o marolo *in natura*, congelado, branqueado e liofilizado e obtiveram os seguintes valores de acidez: 2,96; 2,35; 2,30 e 1,60g.100g<sup>-1</sup>, respectivamente, observando que a acidez do marolo liofilizado foram inferior a dos demais tipos analisados por estes autores e ao pó puro liofilizado (2,03g.100g<sup>-1</sup> de ácido málico). Este valor foi superior aos valores citados pelos autores Corrêa et al. (2011) para farinha liofilizada de marolo e farinha seca por ar convectivo, os quais reportaram uma acidez de 1,07g.100g<sup>-1</sup> de ácido málico para ambas farinhas. Todavia, foi inferior aos citados por Martins (2006) para as amostras *in natura* e liofilizada, respectivamente, 2,96g.100g<sup>-1</sup> e 3,61g.100g<sup>-1</sup>.

O aumento da concentração dos sólidos solúveis (SS) no pó liofilizado era esperado, decorrente da eliminação de parte da água do produto no processo de secagem, conduzindo a uma concentração nestes teores. Constatou-se que os valores médios dos SS no marolo tanto *in natura* (15°Brix) quanto o em pó (68°Brix) foram superiores aos relatados por Souza et al. (2012), 11,33°Brix, por Silva, Gomes e Martins (2009) na polpa *in natura*, 12°Brix, na congelada, 14°Brix, e na branqueada, 12,20°Brix, e por Martins (2006) que obteve 12,00°Brix. Entretanto, os resultados da polpa *in natura* foram inferiores aos SS reportados por Damiani et al. (2011), 21,4°Brix, Dragano et al. (2010), 20,26°Brix, e Cohen et al. (2010), 21,5%. O teor de SS do marolo minimamente processado variou entre 17,6°Brix e 24,3°Brix (SOARES JUNIOR et al., 2007).

Em geral, a variação observada no teor de SS pode ser atribuída às características próprias dos frutos. Estes teores variam com o local de produção, estágio de maturação dos frutos e a variedade analisada. As frutas com maior teor de SS reduzem proporcionalmente a quantidade de açúcar a ser adicionada na formulação para atingir a concentração de sólidos estabelecida para o produto

final. Em função disto, as frutas com os elevados teores de SS são desejáveis tanto para o consumo *in natura* quanto para a indústria.

A atividade de água ( $a_w$ ) foi 0,98 para o marolo *in natura* e 0,360 para o marolo em pó liofilizado, mostrando que a polpa do marolo possui alta concentração de umidade, podendo deteriorar-se rapidamente. Corrêa et al. (2011) citaram uma  $a_w$  de 0,980 para marolo fresco, 0,163 para a farinha de marolo liofilizada e 0,176 para a farinha de marolo seca com ar convectivo. Silva, Gomes e Martins (2009) reportaram para o marolo *in natura* uma  $a_w$  de 0,984, para amostra congelada foi 0,970, para a branqueada a  $a_w$  foi de 0,960 e para a liofilizada  $a_w$  foi 0,336, e este valor foi inferior ao do pó puro liofilizado. Martins (2006) obteve uma  $a_w$  0,95 para polpa *in natura* e  $a_w$  0,54 para o marolo liofilizado, o que observa que este valor é superior ao do pó puro liofilizado.

Quanto aos teores de vitamina C, observou-se que o teor na polpa *in natura* (81,50 mg/100g) foi superior ao do pó (63,07 mg/100g) o que provavelmente evidencia a degradação da vitamina C com o processamento. Estes são superiores aos encontrados por Pereira et al. (2013) com teor de 0,32 mg/g, Souza et al. (2012) os quais relataram um teor de 59,05 mg/100g e por Dragano et al. (2010) que obtiveram 44,97 mg/100g.

Silva, Martins e Deus (2009) reportaram o teor de ácido ascórbico durante a maturação e obtiveram os seguintes teores quando verde, 25,1 mg/100g, 28,8 mg/100g quando de vez, e 34,0 mg/100g quando maduro. Isso demonstra que a quantidade de ácido ascórbico aumenta com o grau de maturação.

Rufino et al. (2009) propuseram uma classificação para as frutas, em três categorias, de acordo com o teor de ácido ascórbico (vitamina C): baixo teor (< 30mg/100g), médio teor (30 – 50mg/100g) e alto teor de vitamina C (> 50 mg/100g). De acordo com esta classificação tanto a amostra *in natura* quanto o pó puro liofilizado estão inseridos no grupo de alto teor de vitamina C. BRASIL

(2005) recomenda uma ingestão diária de 45 mg de vitamina C por dia para adultos.

Os resultados dos açúcares totais, redutores e não redutores apresentaram os maiores valores no pó que na polpa *in natura*. Possivelmente, isto se deve a concentração dos componentes sólidos ao eliminar a água durante a liofilização.

Os açúcares totais do marolo *in natura* (13,13%) diferenciou dos encontrados por Souza et al. (2012), por Damiani et al. (2011) e Roesler et al. (2007), Martins (2006) e Silva et al. (2004), os quais foram 8,83%, 16,68% e 19,05%, 32,33% e 26,4%, respectivamente. O teor dos açúcares totais do pó puro liofilizado (48,93%) foi altamente superior ao reportado por Martins (2006) para marolo liofilizado (4,54%).

Os açúcares não redutores (5,74%) diferenciaram dos encontrados por Damiani et al. (2011), 4,11%, e por Martins (2006), nas amostras *in natura* e liofilizada, 12,73% e 0,52%, respectivamente.

Os açúcares redutores foram inferiores (7,39%) aos reportados por Damiani et al. (2011), Martins (2006) e Agostini, Cecchi e Barrera-Arellano (1995), respectivamente, 12,38%, 19,60% e 11,3%. Contudo, o teor de açúcar redutor do pó puro liofilizado (42,57%) foi superior ao relatado por Martins (2006), cujo valor foi de 4,02%.

Avaliando-se os valores de do ângulo Hue, que indica a tonalidade em que se encontra a amostra, observa-se que nas tonalidades da polpa *in natura* (85,78) e o pó puro liofilizado (81,51) houve uma redução da tonalidade. Quanto mais próximo o ângulo Hue estiver de 90°, caracteriza a tonalidade amarela. Os pigmentos, os principais responsáveis pela coloração são termolábeis, e a maltodextrina provoca um efeito de diluição dos pigmentos presentes na amostra, havendo perda de nutrientes e da cor do produto.

A diferença da cor,  $\Delta E$ , ficou em torno de 17,14 entre a amostra *in natura* e o pó puro liofilizado. Assim, quanto maior o valor de  $\Delta E$ , maior a diferença total de cor do produto processado em relação ao produto original. Isto, mostra que a liofilização conservou bem os pigmentos da polpa de marolo, mantendo a coloração característica do produto.

O teor de umidade da polpa *in natura* foi de 75,10%, e se assemelha ao valor reportado do Dragano et al. (2010), 75,39%. Porém, foi superior aos teores de umidade encontrados por Damiani et al. (2011), 70,56%, Roesler et al. (2007), 67,85%. Inferiores aos valores reportados por Souza et al. (2012), Cohen et al. (2010), Silva et al. (2008) e Martins (2006), respectivamente, 80,16%, 76,09%, 76,05% e 76,73%.

Os autores Silva, Gomes e Martins (2009) reportaram teores de umidade para polpa *in natura*, congelada, branqueada e liofilizada, respectivamente, 76,7%, 74,2%, 74,0% e 4,53%. O teor de umidade do pó puro liofilizado (6,28%) foi superior ao relatado por estes autores. E foi inferior ao citado por Martins (2006) para marolo liofilizado, 10,40%. Nas frutas, os teores de umidade afetam o rendimento na elaboração de produtos concentrados e/ou desidratados (JESUS et al., 2004).

Segundo Chitarra e Chitarra (2005), a água é o maior componente dos frutos, perfazendo um total de 80% até 95% de sua composição. Por conseguinte, as frutas são alimentos que apresentam elevados teores de umidade, e por isso, estão sujeitas a sofrer inúmeras alterações uma vez que a água é o principal veículo para desencadear os processos de origem química e bioquímica nos alimentos. Logo, a alta concentração de umidade faz com que o marolo seja mais susceptível a deterioração, sendo necessário um rápido consumo após maduro ou rápido processamento tecnológico tais como a produção de sorvetes, doces, geleias, sucos, néctares, produtos desidratados, etc.

Observa-se que os teores de cinzas de 1,43% e 3,32% para o marolo *in natura* e em pó, respectivamente, foram superiores aos citados por Souza et al. (2012), Damiani et al. (2011), Silva et al. (2008), Silva et al. (2004) e Roesler et al. (2007), cujos valores em ordem foram: 0,64%, 0,54%, 1,37%, 0,90% e 0,77%. Silva, Gomes e Martins (2009) citaram teores de cinzas de 0,90% nas amostras *in natura*, 0,85% congelada, 0,76% branqueada e 0,68% liofilizada. Enquanto que Corrêa et al. (2011) reportaram teores superiores de cinzas na amostra *in natura*, na farinha de marolo liofilizada e na farinha seca com ar convectivo, cujos valores foram: 3,38%, 3,43% e 3,44%.

Quanto ao teor de proteínas observou-se que não houve distinção entre o marolo *in natura* (6,42%) e o pó puro liofilizado (6,77%), o que demonstra que a liofilização preservou o teor de proteínas no pó liofilizado. Isto se deve ao ambiente que a liofilização propicia com a pressão do ar diminuída e a imobilização da água em gelo. Os microcristais de gelo evaporam sem romper as estruturas moleculares, feito isso as membranas das proteínas continuam intactas.

Valores estes superiores aos relatados por Souza et al. (2012), Dragano et al. (2010), Damiani et al. (2011), Silva et al. (2008), Roesler (2007) e Silva et al. (2004), os quais reproduziram os seguintes teores de proteínas: 0,92%, 1,15%, 1,99%, 1,22%, 1,80% e 1,1%, respectivamente. Deste modo, Martins (2006) obteve baixos teores tais como 1,14% e 1,00% na polpa *in natura* e liofilizada, respectivamente. Corrêa et al. (2011) reportaram teores superiores para o marolo *in natura*, a farinha de marolo liofilizada e a farinha seca com ar convectivo, 12,51%, 8,18% e 7,68%, respectivamente. Enquanto que Silva, Gomes e Martins (2009) reproduziram baixos teores de proteínas para tanto para o marolo *in natura* quanto para liofilizado, 1,14% e 3,42%, respectivamente.

Os valores de gorduras do marolo *in natura* foram de 10,10% ligeiramente superior ao do pó puro liofilizado (9,33%). Para as amostras

liofilizadas foram relatados valores de gordura de 10,23%, 2,30% e 1,38%, respectivamente, citados por Corrêa et al. (2011), Silva, Gomes e Martins (2009) e Martins (2006).

Souza et al. (2012) observaram valores de 1,84%, Corrêa et al. (2011) 8,44%, Damiani et al. (2011) 1,99%, Dragano et al. (2010) 4,35%, Silva et al. (2008) reportaram valor de 3,83%, Roesler et al. (2007) 3,22% e Martins (2006) 2,30% para amostras *in natura*. Em polpas congeladas foi de 1,04% e branqueadas 1,22% (SILVA, GOMES, MARTINS, 2009).

Em relação ao teor de fibras, esta foi maior na polpa de marolo *in natura* (9,47%) do que no pó liofilizado de marolo (4,70%), o que caracteriza que as alterações na estrutura celular, como porosidade e área superficial da parede celular, podem modificar o teor de fibras durante as etapas da liofilização. O conteúdo de fibra do pó é semelhante ao relatado por Silva et al. (2008), 4,72%. Souza et al. (2012) reportaram 0,13%, Damiani et al. (2011) encontrou 4,46%.

Dragano et al. (2010) citaram 3,56%, e Agostini, Cecchi e Barrera-Arellano (1995) encontraram 5,2%, valores estes inferiores ao do marolo *in natura* (9,47%). Enquanto que Silva, Gomes e Martins (2009) relataram conteúdo de 7,00% de fibras em marolo *in natura* e 6,8% de fibras em polpa congelada. Segundo a Portaria n° 27 (BRASIL, 1998), um produto para ser considerado como fonte de fibras alimentares deve conter um mínimo de 3% em alimentos sólidos, logo, o marolo é uma excelente fonte de fibras alimentares.

O pó liofilizado de marolo obteve um teor de carboidratos superior à da polpa *in natura* de marolo, devido a remoção da água livre formar uma solução concentrada dos componentes sólidos, e conseqüente aumentar a concentração dos carboidratos. Os teores de carboidratos totais de marolo *in natura* (18,84%) foram superiores aos reportados por Souza et al. (2012), Damiani et al. (2011), e Silva et al. (2008), respectivamente, 16,31%, 14,77% e 12,78%, e inferior ao reportado por Dragano et al. (2010), 24,55%.

Corrêa et al. (2011), obtiveram valores de carboidratos para as amostras de marolo *in natura*, farinha liofilizada de marolo e farinha seca com ar convectivo (75,68%, 78,15% e 80,04%, respectivamente), valores estes superiores ao do presente trabalho. Entretanto, foi superior aos dados reportados por Silva, Gomes e Martins (2009) para as amostras de marolo *in natura*, congelada, branqueada e liofilizada (32,3%, 31,25%, 30,98% e 32,07%, respectivamente).

A variação dos resultados obtidos com os relacionados na literatura se deve a variedade, condições climáticas durante a produção, estágio de maturação, tipo de tratamentos empregados durante a pré-colheita, colheita e pós-colheita, tipo de processamento aplicado na conservação do produto e as condições de armazenamento. Todos esses aspectos e outros interferem nas características das frutas e conseqüentemente nos resultados físico-químicos das mesmas. Os resultados obtidos na caracterização físico-química e centesimal para os ensaios dos pós liofilizados do marolo estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

O coeficiente de determinação ou explicação  $R^2$  quantifica a qualidade do ajustamento, pois fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. Varia de 0 a 100%. De acordo com os resultados obtidos, os valores de  $R^2$  devem ser superiores a 75% para serem considerados com bom ajuste (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

As Tabelas 4 e 5 corroboram que os parâmetros de atividade de água, pH, acidez titulável, vitamina C, açúcares totais, açúcares redutores e umidade tiveram valores de  $R^2$  inferiores a 75%, o que impossibilita o ajuste de um bom modelo e a construção das superfícies de resposta. Visto que, os valores de  $R^2$  medem a proporção da variável dependente que é explicada pela variável independente. Deste modo, os valores de  $R^2$  para as variáveis atividade de água,

pH, acidez titulável, vitamina C, açúcares totais, açúcares redutores e umidade indicam que menos do que 75% da variação observada podem ser relacionadas às variações nas concentrações de sacarose, etanol e maltodextrina.

Tabela 4 Dados experimentais da atividade de água ( $a_w$ ), pH, acidez (em % de ácido málico), sólidos solúveis (SS em °Brix), coloração (ângulo Hue e  $\Delta E$ ) e vitamina C (mg/100g de polpa) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos pós liofilizados do marolo

| Ensaio <sup>1</sup> | $a_w$ | pH   | AT   | SS    | Hue   | $\Delta E$ | Vit. C  |
|---------------------|-------|------|------|-------|-------|------------|---------|
| 1                   | 0,339 | 4,63 | 1,27 | 75,33 | 80,62 | 68,42      | 128,893 |
| 2                   | 0,502 | 4,61 | 1,01 | 79,67 | 82,72 | 65,80      | 91,720  |
| 3                   | 0,282 | 4,52 | 1,04 | 70,00 | 82,80 | 64,67      | 120,997 |
| 4                   | 0,322 | 4,64 | 1,01 | 82,67 | 81,03 | 64,53      | 86,775  |
| 5                   | 0,410 | 4,59 | 1,37 | 82,67 | 78,76 | 62,68      | 136,437 |
| 6                   | 0,482 | 4,59 | 1,05 | 85,67 | 76,53 | 63,85      | 80,522  |
| 7                   | 0,356 | 4,72 | 1,03 | 84,67 | 79,44 | 67,46      | 136,144 |
| 8                   | 0,416 | 4,61 | 0,67 | 80,33 | 66,59 | 49,65      | 193,388 |
| 9                   | 0,351 | 4,76 | 1,01 | 80,33 | 82,83 | 76,72      | 119,942 |
| 10                  | 0,443 | 4,75 | 0,98 | 86,00 | 80,55 | 59,91      | 120,645 |
| 11                  | 0,354 | 4,65 | 1,01 | 83,00 | 81,54 | 69,75      | 144,772 |
| 12                  | 0,408 | 4,68 | 1,01 | 80,33 | 61,96 | 47,12      | 102,938 |
| 13                  | 0,331 | 4,73 | 1,03 | 77,00 | 83,91 | 76,80      | 115,772 |
| 14                  | 0,342 | 4,66 | 0,67 | 88,33 | 76,58 | 65,20      | 72,802  |
| 15                  | 0,404 | 4,73 | 0,73 | 80,33 | 80,11 | 63,45      | 93,987  |
| 16                  | 0,374 | 4,74 | 0,67 | 83,00 | 82,38 | 75,09      | 162,124 |
| 17                  | 0,399 | 4,75 | 1,03 | 79,33 | 80,93 | 70,58      | 99,909  |
| $R^2$               | 0,66  | 0,54 | 0,63 | 0,81  | 0,82  | 0,76       | 0,38    |

<sup>1</sup>Os ensaios são constituídos pela polpa de marolo com os aditivos (sacarose, etanol e maltodextrina) em proporções de 0%, 2%, 7%, 12% e 14%.

Tabela 5 Dados experimentais de açúcares totais (AT), açúcares redutores (AR), açúcares não redutores (ANR), umidade (U), cinzas, fibras, proteínas (PTN), gordura (gord) e carboidratos (CB), expressos em porcentagem, de acordo com o planejamento experimental, e o seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos pós liofilizados do marolo

| Ensaio <sup>1</sup>  | AT     | AR    | ANR   | U     | Cinzas | Fibras | PTN   | GOR   | CB     |
|----------------------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 1                    | 81,07  | 25,02 | 53,24 | 5,096 | 3,701  | 4,900  | 6,038 | 8,300 | 71,965 |
| 2                    | 90,22  | 18,36 | 68,26 | 6,136 | 2,547  | 2,800  | 4,113 | 5,600 | 78,803 |
| 3                    | 81,88  | 24,50 | 54,51 | 3,693 | 3,767  | 3,600  | 5,950 | 7,550 | 75,440 |
| 4                    | 111,18 | 18,53 | 88,01 | 5,079 | 2,309  | 2,500  | 4,113 | 4,650 | 81,349 |
| 5                    | 59,69  | 18,25 | 39,36 | 6,298 | 2,498  | 3,300  | 4,200 | 3,950 | 79,753 |
| 6                    | 61,18  | 16,35 | 42,58 | 8,317 | 1,780  | 3,133  | 3,413 | 1,900 | 81,457 |
| 7                    | 61,49  | 22,66 | 36,88 | 4,954 | 2,395  | 4,250  | 5,163 | 3,400 | 79,838 |
| 8                    | 58,02  | 12,98 | 42,79 | 8,204 | 1,522  | 4,500  | 3,238 | 1,200 | 81,336 |
| 9                    | 78,84  | 20,94 | 55,00 | 4,839 | 3,018  | 5,075  | 5,863 | 8,250 | 72,955 |
| 10                   | 84,39  | 20,73 | 60,47 | 6,330 | 1,959  | 3,000  | 3,850 | 1,750 | 83,111 |
| 11                   | 89,17  | 19,82 | 65,88 | 5,275 | 2,575  | 4,850  | 5,425 | 3,000 | 78,875 |
| 12                   | 91,10  | 26,34 | 61,52 | 7,411 | 2,343  | 5,525  | 5,163 | 1,800 | 77,758 |
| 13                   | 91,75  | 21,41 | 66,81 | 5,124 | 3,019  | 4,500  | 6,125 | 6,050 | 75,182 |
| 14                   | 79,23  | 24,28 | 52,20 | 4,893 | 2,057  | 2,967  | 4,113 | 1,750 | 84,220 |
| 15                   | 92,01  | 22,98 | 65,58 | 6,212 | 2,467  | 6,200  | 4,288 | 3,800 | 77,034 |
| 16                   | 89,93  | 22,14 | 64,40 | 5,672 | 2,485  | 4,167  | 5,688 | 3,350 | 78,638 |
| 17                   | 97,77  | 21,76 | 72,20 | 6,013 | 2,537  | 6,800  | 5,163 | 3,250 | 76,236 |
| <b>R<sup>2</sup></b> | 0,74   | 0,46  | 0,79  | 0,62  | 0,94   | 0,73   | 0,83  | 0,94  | 0,93   |

<sup>1</sup>Os ensaios são constituídos pela polpa de marolo com os aditivos (sacarose, etanol e maltodextrina) em proporções de 0%, 2%, 7%, 12% e 14%.

Os resultados das análises de regressão dos valores de sólidos solúveis, coloração (ângulo Hue e  $\Delta E$ ), açúcares não redutores, cinzas, proteínas, gordura

e carboidratos dos ensaios com sacarose, etanol e maltodextrina estão apresentados nas Tabelas 6, 8, 10, 11, 13, 15, 16 e 17.

Pode-se observar através dos resultados de  $p$ -valor (Tabela 6) que as condições das variáveis independentes (sacarose, etanol e maltodextrina), a maltodextrina apresentaram efeito significativo ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente determinada (sólidos solúveis). Observando também maior efeito da maltodextrina em relação a sacarose. Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta na Figura 1. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para os resultados de sólidos solúveis foi de 80,94%, e o  $p$ -valor foi válido a 95% de confiança.

Tabela 6 Efeito estimado para o conteúdo de sólidos solúveis em °Brix dos pós liofilizados do marolo

| Fator                    | Efeito   | Erro Padrão | t(7)     | p         |
|--------------------------|----------|-------------|----------|-----------|
| Intercepto               | 81,05398 | 1,092020    | 74,22392 | 0,000181  |
| (1) Sacarose (g)(L)      | 3,69176  | 1,026243    | 3,59735  | 0,069334  |
| Sacarose (g)(Q)          | 0,50900  | 1,130589    | 0,45021  | 0,696653  |
| (2) Etanol (g)(L)        | -1,48726 | 1,026243    | -1,44923 | 0,284301  |
| Etanol (g)(Q)            | -0,55392 | 1,130589    | -0,48994 | 0,672648  |
| (3) Maltodextrina (g)(L) | 6,55292* | 1,026243*   | 6,38535* | 0,023659* |
| Maltodextrina (g)(Q)     | 0,15470  | 1,130589    | 0,13683  | 0,903698  |

Erro puro = 3,59;  $R^2 = 80,94\%$

A adição de maltodextrina antes da desidratação aumenta o conteúdo de sólidos totais e a temperatura de transição vítrea da matriz a ser seca, reduzindo a quantidade de água a ser evaporada, o que acarreta a diminuição da umidade e higroscopicidade dos pós produzidos, aumentando a estabilidade do pó liofilizado, podendo o produto ser estocado por um período de tempo maior (ABADIO et al., 2004; QUEK et al., 2007; FERRARI; RIBEIRO, 2012).

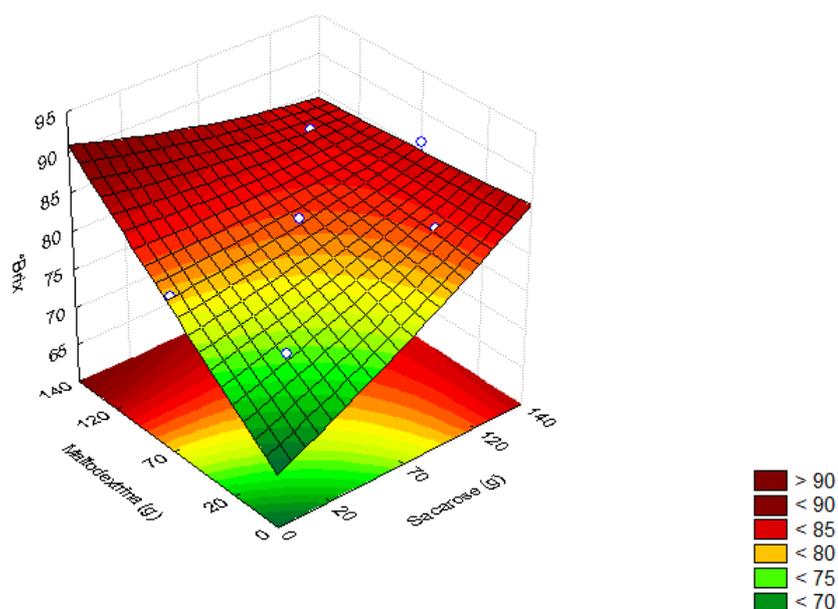


Figura 1 Resultados do teor de sólidos solúveis como uma função das concentrações de sacarose e maltodextrina

O acréscimo no teor de sólidos solúveis totais pode ser explicado pela maior concentração de açúcares no produto liofilizado. A redução no teor de água de um vegetal é acompanhada pela maior concentração de açúcares, em consequência, maior concentração também de sólidos solúveis totais (SANTOS et al., 2013).

Analisando-se a Tabela 7 da Anova para o teor de sólidos solúveis, verifica-se que o  $F_{\text{calculado}}$  (3,30) é menor do que o  $F_{\text{tabelado}}$  (3,68). Pode-se observar através dos resultados de ( $p$  valor) que as condições das variáveis independentes (sacarose, etanol e maltodextrina) não tiveram efeito significativo ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente determinada (SS).

Tabela 7 Análise de variância (ANOVA) para o teor de sólidos solúveis dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrado médio | Fcalculado | <i>p</i> valor |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------------|----------------|
| Regressão         | 245,120941         | 9                 | 27,23566       | 3,30       | 0,0646         |
| Resíduos          | 57,7157            | 7                 | 8,2451         |            |                |
| Total             | 302,8366           | 16                |                |            |                |

Os resultados da Tabela 8 mostram que as variáveis independentes (etanol e maltodextrina) tiveram efeito negativo significativo ( $p < 0,05$ ) sobre a forma linear e quadrática do etanol e apenas linear da maltodextrina, em relação a resposta da variação na tonalidade dos ensaios. Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta na Figura 2. O coeficiente de correlação obtido ( $R^2 = 0,83$ ) foi representativo e o  $p$ -valor para o ângulo Hue foi válido a 95% de confiabilidade.

Tabela 8 Efeito estimado para o ângulo Hue dos pós liofilizados do marolo

| Fator                    | Efeito     | Erro Padrão | t(7)      | p         |
|--------------------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| Intercepto               | 1,415021   | 0,035731    | 39,60193  | 0,000000  |
| (1) Sacarose (g)(L)      | -0,037178  | 0,033579    | -1,10718  | 0,304806  |
| Sacarose (g)(Q)          | 0,015149   | 0,036993    | 0,40950   | 0,694415  |
| (2) Etanol (g)(L)        | -0,105092* | 0,033579*   | -3,12969* | 0,016617* |
| Etanol (g)(Q)            | -0,107722* | 0,036993*   | -2,91193* | 0,022598* |
| (3) Maltodextrina (g)(L) | -0,093297* | 0,033579*   | -2,77844* | 0,027360* |
| Maltodextrina (g)(Q)     | -0,002672  | 0,036993    | -0,07224  | 0,944431  |

Erro puro = 0,0004;  $R^2 = 83,40\%$

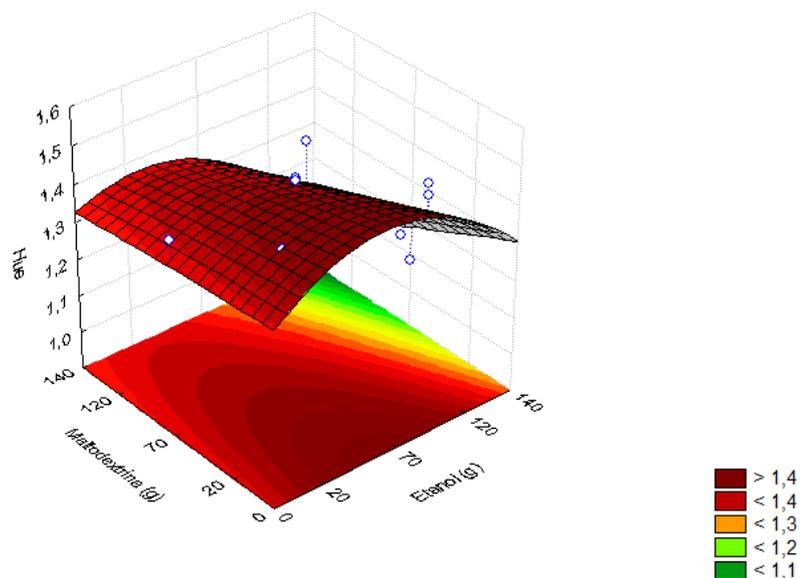


Figura 2 Resultados do ângulo Hue como uma função das concentrações de maltodextrina e etanol

De acordo com os valores do ângulo Hue (h), que indica o ângulo de refletância da cor na superfície do material, observa-se uma redução significativa deste parâmetro para o produto liofilizado. A baixa temperatura (-50°C) associada à pressão de vácuo requeridas no processo de liofilização podem ter influenciado no processo degradativo dos carotenóides abundantes da polpa do marolo. Esta redução está associada à diminuição deste pigmento amarelo que possui estrutura química instável, ou seja, facilmente reativa (SANTOS et al., 2013).

Deste modo, quanto mais aumenta a concentração do etanol e maltodextrina, menor será a resposta do ângulo Hue. De acordo com o sistema CIELAB, se o ângulo estiver entre 0° e 90°, quanto maior este for, mais amarelo é o fruto, e, quanto menor for, mais vermelho é o fruto.

Segundo Ambrósio et al. (2006), os pigmentos podem ter sido “lavados” dos frutos, com a adição do etanol, cujo efeito apresentado foi maior comparado com o efeito da maltodextrina, fato demonstrado pela coloração alaranjada detectada visualmente nas amostras dos pós do marolo liofilizados.

Em relação ao efeito da maltodextrina, maiores concentrações provocam um efeito de diluição dos pigmentos presentes na amostra, havendo perda de nutrientes e da cor do produto, o que diminui a qualidade dos pós produzidos (FERRARI; RIBEIRO, 2012).

A Tabela 9 da Anova para o ângulo Hue, verifica-se que o  $F_{\text{calculado}}$  (3,63) é menor do que o  $F_{\text{tabelado}}$  (3,68). Desta forma, observa-se que os resultados de ( $p$  valor) para as variáveis independentes (sacarose, etanol e maltodextrina) não tiveram efeito significativo ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente o ângulo Hue.

Tabela 9 Análise de variância (ANOVA) para o ângulo Hue dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrado médio | $F_{\text{calculado}}$ | $p$ valor |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------------------------|-----------|
| Regressão         | 0,125763           | 9                 | 0,013974       | 3,63                   | 0,05147   |
| Resíduos          | 0,026924           | 7                 | 0,003846       |                        |           |
| Total             | 0,152687           | 16                |                |                        |           |

A Tabela 10 mostra que as concentrações de sacarose, etanol e maltodextrina não apresentaram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ) para a resposta do  $\Delta E$ , mesmo tendo um  $R^2$  igual a 76,04%. Em virtude disso, não pode-se afirmar que a concentração destes aditivos tem um efeito sobre a forma linear e quadrática do modelo proposto para descrever a resposta da variação de  $\Delta E$  aos ensaios, visto que não apresentou significância.

Tabela 10 Efeito estimado para a resposta do parâmetro de cor  $\Delta E$  dos pós liofilizados do marolo

| Fator                    | Efeito   | Erro Padrão | t(7)     | p        |
|--------------------------|----------|-------------|----------|----------|
| Intercepto               | 69,86155 | 3,383432    | 20,64813 | 0,002337 |
| (1) Sacarose (g)(L)      | -6,97996 | 3,179635    | -2,19521 | 0,159346 |
| Sacarose (g)(Q)          | -2,01212 | 3,502933    | -0,57441 | 0,623687 |
| (2) Etanol (g)(L)        | -7,68661 | 3,179635    | -2,41745 | 0,136849 |
| Etanol (g)(Q)            | -9,01303 | 3,502933    | -2,57299 | 0,123650 |
| (3) Maltodextrina (g)(L) | -5,75863 | 3,179635    | -1,81110 | 0,211827 |
| Maltodextrina (g)(Q)     | -0,10861 | 3,502933    | -0,03100 | 0,978082 |

Erro puro=34,50;  $R^2=76,04\%$

Os resultados mostrados na Tabela 11 demonstram que a variável maltodextrina na forma linear teve efeito negativo em resposta a variação do teor dos açúcares não redutores para todos os ensaios dos pós liofilizados de marolo. Contudo, esta negatividade refere-se que quanto maior a concentração da maltodextrina menor será seu efeito na concentração dos açúcares não redutores.

Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta nas Figuras 3 e 4. A presença da maltodextrina foi significativa a 5% de probabilidade, e o teor dos açúcares não redutores teve um coeficiente de correlação de 78,92% da variação total inerente a essa atividade.

Tabela 11 Efeito estimado para açúcares não redutores dos pós liofilizados do marolo

| Fator                   | Efeito    | Erro Padrão | t(7)      | p         |
|-------------------------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| Intercepto              | 67,8404   | 2,424227    | 27,98434  | 0,001274  |
| (1)Sacarose (g)(L)      | 9,7963    | 2,278207    | 4,30000   | 0,050057  |
| Sacarose (g)(Q)         | -9,8153   | 2,509849    | -3,91070  | 0,059601  |
| (2)Etanol (g)(L)        | 1,6739    | 2,278207    | 0,73476   | 0,538959  |
| Etanol (g)(Q)           | -5,5894   | 2,509849    | -2,22698  | 0,155831  |
| (3)Maltodextrina (g)(L) | -18,6110* | 2,278207*   | -8,16916* | 0,014656* |
| Maltodextrina (g)(Q)    | -8,5615   | 2,509849    | -3,41117  | 0,076241  |

Erro puro=17,70;  $R^2 = 78,92\%$

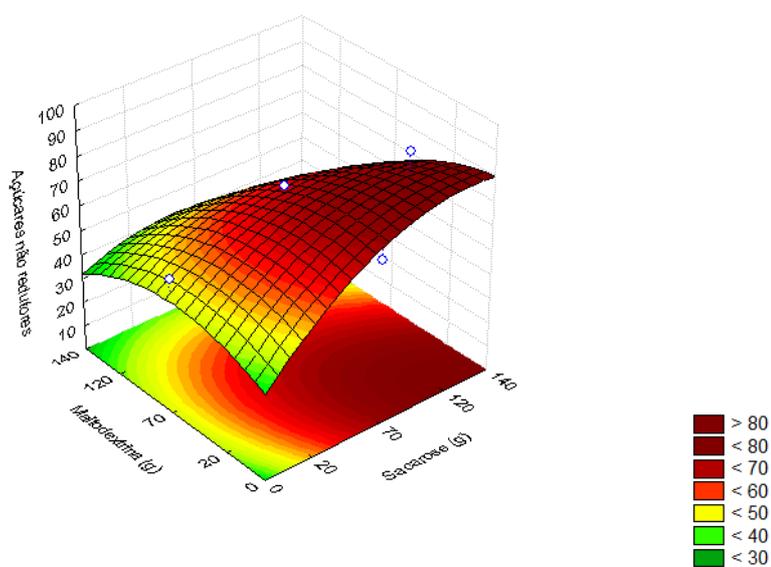


Figura 3 Resultados dos teores de açúcares não redutores como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose

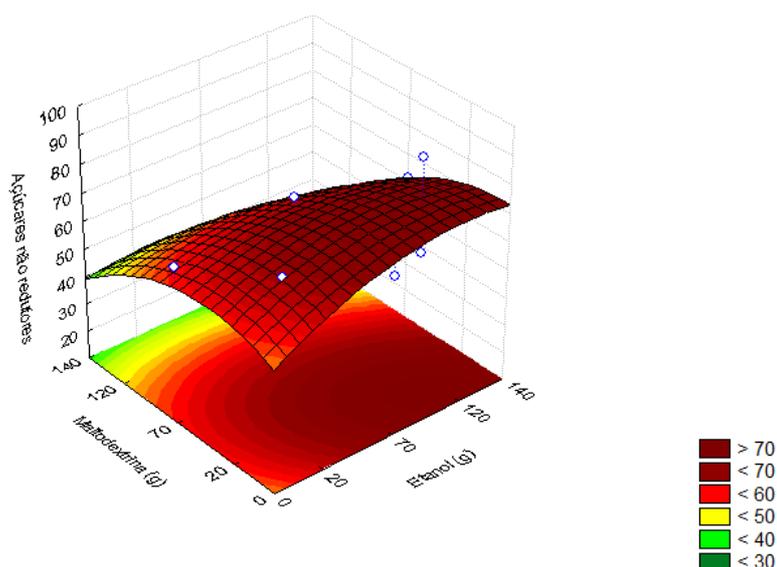


Figura 4 Resultados dos teores de açúcares não redutores como uma função das concentrações de maltodextrina e etanol

Os dados da Anova (Tabela 12) para o teor de açúcares não redutores mostra que o F calculado (2,91) é menor do que o F Tabelado (3,68). Pode-se observar através dos resultados de ( $p$  valor) que as condições das variáveis independentes (sacarose, etanol e maltodextrina) não tiveram efeito significativo ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente de açúcares não redutores.

Tabela 12 Análise de variância (ANOVA) para o teor dos açúcares não redutores dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrado médio | F calculado | $p$ valor |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------------|-----------|
| Regressão         | 2212,634           | 9                 | 245,8482       | 2,911       | 0,0863    |
| Resíduos          | 591,070            | 7                 | 84,439         |             |           |
| Total             | 2803,703           | 16                |                |             |           |

Constata-se que os resultados dos efeitos estimados para o conteúdo de cinzas (Tabela 13) indicam que todas as variáveis independentes na forma linear tiveram efeito negativo significativo ao nível de 5% de probabilidade. Esta negatividade expressa que a sacarose, etanol e maltodextrina apresentam os melhores resultados nas menores concentrações utilizadas no DCCR para os pós liofilizados de marolo. Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta nas Figuras 5, 6 e 7.

Tabela 13 Efeito estimado para o conteúdo de cinzas dos pós liofilizados do marolo

| Fator                   | Efeito     | Erro Padrão | t(7)      | P         |
|-------------------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| Intercepto              | 2,491661   | 0,021127    | 117,9353  | 0,000072  |
| (1)Sacarose (g)(L)      | -0,876748* | 0,019855*   | -44,1580* | 0,000512* |
| Sacarose (g)(Q)         | 0,025645   | 0,021874    | 1,1724    | 0,361781  |
| (2)Etanol (g)(L)        | -0,135503* | 0,019855*   | -6,8247*  | 0,020803* |
| Etanol (g)(Q)           | 0,004604   | 0,021874    | 0,2105    | 0,852776  |
| (3)Maltodextrina (g)(L) | -0,842069* | 0,019855*   | -42,4114* | 0,000555* |
| Maltodextrina (g)(Q)    | 0,060655   | 0,021874    | 2,7730    | 0,109163  |

Erro puro=0,0013;  $R^2= 93,91\%$

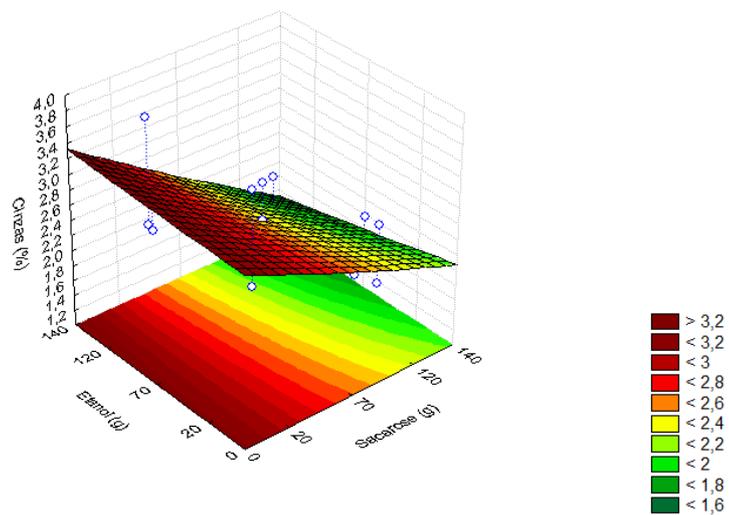


Figura 5 Resultados dos teores de cinzas como uma função das concentrações de etanol e sacarose

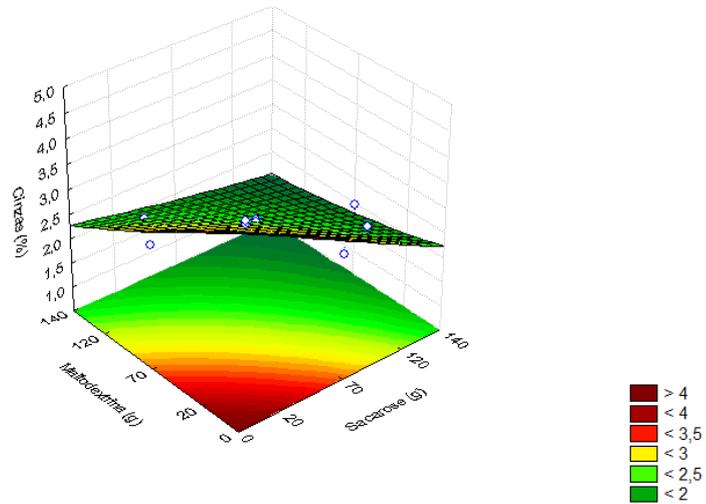


Figura 6 Resultados dos teores de cinzas como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose

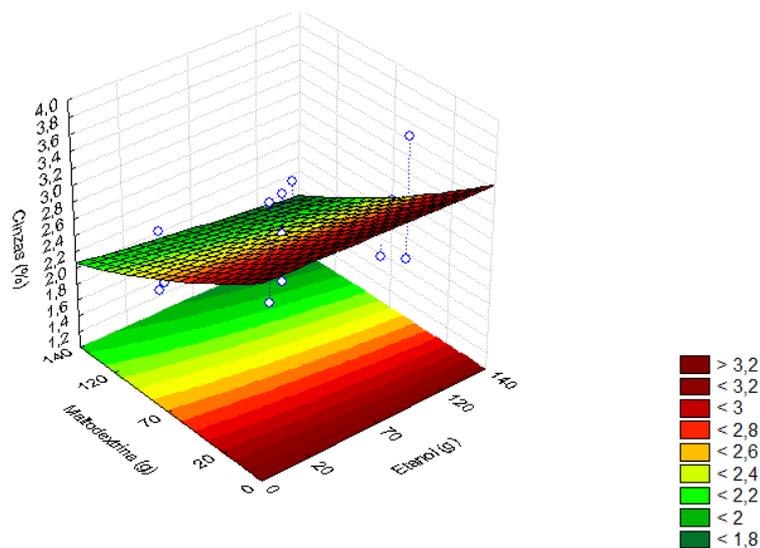


Figura 7 Resultados dos teores de cinzas como uma função das concentrações de maltodextrina e etanol

Na Tabela 14 da Anova para o teor de cinzas, verifica-se que o  $F_{\text{calculado}}$  (11,99) é maior do que o  $F_{\text{tabelado}}$  (3,68). Desta forma, observa que os resultados de ( $p$  valor) para as variáveis independentes (sacarose, etanol e maltodextrina) tiveram efeito significativo ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente o teor de cinzas.

Tabela 14 Análise de variância (ANOVA) para o teor de cinzas dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrado médio | $F_{\text{calculado}}$ | $p$ valor |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------------------------|-----------|
| Regressão         | 5,276              | 9                 | 0,586197       | 11,99                  | 0,0017    |
| Resíduos          | 0,342037           | 7                 | 0,048862       |                        |           |
| Total             | 5,617814           | 16                |                |                        |           |

Verificou-se nas análises de regressão para o teor de proteínas (Tabela 15) que todas as formas lineares e quadráticas das variáveis independentes não apresentaram significância a nível de 5% em resposta ao modelo proposto para representar a resposta da variação do teor de proteínas nos ensaios dos pós liofilizados de marolo. Seu coeficiente de correlação foi de 83,20%, o que representa uma porcentagem da variação total inerente ao teor de proteínas.

Tabela 15 Efeito estimado para o conteúdo de proteínas dos pós liofilizados do marolo

| Fator                   | Efeito   | Erro Padrão | t(7)     | P        |
|-------------------------|----------|-------------|----------|----------|
| Intercepto              | 5,08345  | 0,407476    | 12,47546 | 0,006364 |
| (1)Sacarose (g)(L)      | -1,44465 | 0,382932    | -3,77261 | 0,063629 |
| Sacarose (g)(Q)         | -0,38612 | 0,421868    | -0,91526 | 0,456674 |
| (2)Etanol (g)(L)        | 0,03796  | 0,382932    | 0,09914  | 0,930070 |
| Etanol (g)(Q)           | -0,07610 | 0,421868    | -0,18038 | 0,873475 |
| (3)Maltodextrina (g)(L) | -1,11119 | 0,382932    | -2,90180 | 0,101073 |
| Maltodextrina (g)(Q)    | -0,20011 | 0,421868    | -0,47433 | 0,682006 |

Erro puro=0,5002;  $R^2= 83,20\%$

Em relação aos efeitos da regressão para o conteúdo de gordura (Tabela 16) verifica-se que a sacarose, etanol e maltodextrina, ambas na forma linear, assim como a sacarose para a forma quadrática, tiveram significância a 5% de probabilidade, e um elevado coeficiente de correlação ( $R^2= 93,85\%$ ). Entretanto, apresentaram efeito negativo para a resposta do modelo proposto para representar a resposta da variação do conteúdo de gordura nos ensaios dos pós liofilizados de marolo. Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta na Figura 8.

Tabela 16 Efeito estimado para o conteúdo de gordura dos pós liofilizados

| Fator                    | Efeito    | Erro Padrão | t(7)      | p         |
|--------------------------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| Intercepto               | 3,41445   | 0,168793    | 20,2286   | 0,002435  |
| (1) Sacarose (g)(L)      | -3,04438* | 0,158626*   | -19,1922* | 0,002704* |
| Sacarose (g)(Q)          | 1,43605*  | 0,174755*   | 8,2175*   | 0,014488* |
| (2) Etanol (g)(L)        | -0,72790* | 0,158626*   | -4,5888*  | 0,044355* |
| Etanol (g)(Q)            | -0,40636  | 0,174755    | -2,3253   | 0,145608  |
| (3) Maltodextrina (g)(L) | -3,35278* | 0,158626*   | -21,1364* | 0,002231* |
| Maltodextrina (g)(Q)     | 0,65657   | 0,174755    | 3,7571    | 0,064106  |

Erro puro=0,0858;  $R^2=93,85\%$

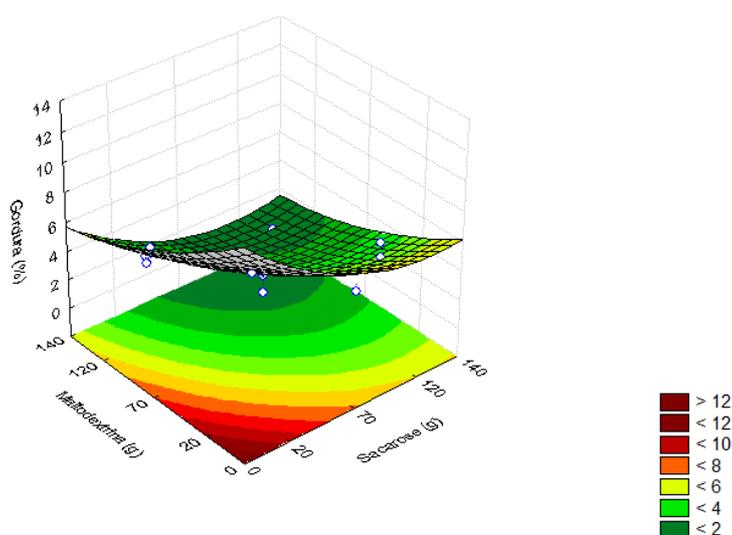


Figura 8 Resultados dos teores de gorduras como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose

Analisando-se a Tabela 17 para a ANOVA do teor de gorduras, verifica-se que o  $F_{\text{calculado}}$  (11,87) é maior do que o  $F_{\text{tabelado}}$  (3,68). Assim, os resultados de ( $p$  valor) para as variáveis independentes (sacarose, etanol e

maltodextrina) tiveram efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente o teor de gorduras.

Tabela 17 Análise de variância (ANOVA) para o teor de gorduras dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrado médio | F calculado | <i>p</i> valor |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------------|----------------|
| Regressão         | 80,528             | 9                 | 8,94751        | 11,87       | 0,0018         |
| Resíduos          | 5,27358            | 7                 | 0,75337        |             |                |
| Total             | 85,80118           | 16                |                |             |                |

Os resultados dos efeitos da regressão para o conteúdo de carboidratos (Tabela 18) revelam que tanto a sacarose quanto a maltodextrina, ambas na forma linear, tiveram significância a 5% de probabilidade, e um elevado coeficiente de correlação ( $R^2 = 93,08\%$ ). Além do efeito positivo das variáveis independentes sobre a resposta da variável dependente (conteúdo de carboidratos) para as amostras dos pós liofilizados de marolo. Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta na Figura 9.

Tabela 18 Efeito estimado para o conteúdo de carboidratos dos pós liofilizados do marolo

| Fator                    | Efeito   | Erro Padrão | t(7)     | P         |
|--------------------------|----------|-------------|----------|-----------|
| Intercepto               | 77,30503 | 0,704648    | 109,7074 | 0,000083  |
| (1) Sacarose (g)(L)      | 4,83858* | 0,662204*   | 7,3068*  | 0,018220* |
| Sacarose (g)(Q)          | 0,50518  | 0,729535    | 0,6925   | 0,560236  |
| (2) Etanol (g)(L)        | 0,60208  | 0,662204    | 0,9092   | 0,459216  |
| Etanol (g)(Q)            | 0,70606  | 0,729535    | 0,9678   | 0,435235  |
| (3) Maltodextrina (g)(L) | 4,39887* | 0,662204*   | 6,6428*  | 0,021920* |
| Maltodextrina (g)(Q)     | 1,68689  | 0,729535    | 2,3123   | 0,146908  |

Erro puro=1,50;  $R^2 = 93,08\%$

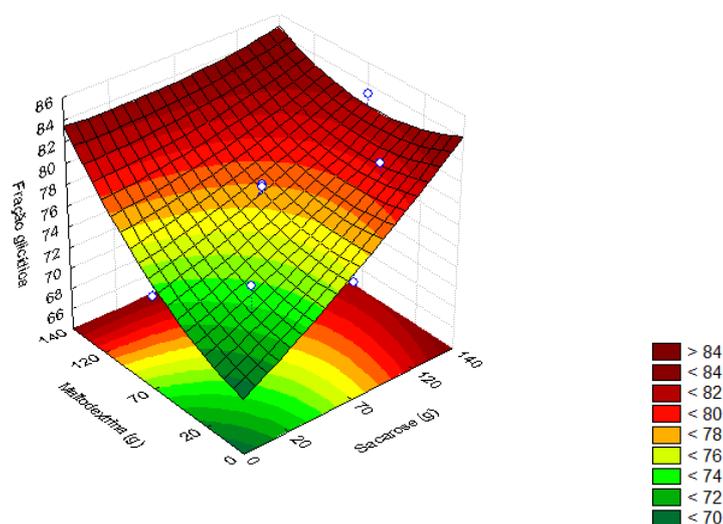


Figura 9 Resultados dos teores de carboidratos como uma função das concentrações de maltodextrina e sacarose

Os dados da Anova (Tabela 19) para o teor de carboidratos mostram que o  $F_{\text{calculado}}$  (10,46) é maior do que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (3,68). Então, os resultados de ( $p$  valor) para as condições das variáveis independentes (sacarose, etanol e maltodextrina) tiveram efeito significativo a nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), sobre a variável dependente de carboidratos nos pós liofilizados do marolo.

Tabela 19 Análise de variância (ANOVA) para o teor de carboidratos dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Quadrado médio | $F_{\text{calculado}}$ | $p$ valor |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------------------------|-----------|
| Regressão         | 171,377            | 9                 | 19,04186       | 10,46                  | 0,0026    |
| Resíduos          | 12,7418            | 7                 | 1,82026        |                        |           |
| Total             | 184,1186           | 16                |                |                        |           |

### 3.1 Molhabilidade e Solubilidade

A instantaneização dos produtos em pó é primordial para uma boa aceitabilidade pelos consumidores. Este aspecto está relacionado com as características microestruturais do produto, principalmente, com a molhabilidade do produto em água. Outro parâmetro importante para o sucesso dos produtos em pós é a sua solubilidade em água. Assim, estes fatores são relevantes na obtenção de um produto em pó (Tabela 20).

Tabela 20 Tempo de molhabilidade e solubilidade dos pós liofilizados do marolo a temperatura ambiente (20°C )

| Ensaio <sup>1</sup> | Molhabilidade (segundos) | Solubilidade (%) |
|---------------------|--------------------------|------------------|
| 1                   | 39±0,35                  | 99,35±0,05       |
| 2                   | 38±0,00                  | 99,29±0,04       |
| 3                   | 34±0,35                  | 99,38±0,03       |
| 4                   | 27±1,41                  | 99,33±0,05       |
| 5                   | 23±0,35                  | 99,32±0,00       |
| 6                   | 14±1,41                  | 99,31±0,04       |
| 7                   | 27±0,00                  | 99,35±0,01       |
| 8                   | 22±0,00                  | 99,31±0,08       |
| 9                   | 20±0,00                  | 99,28±0,06       |
| 10                  | 21±0,00                  | 99,25±0,02       |
| 11                  | 22±0,7                   | 99,31±0,03       |
| 12                  | 19±0,00                  | 99,22±0,03       |
| 13                  | 26±0,70                  | 99,31±0,01       |
| 14                  | 36±0,70                  | 99,24±0,01       |
| 15                  | 31±0,70                  | 99,26±0,03       |
| 16                  | 33±0,70                  | 99,33±0,06       |
| 17                  | 32±1,06                  | 99,35±0,01       |

<sup>1</sup>Os ensaios são constituídos pela polpa de marolo com os aditivos (sacarose, etanol e maltodextrina) em proporções de 0%, 2%, 7%, 12% e 14%.

Na Tabela 20 são mostrados os resultados referentes ao tempo de molhabilidade e solubilidade dos pós liofilizados do marolo. Conforme se observa a molhabilidade dos pós é rápida e os mesmos apresentam elevada solubilidade em água. Tonon, Brabet e Hubinger (2009), reportaram altas solubilidades e molhabilidades em suco de açaí em pó.

A molhabilidade é um ensaio simples que fornece um parâmetro de tempo necessário para o completo desaparecimento do pó da superfície do líquido em repouso. Por meio dos dados da Tabela 20 pode-se verificar que a molhabilidade variou de 14 a 39 segundos para os pós liofilizados do marolo. Os ensaios 6 e 12 apresentaram os melhores resultados para a molhabilidade, pois o que se espera de um pó instantâneo é que as partículas se molhem o mais rápido possível.

Lannes e Medeiros (2003) sugerem que se 90% do produto mergulhar no líquido em 5 min pode ser um bom parâmetro. Estes autores observaram um bom poder molhante do achocolatado de cupuaçu em pó. Sierra, Rosa e Gabas (2007) observaram valores entre 78 e 324 segundos para polpa de manga microencapsulada com matodextrina. Rodrigues (2011) relatou um tempo de molhabilidade que variou de 375 a 5230 segundos em extrato de folha de café em pó. Ambos os trabalhos demonstraram valores consideravelmente maiores que os relatados neste estudo. Chegeni e Ghobadian (2005) constataram efeito negativo de temperaturas mais elevadas na molhabilidade, por se formar uma camada dura na superfície das partículas que dificulta a difusividade das moléculas de água através das partículas, diminuindo a molhabilidade e reduzindo a dissolução do pó.

Na Tabela 21, os termos lineares do modelo matemático estão associados à letra L e os termos quadráticos à letra Q, onde se observa que os termos não foram significativos. Pela análise estatística, são considerados significativos os parâmetros com p valores menores que 5% ( $p < 0,05$ ).

Analisando os efeitos estimados foi verificado que tanto o efeito linear da concentração dos aditivos quanto o efeito quadrático dos mesmos não foram significativos para molhabilidade.

Tabela 21 Resultados dos efeitos estimados sobre a molhabilidade dos pós liofilizados do marolo

|                         | Efeito   | Erro Padrão | t(7)     | p-valor  |
|-------------------------|----------|-------------|----------|----------|
| Mean/Interc.            | 31,35497 | 4,390089    | 7,14222  | 0,000187 |
| (1)Sacarose (g)(L)      | -2,68527 | 4,125658    | -0,65087 | 0,535902 |
| Sacarose (g)(Q)         | -6,18087 | 4,545145    | -1,35988 | 0,216040 |
| (2)Etanol (g)(L)        | -1,20192 | 4,125658    | -0,29133 | 0,779243 |
| Etanol (g)(Q)           | -6,00372 | 4,545145    | -1,32091 | 0,228074 |
| (3)Maltodextrina (g)(L) | -5,15947 | 4,125658    | -1,25058 | 0,251268 |
| Maltodextrina (g)(Q)    | 1,25961  | 4,545145    | 0,27713  | 0,789684 |
| 1L by 2L                | -0,50000 | 5,388053    | -0,09280 | 0,928664 |
| 1L by 3L                | -1,50000 | 5,388053    | -0,27839 | 0,788754 |
| 2L by 3L                | 7,00000  | 5,388053    | 1,29917  | 0,235037 |

Analisando-se a Tabela 22 para a resposta molhabilidade, verifica-se que o  $F_{calc}$  (0,84) é menor do que o  $F_{tab}$  ( $F_{9;7;0,05} = 3,68$ ) e a percentagem de variação explicada pelo modelo não é boa (51,83%). Portanto, pode-se concluir que não há um bom ajuste dos valores experimentais ao modelo. Isto indica que o modelo não é adequado para gerar a superfície de resposta.

Tabela 22 Análise de variância para a resposta molhabilidade dos pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação | SQ       | g.l. | QM       | F        | P        |
|-------------------|----------|------|----------|----------|----------|
| Regressão         | 437,300  | 9    | 48,58885 | 0,836841 | 0,607614 |
| Resíduos          | 406,4356 | 7    | 58,0622  |          |          |
| Total SS          | 843,7353 | 16   |          |          |          |

$F_{9;7;0,05} = 3,68$        $R^2 = 51,83\%$

A solubilidade variou de 99,22% a 99,38% de acordo com a Tabela 20. Os ensaios 1, 3, 7 e 17 apresentaram os melhores valores para a solubilidade. Todos os resultados para os pós liofilizados de marolo estão na faixa de 99%. Abadio et al. (2004) observaram valor médio de 81,56% para a solubilidade do suco de abacaxi em pó. Endo et al. (2007) relataram solubilidade na faixa de 91,88 a 98,21% para os pós de maracujá desidratado. Cano-Chauca et al. (2005) obtiveram pós altamente solúveis com valores maiores que 90% para manga em pó.

As propriedades instantâneas tais como imersibilidade, molhabilidade, dispersibilidade e solubilidade são influenciadas pela natureza dos alimentos, por exemplo, teor de sólidos, viscosidade e temperatura. A solubilidade do pó está associada com o conteúdo de umidade e condições operacionais do secador, aumentando com a diminuição no teor de umidade (GOULA; ADAMOPOULOS, 2005). Os sólidos amorfos possuem elevada solubilidade e alta velocidade de dissolução, em comparação com o estado cristalino (YU, 2001). Diante do exposto, considera que um maior nível de material amorfo propicia uma elevação da solubilidade do pó na água. Reciprocamente, um superior grau de partículas no estado cristalino resulta em baixas solubilidades do pó em água.

Os resultados da Tabela 23 indicam que os efeitos estimados para a solubilidade não apresentaram significância a 5% de probabilidade para nenhum efeito linear e quadrático sobre as variáveis dependentes em relação a solubilidade.

Tabela 23 Resultados dos efeitos estimados para a solubilidade pós liofilizados dos marolo

|                         | Efeito   | Erro Padrão | t(7)     | p-valor  |
|-------------------------|----------|-------------|----------|----------|
| Mean/Interc.            | 99,30636 | 0,033946    | 2925,464 | 0,000000 |
| (1)Sacarose (g)(L)      | -0,02837 | 0,031901    | -0,889   | 0,403361 |
| Sacarose (g)(Q)         | -0,00292 | 0,035144    | -0,083   | 0,936135 |
| (2)Etanol (g)(L)        | -0,00675 | 0,031901    | -0,212   | 0,838356 |
| Etanol (g)(Q)           | -0,00435 | 0,035144    | -0,124   | 0,905065 |
| (3)Maltodextrina (g)(L) | -0,02475 | 0,031901    | -0,776   | 0,463223 |
| Maltodextrina (g)(Q)    | 0,00617  | 0,035144    | 0,175    | 0,865664 |
| 1L by 2L                | -0,00185 | 0,041662    | -0,044   | 0,965823 |
| 1L by 3L                | 0,01689  | 0,041662    | 0,405    | 0,697368 |
| 2L by 3L                | -0,00887 | 0,041662    | -0,213   | 0,837536 |

A ANOVA (Tabela 24) correspondente ao modelo da solubilidade em função da sacarose, etanol e maltodextrina indica que a variação explicada ( $R^2 = 19,80\%$ ) e o  $F_{\text{calculado}}$  não são adequados ( $p > 0,05$ ) para avaliação da tendência desta resposta. Portanto, não há análise da superfície de resposta gerada pelo modelo.

Tabela 24 Análise de variância para resposta solubilidade pós liofilizados do marolo

| Fonte de variação     | SQ              | g.l. | QM       | F       | p       |
|-----------------------|-----------------|------|----------|---------|---------|
| Regressão             | 0,006           | 9    | 0,000665 | 0,19156 | 0,98733 |
| Resíduos              | 0,024300        | 7    | 0,003471 |         |         |
| Total SS              | 0,030285        | 16   |          |         |         |
| $F_{9;7;0,05} = 3,68$ | $R^2 = 19,80\%$ |      |          |         |         |

### 3.2 Tamanho de partículas

A Tabela 25 informa que os valores do tamanho de partículas (D10) tiveram valor de  $R^2$  inferior a 70%, o que impossibilita o ajuste de um bom modelo e a construção das superfícies de resposta. Visto que, os valores de  $R^2$  medem a proporção da variável dependente que é explicada pela variável independente. Deste modo, o valor de  $R^2$  indica que menos do que 75% da variação observada podem ser relacionadas às variações nas concentrações de sacarose, etanol e maltodextrina.

Analisando os efeitos (Tabela 26) foi verificado que os efeitos da sacarose linear e do etanol quadrático foram significativos, aumentando positivamente o diâmetro das partículas.

Tabela 25 Tamanho de partículas dos pós liofilizados do marolo

| Ensaio | Tamanho de partículas (D10 $\mu$ m) |
|--------|-------------------------------------|
| 1      | 98,78                               |
| 2      | 161,94                              |
| 3      | 59,50                               |
| 4      | 146,77                              |
| 5      | 90,90                               |
| 6      | 412,74                              |
| 7      | 99,87                               |
| 8      | 236,30                              |
| 9      | 116,47                              |
| 10     | 198,50                              |
| 11     | 173,79                              |
| 12     | 648,92                              |
| 13     | 107,59                              |
| 14     | 105,06                              |
| 15     | 207,74                              |

“Tabela 25, conclusão”

| Ensaio | Tamanho de partículas (D10 $\mu$ m) |
|--------|-------------------------------------|
| 16     | 122,22                              |
| 17     | 174,82                              |

<sup>1</sup>Os ensaios são constituídos pela polpa de marolo com os aditivos (sacarose, etanol e maltodextrina) em proporções de 0%, 2%, 7%, 12% e 14%. Pó puro refere-se a polpa do marolo liofilizada sem adição dos aditivos.  $R^2 = 59,84\%$ . Pó Puro = 124,26.

Tabela 26 Resultados dos efeitos estimados para o tamanho de partículas pós liofilizados do marolo

|                          | Efeito    | Erro Padrão | t(7)     | p-valor   |
|--------------------------|-----------|-------------|----------|-----------|
| Mean/Interc.             | 172,6186  | 24,85156    | 6,94599  | 0,020104  |
| (1) Sacarose (g)(L)      | 109,4210* | 23,35466*   | 4,68519* | 0,042662* |
| Sacarose (g)(Q)          | -36,7673  | 25,72930    | -1,42900 | 0,289224  |
| (2) Etanol (g)(L)        | 84,4724   | 23,35466    | 3,61694  | 0,068660  |
| Etanol (g)(Q)            | 143,1298* | 25,72930*   | 5,56291* | 0,030828* |
| (3) Maltodextrina (g)(L) | 54,0243   | 23,35466    | 2,31321  | 0,146814  |
| Maltodextrina (g)(Q)     | -73,0184  | 25,72930    | -2,83795 | 0,104973  |
| 1L by 2L                 | -40,3277  | 30,50086    | -1,32218 | 0,317061  |
| 1L by 3L                 | 76,9577   | 30,50086    | 2,52313  | 0,127680  |
| 2L by 3L                 | -28,2557  | 30,50086    | -0,92639 | 0,452042  |

Os valores elevados do diâmetro a 10% dos pós liofilizados de marolo podem ser causados por uma possível absorção de água, originando ligações irreversíveis, principalmente devido à presença dos aditivos incorporados a polpa de marolo antes do congelamento para o processo de liofilização.

O pó puro liofilizado de marolo também apresentou um alto diâmetro ( $D_{0,1} = 124,26\mu\text{m}$ ). As amostras dos pós liofilizados de marolo que apresentaram os menores diâmetro foram as amostras 1, 3 e 5, cujos diâmetros são, respectivamente,  $98,78\mu\text{m}$ ,  $59,50\mu\text{m}$  e  $90,90\mu\text{m}$ . Enquanto que a amostra 12 obteve o maior diâmetro ( $D_{0,1} = 648,92\mu\text{m}$ ). Essa diferença entre os diâmetros

possivelmente se deve as transformações estruturais ocorridas na liofilização e durante o armazenamento dos pós.

Gombas et al. (2003) e Nakai et al. (1990) reportaram que as formas cristalinas e amorfas do mesmo material em pó mostram diferenças no tamanho das partículas, forma das partículas, propriedades físico-químicas, estabilidade química, solubilidade em água, higroscopicidade, o fluxo de propriedades e compatibilidade. O que justifica as diferenças ocorridas nas amostras dos pós liofilizados de marolo. Além disso, os aditivos também influenciam na microestrutura desses pós.

Segundo Roos (1995), a pegajosidade em pós amorfos é consequência do efeito da plastificação da superfície das partículas pela água ou pela alteração de temperatura, que permite um suficiente decréscimo da viscosidade superficial, propiciando a adesão e coesão, resultando na formação de aglomerados. Sob as influências do conteúdo de água e/ou da alteração da temperatura, um material vítreo se transforma em gomoso. Esta transformação origina aglomerados, e estes podem estar relacionados aos elevados diâmetros dos pós liofilizados de marolo.

No caso de alimentos ricos em açúcares, um dos fatores mais críticos é a absorção de água, que promove a formação de aglomerados, a dissolução de açúcares amorfos e a recristalização dos mesmos. Logo, dificulta a reconstituição e as condições de escoamento do produto, assim como acelera outras reações deteriorativas que depreciam a integridade do produto (ANGUELOVA; WARTHESEN, 2000; BORGES; CAL-VIDAL, 1994; TEUNOU; FITZPATRICK; SYNNOTT, 1999).

Tonon, Brabet e Hubinger (2009), estudando suco de açaí em pó, constataram que o aumento da temperatura causa também em um aumento do diâmetro médio das partículas devido à maior expansão causada pelas temperaturas mais altas, como também observaram um efeito positivo da

concentração da maltodextrina no diâmetro médio das partículas. Possivelmente, a maltodextrina age diminuindo o tamanho do diâmetro de partículas dos produtos secos.

#### 4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a comparação da composição física e química entre a polpa *in natura* de marolo e o pó liofilizado, no geral, mostrou que o processo de liofilização conserva bem a composição física e química do pó liofilizado de marolo, tendo alguns componentes concentrados no pó.

A adição dos aditivos sacarose, etanol e maltodextrina a polpa de marolo apresentou significância negativa dos efeitos sobre as características físico-químicas e centesimal. Esta negatividade expressa que a sacarose, etanol e maltodextrina apresentam os melhores resultados para a resposta do modelo proposto nas menores concentrações utilizadas no DCCR para os pós liofilizados do marolo.

Os pós liofilizados do marolo apresentaram elevada solubilidade e rápida molhabilidade em água. A composição da polpa e dos aditivos incorporados na estrutura dos pós liofilizados do marolo influenciaram na elevação do tamanho de partículas, desfavorecendo a estabilidade estrutural dos pós.

## REFERÊNCIAS

- ABADIO, F. D. B. et al. Physical properties of powdered pineapple (Ananás comosus) juice - effect of malt dextrin concentration and atomization speed. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 64, n. 3, p. 285-287, 2004.
- AGOSTINI, T.; CECCHI, H.; BARRERA-ARELLANO, D. Caracterização química da polpa e do óleo do marolo (*Annona coriaceae*). **Archivos Latinoamericano de Nutricion**, v. 45, n. 3, p. 237-241, set. 1995.
- AMBRÓSIO, C. L. B; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 233-243, 2006.
- ANGUELOVA, T.; WARTHESEN, J. Lycopene stability in tomato powders. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 1, p. 67-70, 2000.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of the Official Analytical Chemists**. 18. ed. Gaithersburg: AOAC, 2005. 1141 p.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria n.º 27**, de 13 de janeiro de 1998. Brasília: Ministério da Saúde, 1998.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- BRASIL. Resolução **RDC n.º 269**, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 23 set. 2005.
- BORGES, S. V.; CAL-VIDAL, C. J. Kinetics of water vapour sorption by drum-dried banana. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 29, n. 1, p. 83-90, 1994.
- CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of carriers of microstructure of mango powder spray drying and its functional and characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 6, n. 4, p. 420-428, aug. 2005.

CHAVES, M. C. V. et al. Caracterização físico-química do suco da acerola. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 4, n 2, p. 1-10, 2º semestre 2004.

CHEGENI, G. R.; GHOBADIAN, G. Effect of spray drying conditions on physical properties of orange juice powder. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 4, p. 657-668, aug. 2005.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2005. 785 p.

COHEN, K. O. et al. **Avaliação das características físicas e físico-químicas dos frutos de araticum procedentes de Cabeceiras, GO**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento 270. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2010.

CORRÊA, S. C. et al. Evaluation of dehydrated marolo (*Annona crassiflora*) flour and carpels by freeze-drying and convective hot-air drying. **Food Research International**. v. 44, p. 2385–2390, 2011.

DAMIANI, C. et al. Characterization of fruits from the savanna: Araça (*Psidium guinnensis Sw.*) and Marolo (*Annona crassiflora Mart.*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 31, p. 723-729, 2011.

DRAGANO, N. R. V. et al. Influence of marolo (*Annona Crassiflora Mart.*) pulp intake on the modulation of mutagenic/antimutagenic processes and its action on oxidative stress in vivo. **Plant Foods Hum Nutr**. v. 65, p. 319-325, 2010.

ENDO, E. et al. Avaliação da vida de prateleira do suco de maracujá (*Passiflora edullis f. flavicarpa*) desidratado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27. n. 2. p. 382-386. Campinas, São Paulo. abr./jun. 2007.

FERRARI, C.C.; RIBEIRO, C.P.; AGUIRRE, J.M. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 15, n. 2, p. 157-165, abr./jun. 2012.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: 1. Powder properties. **Drying Technology**, New York, v. 26, p. 726-737, 2008.

JESUS, S. C. et al. Caracterização física e química de frutos de diferentes genótipos de bananeira. **Bragantia**, v. 63, n. 3, p. 315-323, 2004.

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por spray dryer. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 39, n. 1, p. 115-123, jan./mar. 2003.

MARTINS, B. de A. **Avaliação físico-química de frutos do cerrado *in-natura* e processados para a elaboração de multimisturas**. 2006. 85p. (Mestrado em Ecologia e produção sustentável) – Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2006.

NELSON, N.A. A photometric adaptation of Somogyi method for the determination of glucose. **Journal Biology Chemistry**. Baltimore, v. 135, p. 375, 1944.

PEREIRA, M. C. et al. Characterization, bioactive compounds and antioxidant potential of three Brazilian fruits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 29, n. 1, p. 19-24, 2013.

RODRIGUES, L. R. **Secagem por atomização e caracterização química de extratos de folhas de café**. 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 362 p.

ROESLER, R. et al. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, 2007.

ROOS, Y.H. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal Food Engineering**, v. 24, n. 3, p. 339-360, 1995.

RUFINO, M. S. M. et al. Free radical-scavenging behavior of some North-east Brazilian fruits in DPPH system. **Food Chemistry**, v. 114, p. 693-695, 2009.

SANTOS, B. S. et al. Obtenção, liofilização e caracterização de extrato de capim-limão (*Cymbopogon citratus* D.C.) e hibisco (*Hibiscus sabdariffa* L.). *In.*: **IV Simpósio Internacional de Inovação Tecnológica**. Aracaju, SE, 2013. p. 366-375.

SILVA, A. M. L.; GOMES, A. C. G.; MARTINS, B. A. Alterações físico-químicas e estudo enzimático da polpa de araticum (*Annona crassiflora* Mart). **Estudos**, v. 36, p. 775-783, 2009.

SILVA, M. R. et al. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, v. 38, n. 6, p. 1790-1793, 2008.

SILVA, A. M. L.; MARTINS, B. A.; DEUS, T. N. Avaliação do teor de ácido ascórbico em frutos do cerrado durante o amadurecimento e congelamento. **Estudos**, Goiânia, v. 36, n. 11/12, p. 1635-1634, nov./dez. 2009.

SILVA, A. M. L. et al. Análises físico-químicas e avaliação da composição centesimal de frutas do cerrado. **Estudos**, Goiânia, v. 31, p. 1635-1634, 2004.

SOARES JUNIOR, M. S. et al. Filmes plásticos e ácido ascórbico na qualidade de araticum minimamente processado. **Ciência Rural**, v. 37, n. 6, p. 1779-1785, 2007.

SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, v. 134, p. 381-386, 2012.

STROHECKER, R.; HENNING, H. M. **Análisis de vitaminas: métodos comprobados**. Madrid: Paz Montalvo, 1967. 428 p.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J. J.; SYNNOTT, E. C. Characterization of food powders flowability. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 31-37, 1999.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 444-450, mar./abr. 2009.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. **Chemical Engineering and Processing**, Amsterdam, v. 46, n. 5, p. 386-392, 2007.

YU, L. Amorphous pharmaceutical solids: Preparation, characterization and stabilization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 48, p. 27-42, 2011.

### **CAPÍTULO 3 Compostos voláteis, isotermas de adsorção, e propriedades morfológicas**

#### **RESUMO**

Procurou-se neste estudo avaliar o comportamento higroscópico do marolo em pó, obtido pelo processo de liofilização, mediante o estabelecimento de isotermas de adsorção, bem como identificar os seus compostos voláteis e analisar a sua microestrutura. A determinação das isotermas foi realizada dentro de dessecadores isolados que continham as soluções saturadas de sais com diferentes atividades de água a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Para o ajuste das isotermas de adsorção do marolo em pó foram aplicados modelos matemáticos, e para a avaliação do melhor ajuste levou-se em consideração que o modelo se ajusta bem aos dados quando apresenta o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) maior que 0,964 e o erro médio relativo (E) inferior a 10%. Os compostos voláteis foram extraídos pela técnica de microextração em fase sólida. A determinação da difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas mediante metodologias padrões para cada análise. Os resultados obtidos mostraram que as amostras 1, 2 e 3 do marolo em pó liofilizado (com adição de sacarose, etanol e maltodextrina em proporções distintas) apresentaram as maiores concentrações de compostos voláteis. Pela difração de raios-X observou-se fases cristalina e amorfa, fazendo jus as estruturas da sacarose e maltodextrina presentes nos ensaios, respectivamente, sendo que o amorfismo prevaleceu nas amostras. O hexanoato de etila, octanoato de etila, ácido acético foram os compostos voláteis encontrados em maiores quantidades nos pós liofilizados de marolo, e as isotermas obtidas foram do tipo III e se ajustaram melhor ao modelo de BET, GAB e Smith.

Palavras-chaves: Cromatografia. Higroscopicidade. Amorfo. Estrutura. Liofilização. Marolo.

## ABSTRACT

This study sought to evaluate the behavior of marolo hygroscopic powder obtained by freeze-drying process through establishment of adsorption isotherms as well as identify their volatile compounds and analyze their microstructure. The determined isotherms was carried out in isolated desiccators containing saturated solutions of salts having different water activities in a temperature of  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . To fit the adsorption isotherms of the powder marolo mathematical models were applied, and to evaluate the best fit was taken into consideration that the model fits the data well when presenting the correlation coefficient (R<sup>2</sup>) greater than 0.964 and the error on average (E) below 10%. Volatile compounds were extracted by the technique of solid-phase microextraction. The determination of X-ray diffraction and scanning electron microscopy were performed by standard methodologies for each analysis. The results showed that the samples 1, 2 and 3 of marolo lyophilized powder (with added sucrose, maltodextrin and ethanol in different proportions) showed the highest concentrations of volatile compounds. By X-ray diffraction was observed crystalline and amorphous phases are entitled structures of sucrose and maltodextrin present in tests, respectively, while the amorphousness prevailed in the samples. The ethyl hexanoate, ethyl octanoate, acetic acid volatile compounds were found in greater amounts in lyophilized powders of marolo, and obtained isotherms were type III and were best fitted to the BET, GAB and Smith model.

**Keywords:** Chromatography. Hygroscopicity. Amorphous. Structure. Freeze-drying. Marolo.

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil existe uma grande diversidade de frutas dependendo da região de cultivo. A cultura comercial do marolo ainda está relacionada com a falta de tecnologia e conhecimento sobre sua cultura. A diversificação de variedades comerciais de frutas é de fundamental importância para proporcionar maior sustentabilidade ao agronegócio brasileiro. Há diferenças nas características entre variedade do mesmo produto e mesmo dentro da própria variedade cultivada em diferentes condições.

Os alimentos frescos possuem em sua composição água, minerais, vitaminas, lipídeos, proteínas e carboidratos, entre outros componentes. A água é o mais importante componente, visto que é o agente controlador da deterioração desses alimentos.

A atividade de água é uma das propriedades mais importantes para o processamento, conservação e armazenamento de alimentos, por quantificar o grau de ligação da água contida no produto e conseqüentemente sua disponibilidade para agir como solvente e participar das transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas (LABUZA, 1977).

A deterioração dos alimentos está intimamente ligada à sua concentração e mobilidade. Uma vez que a água é o principal componente e diluente na maioria dos alimentos, ela deve afetar o estado físico e as demais propriedades dos demais compostos. Fatores como umidade e atividade de água são de grande importância no estudo do produto em pós.

A liofilização transforma as frutas *in natura* em frutas secas ou em pós alimentícios usados na formulações de misturas de outros produtos, cujo aroma e sabor se assemelham bastante ao produto natural, já que a liofilização apresenta uma boa retenção do sabor e aroma dos produtos submetidos a liofilização.

A remoção rápida da umidade durante a liofilização resulta em produtos completamente amorfos, ou com algumas regiões microcristalinas dispersas na massa amorfa. Esse amorfismo interfere na estabilidade dos produtos em pós.

A mudança do estado amorfo para estado cristalino ocorre acima da transição vítrea temperatura devido as mudanças de temperatura e umidade do ambiente. Assim, modifica a estrutura morfológica dos produtos em pós.

Os produtos originados de frutas são ricos em açúcares, e estes apresentam baixo peso molecular que contribuem na formação de material amorfo. Por isso, é interessante adicionar aditivos de alto peso molecular no produto, antes de serem submetidos à secagem com intuito de evitar as alterações na microestrutura como aglomeração, caking e stickiness. As características dos produtos em pós, como a sua instantaneização e higroscopicidade, estão diretamente relacionadas à microestrutura.

A maltodextrina é muito empregada em processos de secagem devido às suas propriedades físicas, tais como elevado grau de solubilidade, e reduz a aglomeração dos pós desidratados e ajuda reter os compostos voláteis, assim como a sacarose. O álcool induz a formação de estruturas cristalinas e reduz a higroscopicidade dos materiais liofilizados. A adição de álcool no sistema induziu a cristalização da lactose (SINGH et al., 1991) e a formação de cristais de frutose a partir de soluções de metanol durante o congelamento lento (MELO, GIAROLA; CAL-VIDAL, 1993). Adição de etanol, isopropanol e suas misturas induziu a cristalização dos açúcares no congelamento nos sistemas modelo de frutose e sacarose (ALMEIDA, 1995).

Diante do exposto, o trabalho teve como objetivo identificar nos pós liofilizados de marolo os compostos voláteis, determinar as isotermas de adsorção e analisar os efeitos da adição da sacarose, etanol e maltodextrina sobre as suas morfologias através das análises microestruturais.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Compostos Voláteis

Os compostos voláteis foram extraídos pela técnica de microextração em fase sólida (SPME). Um grama dos pó puro e com aditivos liofilizados foi transferido para um frasco de vidro (próprio para retenção de volátil) de 10ml e levados para agitação e aquecimento a 70°C por 15 minutos. As fibras de carboxem/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) 75µm foram utilizadas para a partição dos compostos voláteis presentes na amostra. Esta foi acondicionada a uma temperatura de 300°C por 1 hora antes da utilização. Entre os analitos o tempo de acondicionamento foi de 25 minutos. A fibra foi exposta ao headspace do frasco de vidro (10 mL), contendo 1 grama da amostra de pó liofilizado de marolo. Após 15 minutos de exposição à fibra em temperatura a 70°C, a seringa foi imediatamente levada ao injetor do CG-MS (cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas), no qual os compostos voláteis foram dessorvidos, a 250°C, em splitless.

A identificação dos compostos voláteis foi realizada na Central de Análises e Prospecção Química da UFLA, Lavras, MG. Utilizou-se aparelho Shimadzu CG-17A, com detector seletivo de massas modelo QP5050A, sob as seguintes condições operacionais: coluna capilar de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm e 0,25 µm de espessura, tendo como fase estacionária 5% de difenil e 95% de polidimetilsiloxano (DB5); temperatura do injetor de 270°C; programação da coluna com temperatura inicial de 60°C, sendo acrescidos 3°C a cada minuto até atingir 270°C (rampa de temperatura); gás de arraste hélio, com 1,8 mL.min<sup>-1</sup> na coluna; sem split com pressão inicial na coluna de 100 kPa.

As condições do espectrômetro de massas (EM) foram: detector seletivo e massas operando por impacto eletrônico e energia de impacto de 70 eV;

velocidade de varredura 1000 m/z; intervalo de varredura de 0,5 fragmentos/segundos e fragmentos detectados de 29 Da e 600 Da. Cada componente foi identificado pela comparação de seu espectro de massas com espectros existentes na literatura (ADAMS, 2007), com espectros avaliados pelo banco de dados (Wiley 7). O índice de retenção foram calculados com base no tempo de retenção do sítio de n-alcenos (C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>). As similariedades foram calculadas com base no procedimento proposto por Yang et al. (2009).

## 2.2 Determinação do comportamento higroscópico

Na determinação das isotermas de adsorção de umidade foi empregado o método gravimétrico estático, utilizando-se soluções saturadas de sais, a temperatura de 20°C de acordo com Greespan (1977). As soluções de sais foram preparadas e colocadas em dessecadores.

### 2.2.1 Ambientes de umidades relativas controladas

Os ambientes de umidades relativas controladas, necessários para a determinação do comportamento higroscópico dos pós do marolo liofilizados foram criados no interior de dessecadores, utilizando-se soluções salinas saturadas à temperatura ambiente, 20 °C. Os valores das umidades relativas obtidas com a solução salina correspondente estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 Umidades relativas (%) obtidas por soluções saturadas de sais para temperatura de 25 °C

| Sais                | Fórmulas                                      | Umidade relativa (%) |
|---------------------|---|----------------------|
| Cloreto de lítio    | LiCl  | 11,15                |
| Acetato de potássio | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub> | 22,60                |
| Cloreto de magnésio | MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O          | 32,50                |

“Tabela 1, conclusão”

| Sais                | Fórmulas                             | Umidade relativa (%) |
|---------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Nitrato de magnésio | MgNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 53,00                |
| Cloreto de sódio    | NaCl                                 | 75,32                |
| Cloreto de potássio | KCl                                  | 84,32                |
| Cloreto de bário    | BaCl <sub>2</sub>                    | 90,26                |

Fonte: GREESPAN (1977).

### 2.2.2 Determinação das características de sorção

Após a liofilização, as amostras foram pesadas em triplicata e distribuídas uniformemente em cadinhos de plásticos, previamente tarados, e levados aos dessecadores contendo as soluções salinas saturadas.

A obtenção de dados para as análises das isotermas de sorção dos pós desidratados foi feita por meio de pesagens periódicas até peso constante, totalizando 19 dias, por meio da variação da atividade de água em função do tempo, à temperatura de  $25 \pm 1$  °C, para cada ambiente de umidade relativa controlada.

### 2.3 Difração de raios-x (DRX)

Análises foram realizadas segundo metodologia descrita por Cano-Chauca *et al.* (2005), em um difratômetro PHILIPS - modelo PW1840, constituído de um gerador de RX com radiação de Co, radiação com cobalto ( $\text{Co}\alpha$ ,  $\lambda=1.725$  Å), potencial elétrico de 35 kv e uma corrente elétrica de 25 mA. Os dados foram registrados no de intervalo de  $2^\circ$  -  $35^\circ$ ,  $2\theta$  (2 teta), e o passo de 0,02.

## 2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura, os pós do marolo liofilizados foram colados com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio (stubs), recobertos com ouro em um evaporador (Bal-tec - SCDA50) e visualizados em um microscópio eletrônico de varredura (Mevleo-Evo40xvp), a uma tensão de aceleração de 20kV.

## 2.5 Planejamento experimental

Os experimentos foram conduzidos seguindo uma estrutura fatorial com três repetições combinando os fatores sacarose, etanol e maltodextrina. Os tratamentos que constituem o planejamento experimental são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 Ensaio do planejamento experimental, variando as concentrações dos aditivos sacarose, etanol e maltodextrina nos experimentos

| Ensaio | Variáveis Independentes |        |               |                |              |                     |
|--------|-------------------------|--------|---------------|----------------|--------------|---------------------|
|        | Codificado              |        |               | Real           |              |                     |
|        | Sacarose                | Etanol | Maltodextrina | Sacarose (g/L) | Etanol (g/L) | Maltodextrina (g/L) |
| 1      | -1                      | -1     | -1            | 20             | 20           | 20                  |
| 2      | 1                       | -1     | -1            | 120            | 20           | 20                  |
| 3      | -1                      | 1      | -1            | 20             | 120          | 20                  |
| 4      | 1                       | 1      | -1            | 120            | 120          | 20                  |
| 5      | -1                      | -1     | 1             | 20             | 20           | 120                 |
| 6      | 1                       | -1     | 1             | 120            | 20           | 120                 |
| 7      | -1                      | 1      | 1             | 20             | 120          | 120                 |

“Tabela 2, conclusão”

| Ensaio | Variáveis Independentes |        |               |                   |                 |                        |
|--------|-------------------------|--------|---------------|-------------------|-----------------|------------------------|
|        | Codificado              |        |               | Real              |                 |                        |
|        | Sacarose                | Etanol | Maltodextrina | Sacarose<br>(g/L) | Etanol<br>(g/L) | Maltodextrina<br>(g/L) |
| 8      | 1                       | 1      | 1             | 120               | 120             | 120                    |
| 9      | -1,68                   | 0      | 0             | 0                 | 70              | 70                     |
| 10     | 1,68                    | 0      | 0             | 140               | 70              | 70                     |
| 11     | 0                       | -1,68  | 0             | 70                | 0               | 70                     |
| 12     | 0                       | 1,68   | 0             | 70                | 140             | 70                     |
| 13     | 0                       | 0      | -1,68         | 70                | 70              | 0                      |
| 14     | 0                       | 0      | 1,68          | 70                | 70              | 140                    |
| 15     | 0                       | 0      | 0             | 70                | 70              | 70                     |
| 16     | 0                       | 0      | 0             | 70                | 70              | 70                     |
| 17     | 0                       | 0      | 0             | 70                | 70              | 70                     |

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Compostos Voláteis

Os compostos voláteis são responsáveis pelo aroma e sabor característico dos alimentos. Eles estão presentes em um amplo intervalo de concentração, possuindo diferentes classes químicas, além de serem termolábeis. Comumente o sabor de um produto é constituído por centenas de compostos voláteis. Entretanto, somente alguns compostos presentes contribuem efetivamente para o aroma e sabor do alimento. O conhecimento dos compostos importantes que contribuem para o sabor característico do produto permite o desenvolvimento de novas formulações de aroma e para monitorar a qualidade do produto (ALVES, 2004).

Pela similaridade (Tabela 3) das amostras do pó liofilizado do marolo em função de seus componentes voláteis, observou-se que a amostra 8 apresentou o menor percentual (21,61%) em relação ao pó puro. Enquanto que a amostra 11 obteve a maior similaridade (48,65%) com o pó puro. As demais amostras apresentaram valores muito próximos entre si, e nenhuma delas apresentou similaridade acima de 50% em relação ao pó puro. Esta menção caracteriza que as mudanças nas dosagens dos aditivos (etanol, maltodextrina e sacarose) na preparação das amostras não apresentaram muita diferenciação nos perfis dos componentes voláteis dos pós liofilizados de marolo.

Pelo resultado da análise cromatográfica dos pós liofilizados do marolo, por meio da CG-EM, pode-se identificar em média 15 componentes (Tabela 4), nos quais os ésteres se sobressaíram em relação aos demais. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva (2009) na identificação dos compostos voláteis para o marolo *in natura*.

Tabela 3 Similaridade entre as amostras do pó puro liofilizado do marolo e dos pós liofilizados do marolo com os aditivos sacarose, maltodextrina e etanol

| Ensaio <sup>1</sup>  | % Similaridade dos componentes voláteis |
|----------------------|---|
| Pó Puro <sup>2</sup> | 100                                     |
| Amostra 1            | 31,97                                   |
| Amostra 2            | 34,02                                   |
| Amostra 3            | 36,21                                   |
| Amostra 4            | 35,38                                   |
| Amostra 5            | 44,32                                   |
| Amostra 6            | 28,76                                   |
| Amostra 7            | 39,57                                   |
| Amostra 8            | 21,60                                   |
| Amostra 9            | 44,35                                   |
| Amostra 10           | 47,52                                   |
| Amostra 11           | 48,65                                   |
| Amostra 12           | 38,14                                   |
| Amostra 13           | 45,08                                   |
| Amostra 14           | 34,85                                   |
| Amostra 15           | 46,30                                   |
| Amostra 16           | 40,67                                   |
| Amostra 17           | 30,00                                   |

<sup>1</sup>As amostras são constituídas pela polpa de marolo com os aditivos (sacarose, etanol e maltodextrina) em proporções de 0%, 2%, 7%, 12% e 14%. <sup>2</sup>Pó puro refere-se a polpa do marolo liofilizada sem adição dos aditivos.

Tabela 4 Compostos voláteis identificados nos pós liofilizados do marolo

| Componentes                   | Índice de retenção* | Área dos compostos (%) |     |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|---------------------|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
|                               |                     | Pó puro                | 1   | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| Ácido acético                 | ---                 | 7,9                    | 3,8 | 5,7  | 6,4  | 1,8  | 14,5 | 11,3 | 10,4 | 6,5  |
| 3-hidróxi-2-butanona          | ---                 | 3,3                    | 1,3 | 0,0  | 1,1  | 0,0  | 6,3  | 12,6 | 3,2  | 3,3  |
| 1,2-propanodiol               | ---                 | 5,4                    | 0,7 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| 2,3-butanodiol                | 8,15                | 32,8                   | 2,6 | 2,5  | 3,4  | 0,3  | 5,0  | 0,2  | 0,9  | 0,0  |
| Ácido butanóico               | 8,19                | 0,0                    | 0,7 | 0,5  | 0,1  | 0,0  | 0,0  | 14,5 | 3,0  | 0,0  |
| Hexanoato de metila           | 9,72                | 1,2                    | 0,0 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| 3-hidroxibutanoato de etila   | 9,83                | 1,5                    | 0,0 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,3  | 0,7  | 0,0  | 0,0  |
| Ácido hexanóico               | 9,67                | 0,0                    | 3,4 | 3,7  | 1,8  | 0,0  | 4,6  | 6,4  | 3,4  | 0,0  |
| Hexanoato de etila            | 10,06               | 21,2                   | 2,0 | 2,3  | 3,0  | 10,5 | 3,3  | 2,3  | 12,0 | 4,6  |
| Octanoato de metila           | 11,60               | 4,7                    | 1,0 | 1,5  | 1,4  | 2,9  | 1,4  | 0,7  | 3,8  | 5,9  |
| Ácido octanóico               | 12,05               | 1,3                    | 3,9 | 3,5  | 1,5  | 0,0  | 1,9  | 1,2  | 0,0  | 0,0  |
| Octanoato de etila            | 12,23               | 6,8                    | 2,7 | 4,0  | 4,4  | 6,2  | 4,5  | 2,2  | 10,4 | 18,3 |
| Caproato de etila e/ou metila | 12,77               | 0,9                    | 0,0 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Hexanoato de propila          | 13,09               | 0,6                    | 0,0 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Octanoato de hexila           | 14,34               | 0,1                    | 0,0 | 4,3  | 5,1  | 4,3  | 3,7  | 2,3  | 3,7  | 2,4  |
| Compostos não identificados   | ---                 | 1,2                    | 7,6 | 12,3 | 10,6 | 1,0  | 10,2 | 11,6 | 17,1 | 24,7 |

“Tabela 4, conclusão”

| Componentes                   | Índice de retenção* | Área dos compostos (%) |      |      |      |      |      |      |      |     |
|-------------------------------|---------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
|                               |                     | 9                      | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17  |
| Ácido acético                 | ---                 | 13,7                   | 2,6  | 13,5 | 5,9  | 14,7 | 7,4  | 16,9 | 10,0 | 5,8 |
| 3-hidróxi-2-butanona          | ---                 | 2,6                    | 7,3  | 5,4  | 1,6  | 6,1  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 2,9 |
| 1,2-propanodiol               | ---                 | 0,0                    | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| 2,3-butanodiol                | 8,15                | 4,8                    | 0,0  | 3,3  | 0,0  | 6,2  | 0,0  | 1,1  | 0,0  | 0,5 |
| Ácido butanóico               | 8,19                | 0,5                    | 3,2  | 8,7  | 1,9  | 1,6  | 0,0  | 0,0  | 4,3  | 0,5 |
| Hexanoato de metila           | 9,72                | 0,0                    | 1,7  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| 3-hidroxi-butanoato de etila  | 9,83                | 0,0                    | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| Ácido hexanóico               | 9,67                | 6,7                    | 1,6  | 3,6  | 0,0  | 5,3  | 0,0  | 3,3  | 0,0  | 1,7 |
| Hexanoato de etila            | 10,06               | 2,2                    | 31,0 | 6,4  | 15,9 | 5,6  | 6,8  | 8,6  | 9,1  | 3,8 |
| Octanoato de metila           | 11,60               | 1,6                    | 10,3 | 3,0  | 7,3  | 2,7  | 3,0  | 4,4  | 4,5  | 1,7 |
| Ácido octanóico               | 12,05               | 6,5                    | 0,8  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 1,5  | 0,0  | 0,6 |
| Octanoato de etila            | 12,23               | 6,7                    | 20,5 | 6,9  | 18,9 | 8,0  | 10,9 | 11,7 | 11,9 | 4,4 |
| Caproato de etila e/ou metila | 12,77               | 0,0                    | 0,0  | 2,5  | 2,4  | 3,3  | 1,3  | 3,2  | 2,7  | 1,1 |
| Hexanoato de propila          | 13,09               | 0,0                    | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,8  | 0,0  | 0,0 |
| Octanoato de hexila           | 14,34               | 4,7                    | 1,7  | 3,1  | 2,9  | 4,4  | 3,8  | 2,2  | 1,9  | 0,7 |
| Compostos não identificados   | ---                 | 12,3                   | 8,8  | 13,7 | 2,3  | 9,4  | 8,7  | 8,7  | 6,9  | 3,7 |

\* Índice de retenção calculado.

Observa-se que os ésteres representam a classe de compostos voláteis mais identificados no perfil do pós liofilizados de marolo. Um grande número de ésteres possuem aromas e/ou sabores agradáveis, sendo usados como flavorizantes na forma pura ou associados na indústria de alimentos e farmacêutica.

Quanto à composição em voláteis, no pó puro liofilizado o componente mais abundante foi o 2,3-butanodiol (32,8%), seguido do hexanoato de etila (21,2%) e do octanoato de etila (6,8%). Observa-se que o composto 2,3-butanodiol não predominou nas amostras dos pós liofilizados de marolo adicionados de sacarose, etanol e maltodextrina, possivelmente devido as condições ambientais de armazenamento, como o aumento da temperatura ou do teor de umidade, aumenta-se o coeficiente de difusão que aumenta a perda de voláteis, já que ocorre a liberação dos voláteis aprisionados na matriz amorfa vítrea (ROOS; KAREL, 1991).

Nas amostras dos pós liofilizados de marolo, o hexanoato de etila foi o constituinte majoritário. As amostras que obtiveram melhores concentrações foram as amostras 10 e 12, com 31% e 15,9%, respectivamente. O hexanoato de etila é um importante composto utilizado nas indústrias de alimentos e cosméticos responsável pelo aroma frutal de diversos produtos.

O octanoato de etila, foi o segundo maior composto em abundância das amostras dos pós liofilizados de marolo, representou 20,5% na amostra 10 e 18,9% na amostra 12. O ácido acético predominou como o terceiro componente dos pós liofilizados do marolo. O que demonstra a importância destes ésteres no perfil dos pós liofilizados de marolo, sendo responsáveis pelo aroma frutal, azedo e doce.

SILVA (2009) relatou que os ésteres majoritários encontrados no marolo *in natura* foram os octanoato de metila e etila, hexanoato de metila e etila e decanoato de metila e etila. Isto demonstra a importância destes compostos no

perfil dos compostos do marolo e que os ésteres são a classe química predominante entre os voláteis em frutas, como o marolo. Apesar da liofilização assegurar maior retenção de voláteis quando comparada com outras técnicas, ainda há perda destes, muitas vezes influenciada pela mudança estrutural durante a liofilização e o armazenamento de materiais secos.

Vários ésteres destacam-se como constituintes majoritários de voláteis de frutos. Os compostos majoritários para murici são ésteres, dentre eles: hexanoato de etila e hexanoato de metila (ALVES, 2004). Assim como para o perfil dos voláteis do pequi minimamente processado, destacando ácido hexanóico, hexanoato de etila e octanoato de etila (DAMIANI, 2006).

Sabe-se pela literatura que o aroma e o sabor típicos das frutas é resultado da combinação de inúmeras substâncias voláteis representantes de diversas classes de compostos orgânicos, com diferentes propriedades físico-químicas e que, em sua maioria, são substâncias termolábeis, sujeitas, portanto, a rearranjos, ciclizações e oxidações quando submetidas ao aumento de temperatura (FRANCO, 2003).

Os compostos voláteis que formam o sabor e aroma característicos das frutas são produzidos por meio de rotas metabólicas durante a maturação, a colheita, a pós-colheita e o armazenamento, e dependem de muitos fatores, como a espécie, a variedade e o tipo de tratamento tecnológico utilizado (RIZZOLO et al., 1992).

O aroma e o sabor característicos são conferidos aos alimentos pela presença dos compostos voláteis. O sabor de frutas tem despertado um crescente interesse para os consumidores de todo o mundo. A identificação de compostos responsáveis por aromas desejáveis e indesejáveis em produtos alimentícios possibilita a obtenção de aromatizantes naturais e sintéticos. Na Tabela 5 mostra os aromas peculiares dos compostos voláteis encontrados nos pós liofilizados do marolo com outros exemplos em alimentos.

Tabela 5 Compostos voláteis com seus descritores de aromas e exemplos

| Nome do Composto            | Aroma   | Material  | Referência  |
|-----------------------------|---|---|---|
| Ácido acético               | Pungente, ácido, estragado                            | Cupuaçu<br>Suco de caju   | Franco e Shibamoto (2000); Garruti et al. (2003).   |
| 3-hidróxi-2-butanona        | Adocicado, leve                                       | Suco de caju  | Garruti et al. (2003).  |
| Ácido butanóico             | Azedo, queijo,<br>Ácido, pungente, ranço,<br>manteiga | Polpa de murici<br>Cajá, Cupuaçu<br>Jenipapo  | Rezende e Fraga (2003); Narain et al. (2004); Franco e Shibamoto (2000); Borges e Rezende (2000).                   |
| Hexanoato de metila         | Frutal,<br>Doce, floral                               | Noni<br>Maracujá rgânico<br>Graviola  | Pino et al. (2010); Marcoris et al. (2011); Franco e Shibamoto (2000).  |
| 3-hidroxibutanoato de etila | Frutal, aquoso  | Polpa de cajá<br>Uchuva   | Allegrone e Barbeni (1992); Gutierrez, Sinuco, Osorio (2010).   |
| Ácido hexanóico             | Pungente, queijo, ranço,<br>manteiga, azedo           | Polpa de murici<br>Noni, Cajá   | Rezende e Fraga (2003); Pino et al. (2010); Narain et al. (2004).   |
| Hexanoato de etila          | Doce, floral<br>Frutal, menta, hortelã                | Suco de maracujá<br>Maracujá marelo<br>Polpa de murici<br>Maracujá rgânico<br>Polpa enlatada de cupuaçu | Sandi et al. (2003); Narain e Bora (1992); Rezende e Fraga (2003); Marcoris et al. (2011); Alves e Jennings (1979). |
| Octanoato de metila         | Frutal  | Noni<br>Murici  | Pino et al. (2010); Alves e Franco (2003).  |
| Ácido octanóico             | Queijo, ranço   | Noni  | Pino et al. (2010).   |

“Tabela 5, conclusão”

| Nome do Composto     | Aroma                      | Material                       | Referência   |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------|--|
| Octanoato de etila   | Frutal, doce, coco, floral | Cajá<br>Murici<br>Suco de caju | Alves e Jennings (1979); Alves e Franco (2003); Garruti et al. (2003). |
| Hexanoato de propila | Frutal                     | Maçã                           | Janzanntti, Franco; Lancas (2002)                                      |

### 3.2 Isotermas de Adsorção

Observou-se que as amostras 1, 2 e 3 (com adição de sacarose, etanol e maltodextrina em proporções distintas de acordo com o DCCR) foram as amostras que mais retiveram os compostos voláteis, sendo que o ensaio 3 sobressaiu-se na retenção do aroma e cujas concentrações de sacarose e maltodextrina foram a mesma para ambas (2%). A partir dessa informação realizamos as isotermas de adsorção para as amostras 1, 2 e 3, conjuntamente com o pó puro. Os pós liofilizados do marolo foram armazenados a temperatura de 20°C, em ambientes com diferentes umidades relativas, por um intervalo de 19 dias para que fosse atingido o equilíbrio. Em todas as condições, houve adsorção de água pelo produto.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção dos pós liofilizados do marolo foram ajustados por cinco modelos da literatura, obtendo-se também o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o desvio relativo médio (E). A escolha do melhor ajuste foi feita verificando-se conjuntamente o menor desvio relativo médio e o maior coeficiente de determinação para cada modelo e para cada condição estudada. Estes valores, juntamente com os parâmetros das equações dos modelos, estão descritos na Tabela 6.

As isotermas apresentaram ajustes bons em relação aos modelos BET, GAB e Smith, com valores de coeficientes de determinação superiores a 0,96. Para uma avaliação mais adequada desses ajustes, o desvio relativo médio entre os valores preditos e os observados foi determinado para a avaliação do melhor ajuste, levou-se em consideração o menor valor do erro médio relativo (E), ou seja, o valor padrão abaixo de 10%. Dessa forma, os pós liofilizados do marolo das amostras 1, 2 e 3 e do pó puro, os modelos de BET, GAB e Smith foram os que apresentaram melhores ajustes, com desvios relativo médios inferiores a 10%.

Tabela 6 Valores estimados dos coeficientes e parâmetros estatísticos de ajuste dos modelos BET, GAB, Halsey, Oswin e Smith para os materiais em pó liofilizado do marolo para o pó puro e as amostras 1, 2 e 3

| Modelos       | Parâmetros     | Pó puro | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 |
|---------------|----------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| <b>BET</b>    | X <sub>m</sub> | 0,0108  | 0,6765    | 0,8783    | 0,7020    |
|               | C              | 1,2484  | 0,0120    | 0,0056    | 0,0107    |
|               | k              | 8,7464  | 3,0478    | 4,0509    | 3,1186    |
|               | E              | 4,4869  | 5,5658    | 8,4016    | 6,2936    |
|               | R <sup>2</sup> | 0,991   | 0,991     | 0,990     | 0,991     |
| <b>GAB</b>    | X <sub>m</sub> | 0,9568  | 0,5748    | 0,7747    | 0,2325    |
|               | C              | 0,0314  | 0,0454    | 0,0131    | 0,0984    |
|               | k              | 0,4836  | 0,5054    | 0,6046    | 0,5322    |
|               | E              | 4,3846  | 4,4722    | 7,4831    | 4,8388    |
|               | R <sup>2</sup> | 0,955   | 0,988     | 0,984     | 0,992     |
| <b>Halsey</b> | a              | -0,0003 | -0,0003   | -0,0003   | -0,0003   |
|               | b              | 0,0692  | 0,0689    | 0,0683    | 0,0686    |
|               | E              | 22,1458 | 21,2358   | 12,5026   | 21,1328   |
|               | R <sup>2</sup> | 0,669   | 0,703     | 0,823     | 0,733     |
| <b>Oswin</b>  | a              | 0,0138  | 0,0129    | 0,0100    | 0,0122    |
|               | b              | 0,5011  | 0,5136    | 0,6005    | 0,5210    |
|               | E              | 13,3225 | 13,0640   | 19,5441   | 10,5620   |
|               | R <sup>2</sup> | 0,931   | 0,939     | 0,937     | 0,944     |
| <b>Smith</b>  | a              | 0,0002  | -0,0002   | -0,0034   | -0,0002   |
|               | B              | -0,0178 | -0,0173   | -0,0175   | -0,0165   |
|               | E              | 6,2126  | 5,6265    | 10,7921   | 4,9901    |
|               | R <sup>2</sup> | 0,966   | 0,973     | 0,976     | 0,981     |

O valor de umidade na monocamada ( $X_m$ ) mostra a quantidade de água que é fortemente adsorvida em sítios específicos na superfície do alimento, e é considerado um valor importante para assegurar a estabilidade deste no armazenamento e um parâmetro na deterioração. Para os pós liofilizados do

marolo e do pó puro, os valores de  $X_m$  obtidos pelo modelo de BET foram elevados, sendo que o pó puro obteve o menor valor,  $0,0108 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ . Enquanto que para o modelo de GAB, a amostra 3 que teve o menor valor de  $X_m$ ,  $0,2325 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ . Os valores de  $X_m$  indicaram que os pós apresentaram características de alta higroscopicidade, devido aos elevados valores que apresentaram.

O modelo de GAB é amplamente utilizado na literatura, por descrever bem as curvas de sorção de diversos alimentos. Através de uma análise matemática, Lewicki (1997) sugeriu que as constantes deveriam assumir valores na faixa de  $0,24 \leq K_{GAB} \leq 1$  e  $5,67 \leq C_{GAB} \leq \infty$ . Observa-se que a constante  $C_{GAB}$  encontra-se fora do intervalo sugerido pelo autor.

Uma representação gráfica das isothermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro foram ajustadas pelo modelo de BET, GAB e Smith (Figuras 1, 2 e 3). As isothermas apresentaram formatos semelhantes às do tipo III, de acordo com Brunauer, Emmet e Teller (1938), que adsorvem relativamente baixa quantidade de água a baixas atividades de água e grande quantidade de água a altas umidades relativas. Curvas semelhantes foram observadas para polpa de abacaxi encapsuladas com maltodextrina ou goma arábica (GABAS et al., 2007) e pós de manga (BEZERRA et al., 2010; BEZERRA et al., 2011).

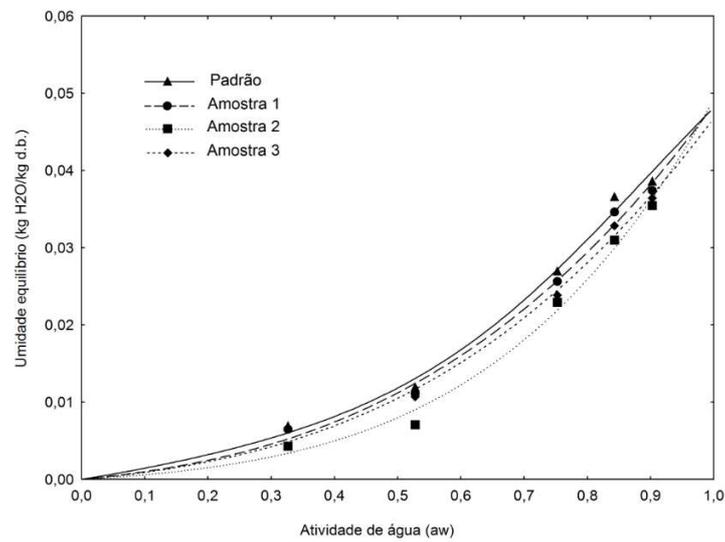


Figura 1 Isotermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro ajustadas pelo modelo de BET

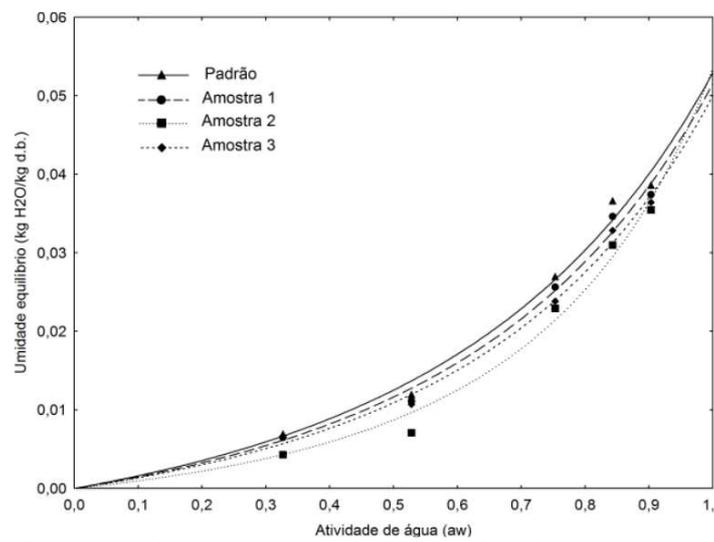


Figura 2 Isotermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro ajustadas pelo modelo de GAB

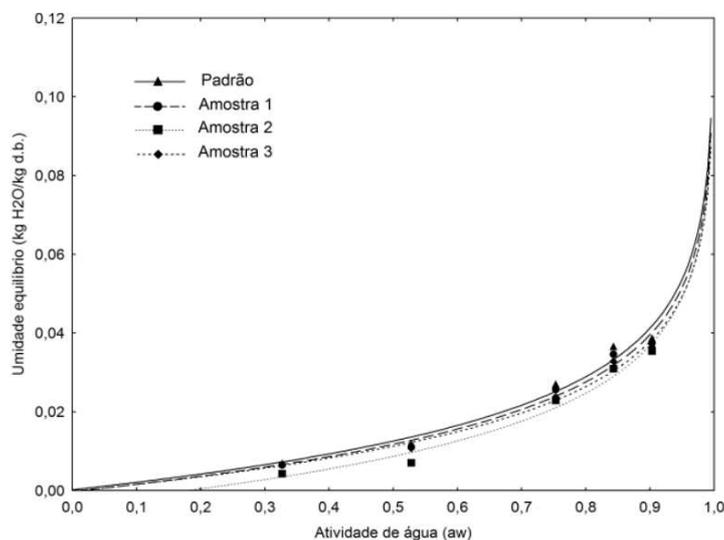


Figura 3 Isotermas de sorção dos pós liofilizados do marolo e do pó puro ajustadas pelo modelo de Smith

### 3.3 Difratometria de raios-X (DRX)

A variação da intensidade espalhada e difratada dos raios-X com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material, caracterizando se o mesmo é amorfo ou cristalino. A análise de difração de raios-X é muito utilizada no estudo da estrutura dos polímeros. (FARAGO et al., 2008).

A técnica de difratometria de raios-X permite identificar a cristalinidade presente em um material. A análise por difração de raios-x foi realizada com o intuito de verificar as propriedades de fases cristalinas presentes nas amostras dos 17 ensaios do pó do marolo liofilizado, como também no pó puro liofilizado do marolo e nos aditivos maltodextrina e sacarose.

A presença de picos difusos e largos caracteriza a presença de material amorfo, cujas moléculas são desordenadas e com bandas dispersas em virtude do

estado amorfo. Em contrapartida, materiais cristalinos apresentam picos definidos e de alta intensidade, uma vez que os picos exibem um estado altamente ordenado.

Considerando o exposto, as Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas das amostras 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 do pó liofilizado de marolo. De acordo com os perfis, os sistemas apresentam materiais completamente amorfos, visto que apresentam picos com ruídos e não definidos. O que significa que o estado amorfo refere-se à prevalência da característica da maltodextrina, ou deve-se ao fato que durante a secagem o material não atingiu as condições necessárias para a ocorrência de cristalização.

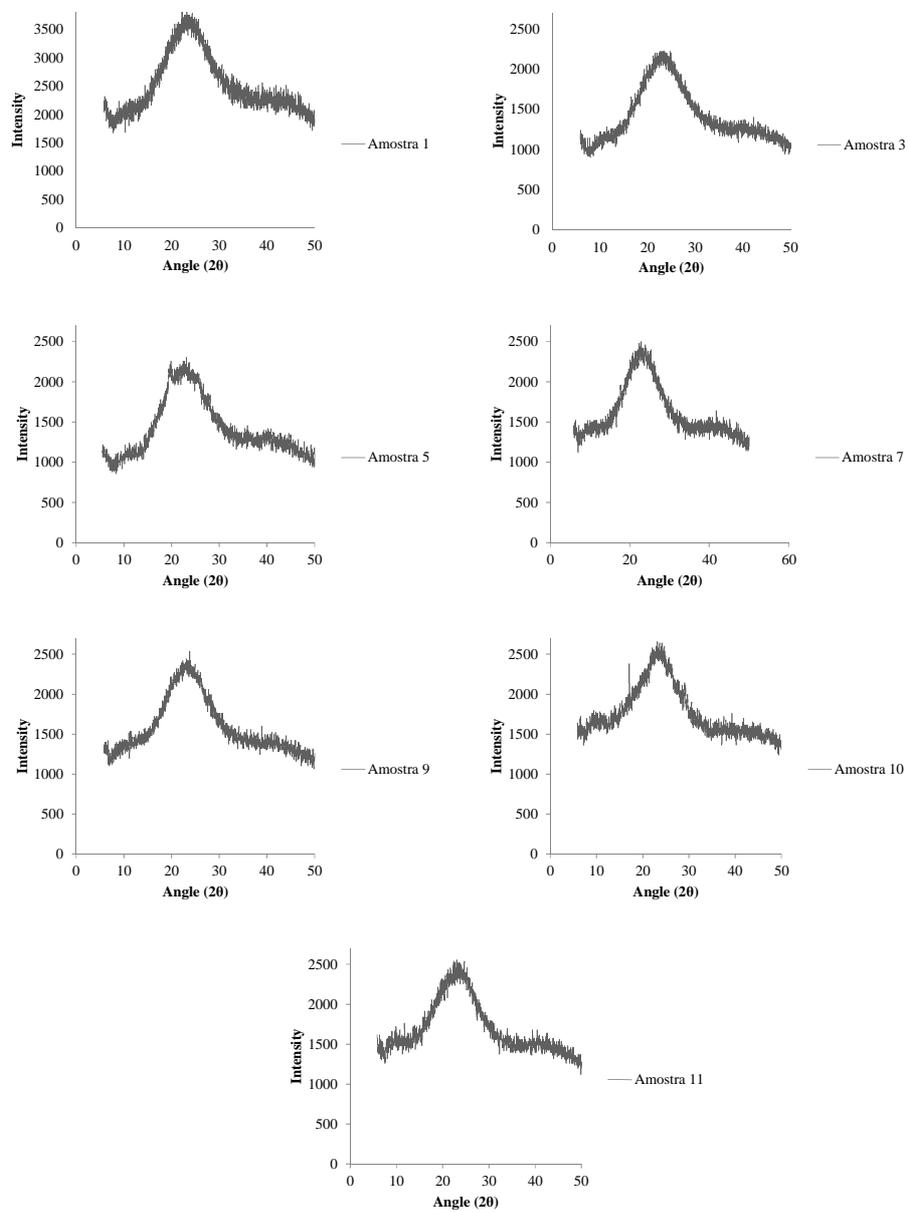


Figura 4 Difractogramas para as amostras 1, 3, 5, 7, 9, 10 e 11 pós liofilizados de marolo

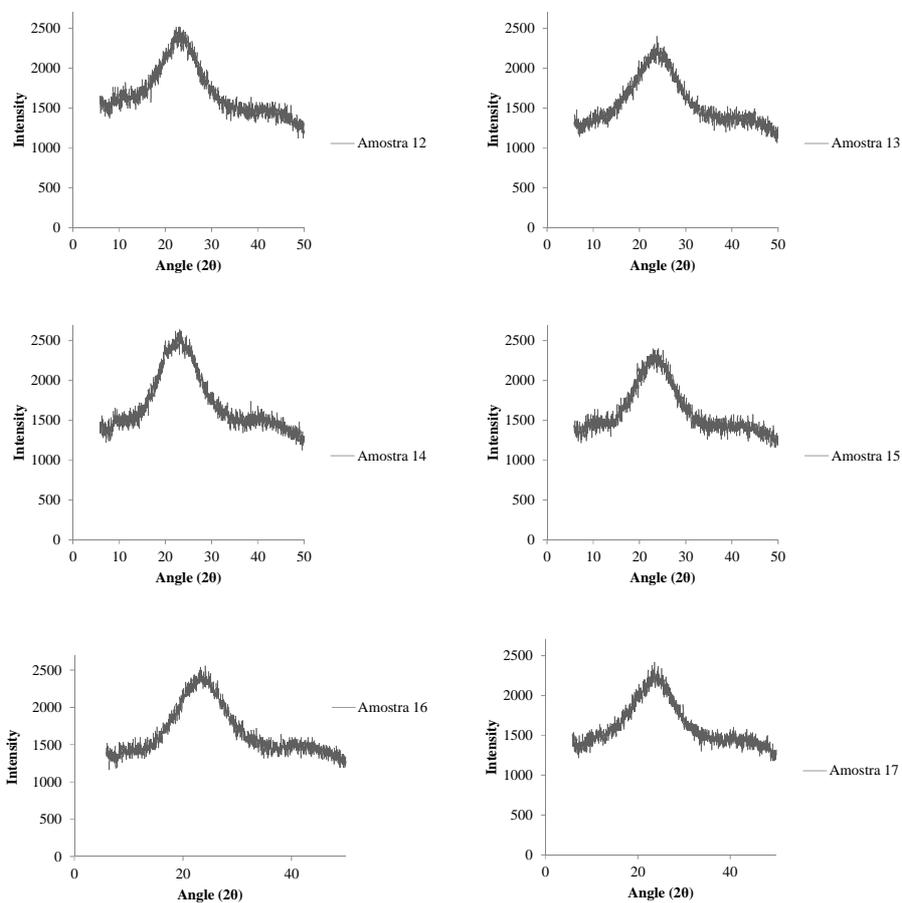


Figura 5 Difractogramas para as amostras 12, 13, 14, 15, 16 e 17 pós liofilizados de marolo

A Figura 6 apresenta os perfis de difração de raios-X das amostras 2, 4, 6 e 8. Verificou-se que o sistema apresenta materiais cristalinos, ou seja, obteve picos definidos e a sua intensidade em torno de 1000 a 3000. Este estado cristalino indica que a sacarose predominou no comportamento das amostras, já que apresentam picos definidos e estes caracterizam a fase cristalina.

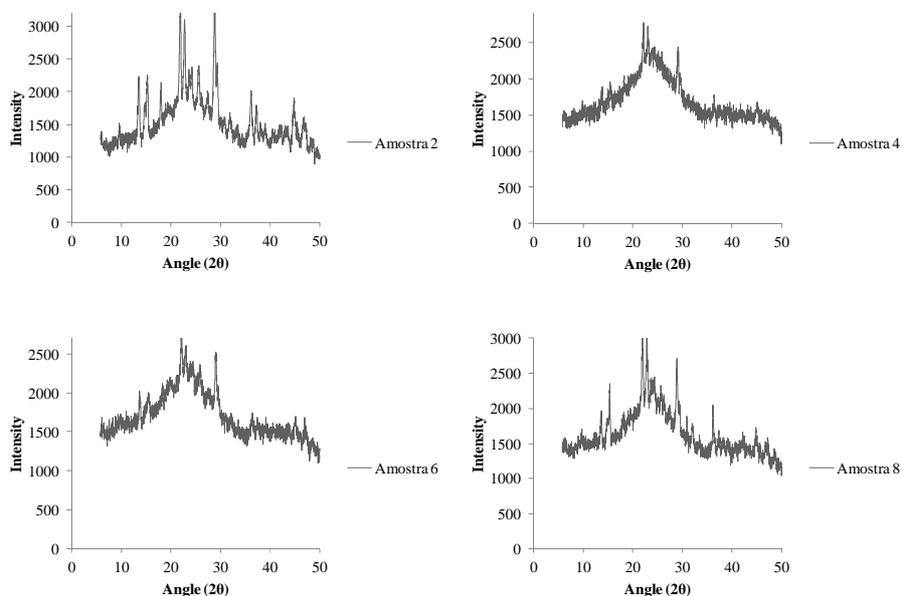


Figura 6 Difractogramas para as amostras 2, 4, 6 e 8 pós liofilizados de marolo

Avalia-se na Figura 7 os perfis de difração para os aditivos maltodextrina e sacarose, assim como para amostra do pó puro liofilizado do marolo. Observa que a maltodextrina e o pó puro liofilizado do marolo apresentam picos largos e não definidos com abundantes ruídos desordenados. Características estas que descrevem o comportamento da presença de material amorfo e o predomínio da superfície amorfa nos ensaios dos pós liofilizados do marolo. Enquanto que, a sacarose apresenta um sistema totalmente cristalino, com picos altamente ordenados e definidos. Isto assegura a presença do estado cristalino na superfície da sacarose. Entretanto, este comportamento não prevaleceu em relação à característica amorfa da maltodextrina nos ensaios dos pós liofilizados do marolo.

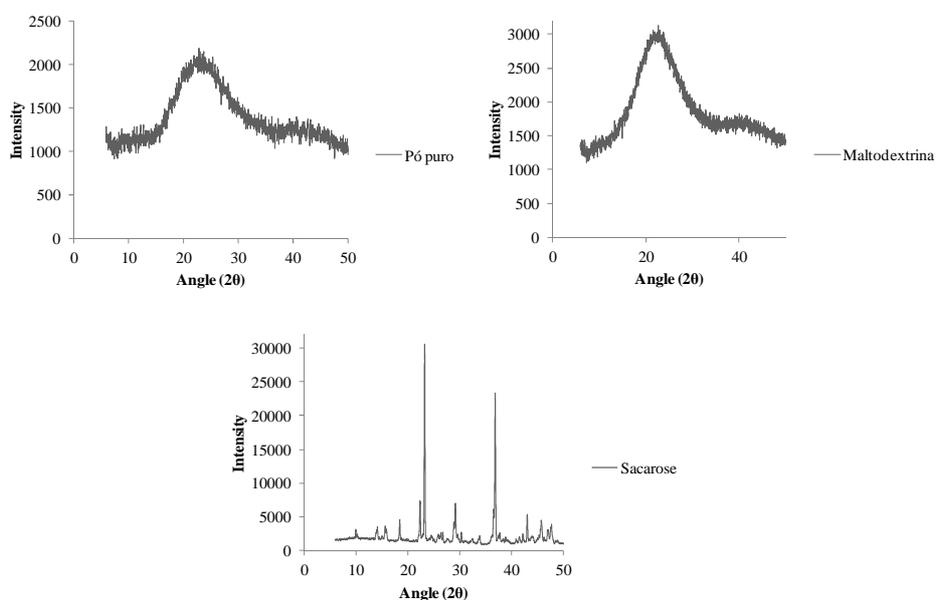


Figura 7 Difratomogramas obtidos por raios-X para a amostra do pó puro liofilizados, maltodextrina e sacarose marolo depois de pó puro liofilizado de marolo

O comportamento do perfil da DRX neste trabalho foi semelhante aos observados por Cano-Chauca et al. (2005), que estudou a indução da cristalização do suco de manga em pó obtido por spray dryer.

Segundo Senoussi et al. (1995), o estado amorfo é definido por um estado metaestável em não equilíbrio, mostrando um alto grau de higroscopicidade que influencia as características do material desidratado, principalmente sua tendência a tornar-se pegajoso e formar aglomerados de alta consistência. Esta tendência à aglomeração poderá elevar-se à medida que o açúcar no estado amorfo se transforma em açúcar no estado cristalino decorrente da adsorção de pequenas quantidades de água (SEBHATU; ANBERG; AHLNECK, 1994; SHAHIDE; HAND, 1993). Logo, a obtenção de pós que

contêm açúcares no estado cristalino é de fundamental importância para a sua estabilidade. Contudo, nos pós liofilizados do marolo prevaleceu o estado amorfo, o que é visto como inconveniente devido as depreciações que acarretam na característica do pó obtido após o processo de liofilização.

Produtos com alto nível de açúcar podem apresentar superfície amorfa, parcialmente cristalina ou totalmente cristalina, visto que as características do produto dependem das condições de secagem e estas dependem das características do produto (BHANDARI; DATA; HOWES, 1997). Os sucos ou polpas de frutas constituem em alimentos ricos em açúcares. Deste modo, a presença dos açúcares como também de ácidos de baixo peso molecular constitui um agravante para a estabilidade adequada do produto seco, já que conduz para o estado amorfo e este contribui para as alterações estruturais no produto.

### **3.4 Microscopia eletrônica de varredura**

As Figuras 8 e 9 apresentam fotomicrografias de partículas de pós liofilizados de marolo, assim como da amostra do pó puro liofilizado do marolo.

Observa-se que as partículas não apresentaram o formato esférico e muito menos disperso. Pelo contrário, apresentaram um grau de integridade com uma distribuição compactada das partículas. O que mostra a presença marcante de superfícies amorfas, com partículas maiores por uma possível interação (formação de ligações) irreversível entre as partículas, caracterizando o fenômeno de caking. Por isso, que as fotomicrografias mostraram uma forte aderência entre as mesmas. Além da formação de aglomerados e superfícies rugosas (pequenas depressões).

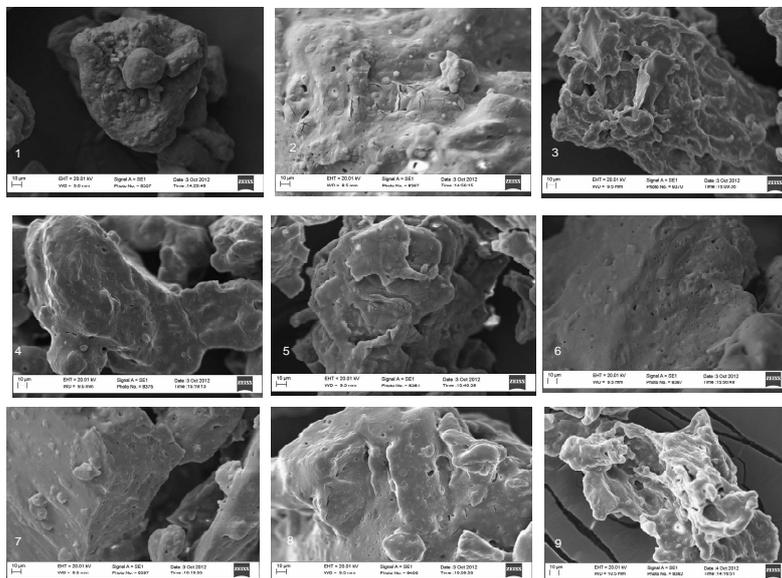


Figura 8 Fotomicrografias das partículas das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, e 9 dos pós liofilizados de marrolo

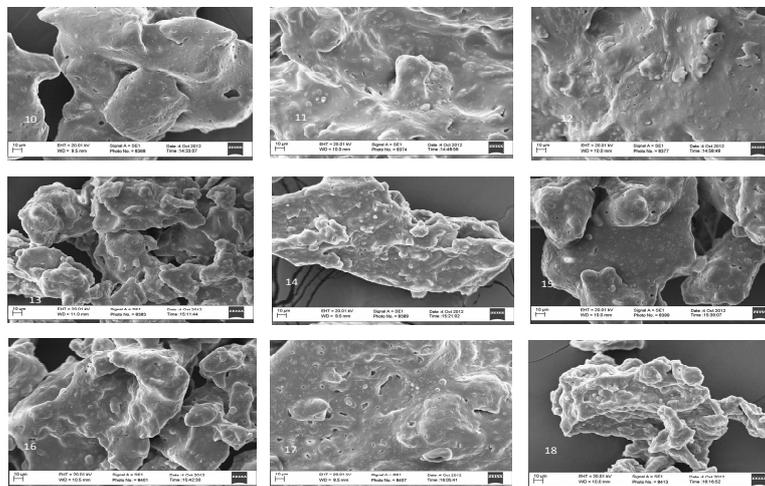


Figura 9 Fotomicrografias das partículas das amostras 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 dos pós liofilizados do marrolo e do pó puro liofilizado (18)

Estruturas amorfas são caracterizadas por um estado desordenado em que não há repetição de formas geométricas e presença de faces planas bem estabelecidas. Estruturas amorfas são comuns em produtos liofilizados. Observa-se que a presença de estruturas em que não há existência de qualquer simetria e a predominância de formas arredondadas características de estruturas amorfas.

O estado cristalino caracteriza-se por estruturas tridimensionais ordenadas de moléculas, na qual há periodicidade e simetria. Tais estruturas foram visíveis, nas amostras 2, 4, 6 e 8. As amostras 7 e 10 apresentaram uma leve tendência a cristalinidade.

Em contrapartida, as amostras 1, 3, 5, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 dos pós liofilizados de marolo apresentam superfícies amorfas devido a prevalência da composição da maltodextrina.

A amostra 9 não apresenta em sua composição a presença da sacarose, enquanto que a amostra 11 é a do etanol, já a amostra 13 da maltodextrina de acordo com o DCCR, e observa-se pelas fotomicrografias que não houve mudanças bruscas nas suas superfícies e estas tem superfícies amorfas.

A amostra do pó puro liofilizado do marolo (representada pelo número 18 na Figura 9) apresenta uma superfície amorfa e bastante compacta. O que demonstra o predomínio do amorfismo.

#### 4 CONCLUSÕES

Pela difração de raios-X verificou-se que parte das amostras não cristalizaram, enquanto que em outras apresentaram cristalinidade devido à presença da sacarose que contribui para a cristalização, evidenciado pelas fotomicrografias. No perfil dos compostos voláteis os ésteres foram a classe predominante, destacando hexanoato de etila e o octanoato de etila como os compostos majoritários nos pós liofilizados de marolo. O composto majoritário no pó puro liofilizado de marolo foi um diálcool, o 2,3-butanodiol. As isotermas obtidas foram do tipo III e se ajustaram melhor ao modelo de BET, GAB e Smith.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gás chromatography/mass spectroscopy**. Carol Stream: Allured, 2007. 469 p.
- ALLEGRONE, G.; BARBENI, M. Identification of volatile components of caju fruit (*Spondias lutea* L.) and chiral analysis of 3-hydroxy aliphatic esters. **Flavour and Fragrance J.**, v. 7, p. 337-342, 1992.
- ALMEIDA, L. C. **Indução de cristalinidade durante o congelamento de soluções-modelo com açúcares de frutos com adição de alcoóis para reduzir a higroscopicidade dos correspondentes pós liofilizados**. 1995. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Lavras, Lavras, Brasil, 1995.
- ALVES, G. L. **Compostos voláteis importantes para o aroma de jenipapo (*Genipa americana* L.) e murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich)**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography-mass spectrometry of volatile compounds in Murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich). **Journal of Chromatography A**. v. 985, p. 297-301, 2003.
- ALVES, S.; JENNINGS, W.G Volatile composition of certain Amazonian fruits. **Food Chemistry**, v. 4, p. 149-159, 1979.
- BEZERRA, T. S. et al. Avaliação físico-química e aplicação de modelos matemáticos na predição do comportamento de polpas de manga desidratadas em pó. **Rev. Ceres**, Viçosa, v. 58, p. 278-283, n. 3, jun. 2011.
- BEZERRA, T. S. et al. Comportamento higroscópico de pós de manga das variedades coité e espada e avaliação das características físico-químicas. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 10, p. 2186-2192, oct. 2010.
- BORGES, E. S.; REZENDE, C. M. Main aroma constituents of jenipapo (*Genipa americana* L.) and bacuri (*Platonia insignis* M.). **Journal of Essential Oil Research**, v. 12, p. 71-74, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMET, T.H.; TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of carriers of microstructure of mango powder spray drying and its functional and characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, London, v. 6, n. 4, p. 420-428, aug. 2005.

DAMIANI, C. **Qualidade de pequi minimamente processado, armazenado sob diferentes temperaturas**. 2006. 126p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2006.

FARAGO, P. V. et al. Physicochemical Characterization of a Hydrophilic Model Drug-Loaded PHBV Microparticles Obtained by the Double Emulsion/Solvent Evaporation Technique. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1298-1305, 2008.

FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, 2003. 246 p.

FRANCO, M. R. B.; SHIBAMOTO, T. Volatile composition of some Brazilian fruits: Umbu-cajá (*Spondias cytherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), araçá-boi (*Eugenia stipitata*), and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, p. 1263–1265, 2000.

GABAS, A.L. et al. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 82, n. 2, p. 246-252, 2007.

GARRUTI, D. S. et al. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by the Osme gas chromatography/olfactometry technique. **J. Sci. Food. and Agric.**, v. 83, n. 14, p. 1455-1462, 2003.

GOMBAS, A. et al. Quantitative determination of crystallinity of alpha-lactose monohydrate by near infrared spectroscopy (NIRS). **International Journal of Pharmaceutics**, v. 256, p. 25– 32, 2003.

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

GUTIERREZ, D.; SINUCO, D. C.; OSORIO, C. Caracterización de los compuestos volátiles activos olfativamente en uchuva (*Physalis peruviana* L.). **Rev.Colomb.Quim.**, Bogotá, v. 39, n. 3, dec. 2010 .

JANZANNTTI, N. S.; FRANCO, M. R. B.; LANCAS, F. M. Identificação de compostos voláteis de maçãs (*Malus domestica*) cultivar Fuji, por cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 164-171, aug. 2000.

LABUZA, T.P. The properties of water in relationship to water binding in food: a review. **Journal of Food Processing and Preservation**, Oxford, v. 1, n. 2, p.167-190, 1977.

LEWICKI, P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms, **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 32, n. 66, p. 553-557, 1997.

MACORIS, M. S. et al. Volatile compounds from organic and conventional passion fruit (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) pulp. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas , v. 31, n. 2, p. 430-435, jun. 2011.

MELO, S.; GIAROLA, T.; CAL-VIDAL, J. Tentative of inducing fruit sugar crystallization during freezing to reduce the higroscopicity of the corresponding freeze-dried powders. **Congress on engineering and food**, 6. Makuhari Messe Chib, Japan. Proceedings. Makuhari Messe Chib, Japan. 1993.

NARAIN, N.; BORA, P.S. Post-harvest changes in volatile flavour constituents of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. Flavicarpa). *J. Sci. Food Agric.*, v. 60, p. 529-530, 1992.

NARAIN, N. et al. Compostos voláteis dos frutos de maracujá (*Passiflora edulis* forma Flavicarpa) e de cajá (*Spondias mombin* L.) obtidos pela técnica de headspace dinâmico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 212-216, 2004.

NAKAI, Y. et al. Determination of solubility parameters for medicinal and excipients. **Yakugaku Zasshi**, v. 110, p. 34-39, 1990.

PINO, J. A. et al. Volatile compounds in noni (*Morinda citrifolia* L.) at two ripening stages. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 183-187, mar. 2010.

REZENDE, C. M.; FRAGA, S. R. G. Chemical and aroma determination of the pulp and seeds of murici (*Byrsonima crassifolia* L.). **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 425-428, may. 2003.

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, p. 38-43, 1991.

RIZZOLO, A.; POLESELLO, A.; POLESELLO, S. Use of headspace capillary GC to study the development of volatile compounds in fresh fruits. **Journal of High Resol. Chromatography**, Amsterdam, v. 15, p. 472-477, 1992.

SANDI, D. et al. Correlações entre características físico-químicas e sensoriais em suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) durante o armazenamento. **Ciência de Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2003.

SEBHATU, T.; ANBERG, M.; AHLNECK, C. Assessment of the degree of disorder in crystalline solids. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 101, p. 237-247, 1994.

SENOUSSI, A.; DUMOULIN, E. D.; BERK, Z. Retention of diacetyl in milk during spray drying and storage. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 60, n. 5, p. 894-897, 1995.

SHAHIDE, F.; HAND, X. Encapsulation of food ingredients: critical review. **Nutrition and Food Science**, London, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.

SIERRA, D. M.; ROSA, N. N.; GABAS, A. L. Influência de Maltodextrina na atomização da poupa de manga em spray dryer. *In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO*, 15, 2007, São Paulo. **Anais...** São Paulo: USP, 2007. 1 CD ROM.

SINGH, R.; SHAH, B.; NIELSEN, S.; CHAMBERS, J. a-Lactose monohydrate from ultra filtered whey permeate in one-step crystallization using ethanol-water mixtures. **Journal of Food Science**, v. 6, n. 3, p. 777-781, 1991.

SILVA, E. P. **Caracterização do desenvolvimento de frutos do cerrado: marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) e gabirola (*Campomanesia pubescens*).** 2009. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

YANG, J.; XIAO, J-X.; DING, L-Z. Na investigation into the application of konjac glucomannan as a flavor encapsulant. **Eur Food Res Technol**, v. 229, p. 467-474, 2009.