



**CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM
DOCES DE FRUTOS**

GABY PATRICIA TERAN-ORTIZ

2004

57578
049276

GABY PATRICIA TERÁN-ORTIZ

CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM DOCES DE FRUTOS

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

Orientador

Prof. Dr. Eng. José Cal-Vidal

**LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2004**



**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Teran-Ortiz, Gaby Patricia

Cristalização de açúcares em doces de frutos / Gaby Patricia Teran-Ortiz. –
Lavras : UFLA, 2004.

80 p. : il.

Orientador: José Cal-Vidal.

Tese (Doutorado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Cristalização de açúcar. 2. Textura de doce de fruta. 3. Microestrutura de
alimento. 4. Transição vítrea de açúcar. 5. Absorção d'água de alimento. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-641.853
-664.153

GABY PATRICIA TERAN-ORTIZ

CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM DOCES DE FRUTOS

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

APROVADA em 05 de março de 2004

Prof. Dr. Flávio Meira Borem

UFLA

Profa. Dra. Fabiana Q. Ferrua

UFLA

Prof. Dra. Soraia Vilela Borges

UFRRJ

Dra. Clécia da Silva Carneiro



Prof. Dr. José Cal-Vidal
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

**Aos meus pais, Oscar e Eloina,
carinhosamente**

OFEREÇO

**Ao Vladimir, pelo amor e apoio constante,
Às minhas filhas, Anna Isis e Mariana,
Carinhosamente,**

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por poder contar sempre com sua presença em meu caminho.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade oferecida para realização do curso.

Ao Centro Universitário do Sul de Minas (UNIS), pela concessão da bolsa de estudos CAPES – PICDT.

Ao professor e pesquisador Dr. Eng. José Cal-Vidal, pela confiança, apoio, ensinamentos e orientação.

Aos professores Dr. Flávio Meira Borem, Dra. Fabiana Q. Ferrua, Dra. Clécia Carneiro e Dra. Joelma Pereira, pelas proveitosas sugestões.

Ao Eng. Químico Gerson Reginaldo Marques, pela ajuda constante durante a realização do experimento.

À técnica do Laboratório de Laticínios do Departamento de Ciência dos Alimentos, Creuza Pedroso, pela colaboração no preparo de amostras.

Aos colegas do Laboratório de Microestrutura e Arquitetura Alimentar pela amizade, incentivo e proveitosas discussões.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência de Alimentos, pelo convívio e amizade.

Aos amigos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Estado cristalino.....	3
2.1.1 A estrutura cristalina.....	3
2.1.2 A formação de cristais.....	6
2.2 Estado vítreo (amorfo).....	12
2.3 Sorção d'água.....	16
2.4 Sorção d'água e transição vítrea.....	21
2.5 Identificação do estado cristalino em alimentos.....	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1 Preparo das amostras.....	29
3.2 Determinação de teor de água.....	30
3.3 Comportamento adsorção/dessorção.....	30
3.3.1 Condições ambientais.....	30
3,3,2 Obtenção do grau de adsorção/dessorção.....	31
3.3.3 Construção das isotermas de sorção.....	32
3,3,4 Cinética de sorção d'água.....	32
3.4 Microestrutura.....	32
3.5 Aderência (stickiness).....	33
3.6 Análise estatística.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Teor d'água.....	34

4.2 Grau de sorção d'água.....	34
4.3 Isotermas de sorção.....	38
4.4 Cinética de sorção d'água.....	40
4.5 Mudanças microestruturais durante a sorção d'água.....	42
4.6 Aderência (Stickiness).....	57
5 CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
ANEXOS.....	72

RESUMO

TERAN-ORTIZ, Gaby Patricia. **Cristalização de açúcares em doces de frutos.** 2004. 80p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.*

A tendência da pegajosidade em doces concentrados é favorecida, sob algumas condições, pela transformação do açúcar do estado amorfo para o cristalino até na presença de pequenas absorções de umidade. O objetivo deste trabalho foi obter dados sobre o comportamento higroscópico dos açúcares presentes no doce de banana e verificar o efeito da sorção d'água sobre a transição do estado amorfo para o estado cristalino. Foram construídas curvas isotérmicas com vistas a estabelecer o potencial de sorção d'água em condições diversas de temperatura e umidade relativa – de 33% a 97% de umidade relativa. Os dados encontrados foram correlacionados com análises microscópicas, feitas para determinar mudanças no estado durante o experimento. Os resultados obtidos permitiram verificar a existência de uma dependência entre sorção d'água, transição vítrea e pegajosidade da amostra. Imediatamente após a fabricação de doce de banana foram obtidos açúcares, na maior parte, no estado amorfo. Tais açúcares são muito higroscópicos e a transição para o estado cristalino, o crescimento e a intensificação dos cristais, foi dependente das condições ambientais a que as amostras foram expostas. Quanto mais rápida foi a absorção d'água, menores foram os cristais formados. Amostras expostas a 33% de umidade relativa apresentaram agregados grandes devido à aproximação lenta das moléculas. A 75% de umidade relativa, a nucleação foi intensa, ocorrendo formação de numerosos cristais de menor tamanho. Em umidades relativas maiores ocorreu a dissolução dos agregados, com liberação d'água para a superfície da amostra, ocasionando o problema de pegajosidade. Portanto, a velocidade em que ocorre esta transição de estado tem uma importante relação nas características do doce de banana e na tendência para tornar-se pegajoso ou formar grandes cristais na superfície.

Orientador: Prof. Dr. José Cal-Vidal – UFLA.

ABSTRACT

TERAN-ORTIZ, Gaby Patricia. Sugars crystallization on sweet of fruits. 2004. 80 p. Thesis (Doctor Program in Food Science)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

The stickiness in concentrated candies, is favored under some conditions, for the transformation of the amorphous sugar for the crystalline state during water sorptions. The objective of this investigation was to obtain determinations of hygroscopic behavior of banana candy sugars and to verify the effect of water sorptions on the transition of the amorphous state of the sugars for the crystalline state. Isothermal curves had been constructed to establish the potential of water sorptions in diverse conditions of temperature and relative humidity. The joined data had been correlated with microscopical analyses, made to determine changes in the state during the experiment. The gotten results had allowed to verify the existence of a dependence between water sorptions, glass transition and stickiness of the sample. Immediately after the banana candy manufacture got sugars, in the biggest part, the amorphous state. Such sugars are very hygroscopic and the transition for the crystalline state, the growth and the intensification of crystals, was dependent of the ambient conditions where the samples had been displayed. The more fast water sorptions, minors will be the formed crystals. Transformation speed has an important relation in the characteristics of the banana candy and trend to become sticky and to form great crystals in the surface.

Major Professor: Prof.Dr. José Cal-Vidal – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

Algumas das alterações sofridas pelos produtos alimentícios submetidos a alta temperatura envolvem a modificação de sua estrutura física, a qual afeta a textura e aparência. Outras modificações devem-se à ocorrência de reações químicas, porém, em um certo grau, estas também são influenciadas pela estrutura física, principalmente devido ao efeito sobre a velocidade de difusão dos componentes que podem reagir entre si.

A banana é uma fruta tropical com excelentes características de aroma, sabor e textura, tendo grande aceitação no mercado internacional, seja como fruto fresco, seja como industrializado. O processamento da banana se apresenta como uma alternativa para o aproveitamento dos frutos excedentes ou fora dos padrões de qualidade para consumo *in natura*, possibilitando a diminuição de perdas pós-colheita e representando uma forma de aumentar a vida-de-prateleira e agregar valor ao produto (Matsuura & Folegatti, 2001).

O doce de banana, ou bananada, é uma forma de conservação bastante popular no Brasil (Maia, 1992) e com possibilidade de comercialização no mercado internacional. O principal problema relacionado ao processamento de banana é a mudança na sua textura e aparência, envolvendo o escurecimento enzimático, a pegajosidade e formação de grandes cristais (Matsuura & Folegatti, 2001).

A concentração de frutas, embora reduza a disponibilidade de água e aumente sua durabilidade, provoca mudanças estruturais nos carboidratos solúveis (açúcares), como o alto grau de amorfismo, tornando o produto altamente higroscópico e sensível a mudanças físicas, químicas e microbiológicas, as quais prejudicam sua aceitação pelo consumidor. É, portanto, neste aspecto, que o estudo sobre o comportamento higroscópico se faz

necessário. A partir desses dados, pode-se otimizar as condições de armazenamento para que estes produtos tenham maior estabilidade, obter informações sobre o mecanismo de interação água-constituintes do alimento e, finalmente, determinar certos parâmetros termodinâmicos ligados à absorção d'água.

O conhecimento das características de absorção d'água dos açúcares e das condições que governam a transição do seu estado amorfo em cristalino (transição vítrea) é de grande importância para ter-se uma melhor compreensão dos mecanismos que provocam a pegajosidade (aderência) em doces de frutos.)

Trabalhos têm demonstrado a importância da transição vítrea em relação à qualidade de produtos alimentícios durante o processamento e armazenamento, alcançando sucesso no esclarecimento da dinâmica de processos como a pegajosidade, aglomeração e cristalização/recristalização.

Publicações referentes à aplicação da teoria de transição vítrea ao modelamento da concentração são praticamente inexistentes, sendo mais comuns os trabalhos relativos à desidratação osmótica, à liofilização e ao congelamento. Assim, esse é um campo de pesquisa novo, com um grande potencial para a obtenção de resultados inovadores.

No presente estudo, utilizou-se como amostra o doce de banana, com os objetivos de:

- analisar o comportamento higroscópico do doce de banana mediante a construção de isotermas de adsorção a diferentes condições ambientais;
- relacionar o grau de amorfismo e cristalinidade de açúcares de doce de banana com adsorção d'água e textura do produto;
- monitorar a transição de fase dos açúcares do doce de banana com o uso de microscopia ótica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estado cristalino

2.1.1 A estrutura cristalina

A estrutura dos sólidos pode variar das formas simples às mais complexas – cristalinas ou amorfas –, de acordo com as condições geométricas dadas pelas ligações e o acondicionamento dos átomos e moléculas (Aguilera & Stanley, 1998).

O estado cristalino é um arranjo ordenado tridimensional de moléculas no qual há periodicidade e simetria. De acordo com Bunn (1972), o cristal caracteriza-se por suas partes componentes estarem arranjadas nas chamadas redes espaciais (Figura 1). Não havendo a interferência de partículas estranhas, os cristais apresentam formas poliédricas definidas, com diversos graus de simetria como consequência do arranjo de seus átomos nestas redes espaciais. Apesar do desenvolvimento relativo das diferentes faces de dois cristais de um

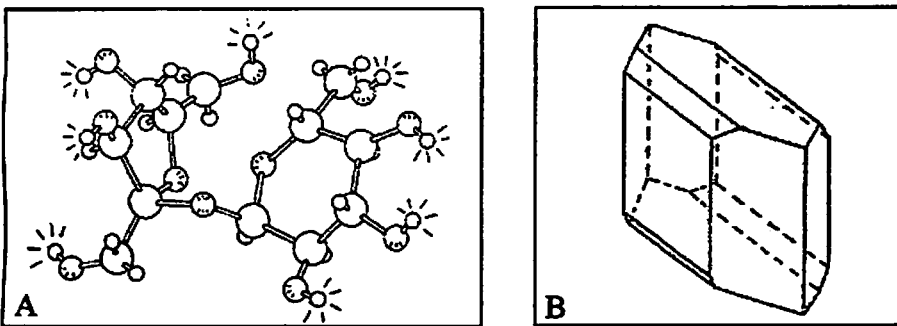


FIGURA 1 Arranjo molecular da sacarose (A) e esquematização da sua estrutura cristalina (B) (Bunn, 1972).

mesmo material serem diferentes, os ângulos interfaciais das faces correspondentes de dois cristais são todos iguais e característicos dessa substância (Kammermeyer et al., 1963).

O cristal constitui o estado mais estável, possuindo a menor energia livre (Bunn, 1972). O estado cristalino é a forma estável desenvolvida quando existem condições de equilíbrio durante a formação da fase sólida. Materiais não cristalinos são não estáveis formados sob condições de não equilíbrio. Dada a oportunidade, haverá uma mudança para o estado mais estável, ou seja, a configuração cristalina (Flink, 1983).

Geometricamente, um cristal é um sólido limitado por planos, sendo sua forma e tamanho consequências dos ângulos entre as faces e as dimensões lineares destes. Com estes ângulos sendo constantes, cada face de um cristal em crescimento permanecerá sempre paralela à sua posição inicial, o que é conhecido como princípio de deslocamento paralelo das faces. A velocidade com que se movimenta uma face em direção perpendicular à sua posição inicial é denominada velocidade de translação.

De acordo com McCabe et al. (1993), em condições exteriores constantes, as velocidades relativas de translação das distintas faces de um cristal não variam durante o crescimento do mesmo. Um cristal com esta índole é denominado cristal invariante. A propriedade mais importante destes cristais é permanecerem geometricamente semelhantes à sua forma original quando crescem ou dissolvem.

Segundo Kammermeyer et al. (1963), como as dimensões relativas das faces de um cristal variam entre limites extensos, as distintas faces devem ter diferentes velocidades de translação. A lei geométrica de crescimento de cristais, conhecida como princípio da sobrevivência, baseia-se na diferença dessas velocidades e é enunciada da seguinte forma: durante o crescimento de um cristal, somente sobrevivem as faces que têm velocidades de translação menores

e, ao dissolver-se um cristal, somente sobrevivem as faces que tiverem maiores velocidades de translação. Por exemplo, na Figura 2, tem-se a seção transversal de um cristal em crescimento, em que os polígonos representam as diferentes etapas, sendo as faces A de crescimento lento (baixa velocidade de translação) e as B de rápido crescimento (alta velocidade de translação). Vê-se, então, que as faces mais rápidas, B, tendem a desaparecer, pois são recobertas pelas mais lentas, A. Assim, as faces menores têm velocidades de crescimento maiores (medidas em peso por unidade de área e por unidade de tempo) (McCabe, 1966).

O princípio da sobrevivência combinado com o deslocamento paralelo das faces possibilita a previsão da forma final de um cristal, quando se conhecem a forma inicial e as velocidades de translação das faces.

De acordo com McCabe (1966), pequenas quantidades de impurezas podem exercer um efeito importante sobre a velocidade de crescimento de um cristal, parecido com o que exercem sobre a velocidade de formação destes. Evidentemente, a detenção do crescimento se deve à adsorção de impurezas que estão sobre a face do cristal. O grau de impureza adsorvido depende não só do material e da impureza, mas também varia de uma face para outra no mesmo cristal. A face que adsorver maior quantidade de impureza terá a velocidade de

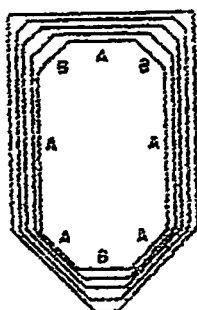


FIGURA 2 Princípio da sobrevivência (Kammermeyer et al., 1963).

translação mais baixa e, conseqüentemente, aumentará de tamanho em relação às outras faces, de acordo com o princípio da sobrevivência. McCabe (1966) demonstrou que todos os cristais geometricamente semelhantes, de um mesmo material, suspensos na mesma solução, crescem com a mesma velocidade. Se ΔL é o aumento da dimensão linear de um cristal, é também igual ao aumento da dimensão correspondente de cada um dos outros cristais, independente do seu tamanho inicial, e desde que todos sejam tratados nas mesmas condições.

O termo “hábito do cristal” se refere às dimensões relativas das faces do mesmo e é afetado pelas condições em que ocorrem a formação e o crescimento do cristal. Por exemplo, muito frequentemente, pequenas quantidades de substâncias estranhas mudam completamente o hábito do cristal de uma dada substância, como é o caso do cloreto de sódio, que, em solução pura, cristaliza na forma de cubos e, em uma solução que contenha uréia, precipita na forma de octaedros (Kammermeyer et al., 1963).

2.1.2 A formação de cristais

O processo de cristalização é constituído de duas etapas: a nucleação e o desenvolvimento do cristal. Na primeira ocorre uma condensação do material devido à colisão das partículas e na segunda verifica-se o aumento em tamanho do núcleo e a formação do cristal. A força motriz desse processo é a supersaturação da solução (McCabe et al., 1993).

Dois processos de nucleação são possíveis: homogênea e heterogênea (catalítica). A nucleação homogênea é aquela que ocorre em sistemas puros, nos quais os núcleos são exclusivamente formados pela fase sólida pura. A nucleação heterogênea ocorre quando partículas sólidas atuam como sítios para a formação do cristal. A presença de partículas estranhas catalisa o processo de nucleação e dá origem à chamada nucleação heterogênea primária. A nucleação heterogênea secundária ocorre apenas na presença de material já cristalizado.

De acordo com McCabe (1966), Ostwald e Miers elaboraram a teoria de que existe uma correlação definida entre a concentração e a temperatura na qual se formarão espontaneamente cristais em uma solução pura. Esta correlação é representada graficamente na Figura 3 por uma curva situada na zona supersaturada denominada supersolubilidade, praticamente paralela à curva de solubilidade. A teoria de Miers estabelece que, em condições normais, não haverá formação espontânea de cristais na área compreendida entre a curva de solubilidade e a de supersolubilidade mas, sempre que a concentração atingir a zona lábil na qual as concentrações são mais elevadas do que as correspondentes à curva de supersolubilidade, haverá nucleação rápida e abundante.

Poderão surgir núcleos dentro da solução de uma das seguintes maneiras:

1. por nucleação espontânea em soluções sem semente: neste caso, a temperatura da solução é diminuída até a zona lábil, como representado pela

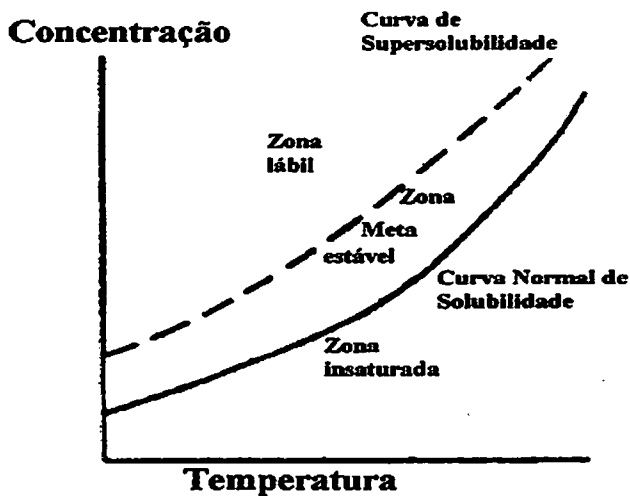


FIGURA 3 Diagrama de representação da teoria de supersaturação (McCabe, 1966).

curva de Miers;

2. por atrito dos cristais já existentes: se os cristais são agitados energicamente, haverá desprendimento de fragmentos que formarão novos núcleos;

3. choque mecânico: provocado por uma agitação enérgica e colisão de cristais em uma solução, entre si ou com as paredes do recipiente, com a possível formação de novos núcleos;

4. por efeito da influência inoculadora de cristais presentes;

5. as variações locais na concentração da solução podem levar à formação de núcleos em zonas restritas; por exemplo, ao retirar-se calor pelas paredes do recipiente, próximo a estas ocorrerá a formação de gradientes de temperatura que aumentarão a supersaturação o suficiente para acelerar a nucleação.

Mesmo que uma solução possa estar supersaturada (metaestável), ela não necessariamente se cristalizará. Um limite de metaestabilidade existe onde, abaixo desta concentração, a nucleação não ocorre facilmente. Quanto mais próximo a solução estiver deste limite de metaestabilidade, maior a probabilidade da nucleação ocorrer. Diversos fatores podem influenciar este valor positivamente (diminuindo o limite de metaestabilidade), tais como agitação, impurezas e a atividade de agentes nucleantes estranhos, ou negativamente, tais como impurezas solúveis que inibem a nucleação e aumentam o limite de supersolubilidade. Desde que a solução metaestável não é um estado de equilíbrio, existe sempre uma força motriz para que ocorra a cristalização. Contudo, a cinética do processo de cristalização joga uma importante regra na determinação de quão alto um grau de metaestabilidade pode ser mantido. Deixando um tempo suficiente, qualquer solução metaestável irá eventualmente cristalizar. Então existe um jogo entre a força motriz e a cinética do processo de cristalização.

Para ocorrer nucleação e crescimento do cristal, este deverá superar o chamado tamanho crítico, que representa uma barreira de energia que deve ser superada pelo núcleo antes de se tornar estável. A energia necessária pode vir somente de flutuações momentâneas e locais, como a concentração. A flutuação da concentração requer o transporte por difusão de moléculas suficientemente próximas entre si, em número necessário para formar um núcleo bastante grande para igualar ou exceder o tamanho crítico (McCabe, 1966).

Tão logo os agregados ordenados de moléculas (agrupamentos) atinjam um tamanho crítico, sua solubilidade torna-se menor do que a dos grupos transitórios menores, seu crescimento é favorecido absorvendo o soluto circundante e estes funcionarão como núcleos de cristalização (Leniger & Beverloo, 1975). Quanto mais elevada a saturação, menos transitórios são estes grupos e alguns deles podem orientar-se com uma maior probabilidade.

De acordo com Fennema et al. (1973), a nucleação é a combinação de moléculas em uma partícula ordenada de tamanho suficiente para sobreviver e servir como suporte para o desenvolvimento do cristal.

Em produtos alimentares, de acordo com Hartel (1993), a velocidade de nucleação depende de muitos fatores, tais como supersaturação, temperatura, grau de agitação durante o processo e a presença de aditivos ou impurezas. A Figura 4 mostra um perfil típico da velocidade de nucleação. Quando a supersaturação crítica (Ponto A) é alcançada, a velocidade de nucleação aumenta significativamente com o aumento da supersaturação. Contudo, quando o sistema atinge supersaturações muito elevadas (ponto B), limitações da viscosidade começam a inibir a velocidade de nucleação, até que esta é completamente inibida no ponto de transição vítrea (logo após o ponto C). A forma desta curva é razoavelmente aceita, mas, dependendo das condições, como efeito das impurezas, grau de agitação e índice de resfriamento, devem ser geradas diferentes curvas para a velocidade de nucleação de diferentes açúcares.

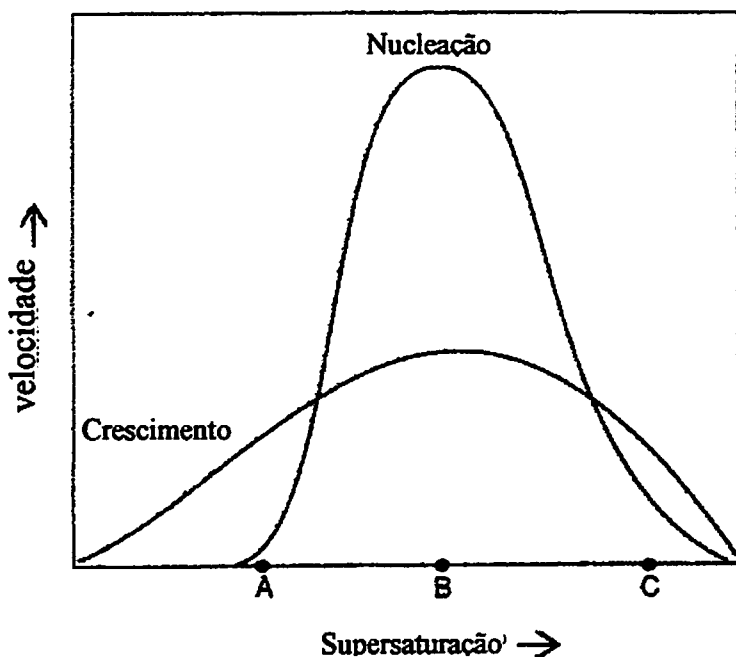


FIGURA 4 Curva generalizada da cinética da nucleação e crescimento de açúcares (Hartel, 1993).

De acordo com Hartel (1993), o crescimento do cristal é o crescimento do núcleo em volume e massa, devido à adesão das moléculas de açúcar que se incorporam à estrutura cristalina. Tanto a difusão como a incorporação à superfície são importantes fatores no crescimento de cristais de sacarose. Há uma difusão das moléculas provenientes da massa principal da solução em direção as faces do cristal, propiciando assim o seu crescimento (Flint, 1966).

De acordo com McCabe (1966), as primeiras teorias sobre a velocidade de crescimento de cristais consideraram a cristalização como operação inversa à dissolução. A teoria em questão supõe que tais reações são controladas pela velocidade de difusão dos reagentes e dos produtos. Baixas viscosidades e




agitação enérgica aumentam a velocidade de reação, enquanto altas viscosidades e pouca agitação diminuem a velocidade de reação porque o processo de difusão é lento.

Segundo Muhr & Blanshard (1986), as três taxas potenciais importantes nas etapas de crescimento do cristal são a transferência de calor, a transferência de massa e a cinética das reações na interface. Acredita-se que a viscosidade teria um efeito insignificante na transferência de calor, mas pode influenciar em uma ou ambas as outras etapas.

Segundo Hartel (1993), para haver formação de cristais de açúcares, a solução deve ter uma concentração acima da concentração de saturação. A supersaturação pode ser desenvolvida pela: 1) evaporação de parte do solvente, aumentando assim a concentração; 2) diminuição da temperatura de uma solução que esteja no limite da saturação, isto é, qualquer solução concentrada, ocorrendo assim, a diminuição da solubilidade de açúcares; 3) adição de um terceiro componente, usualmente um solvente (álcool), para diminuir a concentração de solubilidade.

A velocidade de crescimento de cristais de sacarose depende de fatores como a supersaturação, temperatura, viscosidade da solução, grau de agitação, pH, densidade de cristais e presença de aditivos e impurezas. Uma vez que a supersaturação excede o ponto ótimo (Figura 4, ponto B) para o crescimento de cristais (demais parâmetros mantidos constantes), seja por uma concentração muito alta ou por um abaixamento da temperatura, a velocidade de crescimento do cristal diminui até zero, devido ao aumento da resistência à transferência de massa das moléculas de açúcar em solução (Hartel, 1993).

A supersaturação é a força motriz termodinâmica entre a solução concentrada e a concentração de equilíbrio (solubilidade). A diferença de potencial químico entre estes dois estados define o grau de supersaturação. A supersaturação (S) é expressa como a razão da concentração do xarope e da



concentração da solubilidade, ou seja, $S=C/C_s$. Embora esta razão não represente a força motriz para a cristalização, esta é uma medida conveniente usada para propósitos de comparação (Hartel, 1993).

De acordo com Martins & Lopes (1981), o fenômeno da cristalização depende da solubilidade, propriedade típica de cada substância. Qualquer solução, se concentrada, pode atingir níveis de saturação resultando em separação (cristalização) do soluto.

Em produtos alimentícios contendo uma variedade de constituintes (sais, proteínas, gomas, carboidratos e outros), a solubilidade de açúcares é geralmente reduzida devido à diminuição da água livre (Hartel, 1993). Uma vez que a supersaturação é baseada nesta concentração de equilíbrio, estes outros compostos afetam a supersaturação de tal modo que a cristalização dos açúcares é influenciada.

2.2 Estado vítreo (amorfo)

Estado vítreo de açúcares é um estado amorfo, com viscosidade bastante elevada de 10^{12} - 10^{14} Pa.s, que flui com uma velocidade de difusão molecular muito lenta (Goff, 1992). Esta viscosidade impede a cristalização do açúcar.

A substância sólida amorfa carece de forma geométrica natural e de uma estrutura interna regular, sendo suas partículas distribuídas irregularmente como nos líquidos. Em materiais não cristalinos, a rede molecular não é periódica e nem simétrica e todas as moléculas não estão igualmente envolvidas nas ligações da rede. Isto significa que, com a aplicação de uma certa energia (temperatura por exemplo), há um aumento, no material, do número de ligações quebradas (Flink, 1983).

O estado vítreo é caracterizado por uma mobilidade molecular extremamente reduzida e é atingido por um número limitado de sistemas, principalmente aqueles em que o soluto não cristaliza facilmente a partir de

soluções, mas forma soluções supersaturadas sob concentração (Fennema, 1991).

De acordo com Cheftel & Cheftel (1992), este estado vítreo não é estável. Acima de uma certa faixa de temperatura chamada de “transição vítrea”, a viscosidade diminui (Figura 5) e o açúcar pode cristalizar. Com o desaparecimento do estado vítreo, ocorre uma variação brusca ou descontinuidade de certas propriedades físicas, dentre elas, o calor específico obtido por calorimetria diferencial. Esta descontinuidade acontece no ponto T_g , conhecida como temperatura de transição vítrea; não é um ponto nítido, mas é o centro de uma faixa de 20°C , na qual ocorre a transição. A T_g varia significativamente de um sistema para outro e pode variar um pouco conforme a propriedade física utilizada para medição (Goff, 1992). Assim, para se saber se o açúcar se encontra no estado vítreo, em um caso particular, deve ser verificada a ausência de cristais por microscópio e demonstrar mudanças nas propriedades físicas, tais como coeficiente de expansão, volume, calor específico, constante dielétrica e viscosidade.

A transição vítrea é função da temperatura e concentração, como

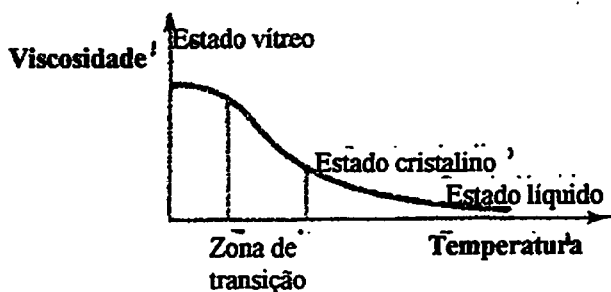


FIGURA 5 Transição do açúcar do estado vítreo ao estado cristalino (Cheftel e Cheftel, 1992).

mostrado na Figura 6. De acordo com Hartel (1993), os princípios da transição vítrea são mostrados no diagrama de estado, que combina condições de equilíbrio de fases com condições de não equilíbrio da transição vítrea. A Figura 6 mostra o diagrama de estado para sistemas sacarose-água, mostrando a curva A-B de equilíbrio de cristalização de açúcares (solubilidade), a curva C-D de equilíbrio de cristalização de gelo (curva do ponto de congelamento) e a curva E-F de transição vítrea, conhecida como Tg. A curva correspondente a Tg vai desde a temperatura de transição vítrea (Tg') da água pura (cerca de -135°C) até

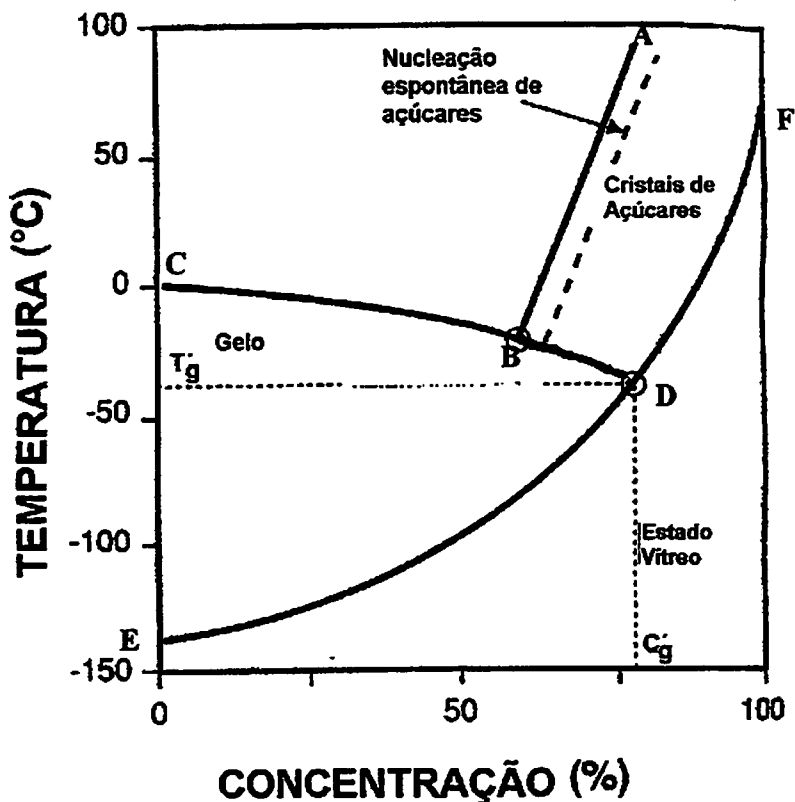


FIGURA 6 Diagrama de fase/estado para soluções de açúcares (Hartel, 1993).

a do soluto seco. À esquerda de T_g , encontram-se alimentos congelados, já à direita encontram-se alimentos de umidade baixa ou intermediária, como os desidratados.

Na Tabela 1, vê-se que, dentro de um grupo, a temperatura de transição vítrea aumenta conforme o aumento do peso molecular e que esta temperatura em soluções de açúcares é menor que em açúcares desidratados; de fato a temperatura de transição diminui com aumento do conteúdo de água. Estes sistemas são estáveis somente se mantidos abaixo das temperaturas indicadas (Cheftel & Cheftel, 1992).

Em soluções de açúcares, a temperatura de transição vítrea, T_g' , é fortemente influenciada pela concentração de solutos, podendo em misturas de

TABELA 1 Temperatura de transição vítrea (Slade & Levine, 1991).

Substância	Temperatura de Transição vítrea (°C)	Peso Molecular
Água	-150 a -125	
Álcool etílico	-183 a -177	46
Álcool n-propil	-172	60
Álcool isobutil	-155	74
Glicerol	-93 a -83	92
Glicose (Dextrose)	+20 a +35	180
Sacarose	+67	342
Lactose	>+20	342
Glicose (solução 2M)	-41	
Sacarose (solução 2M)	-32	
Rafinose (solução 1M)	-27	
Poliestireno	+80 a +90	
Sílica	1200	

soluto, ser determinada pela média ponderada dos T_g ' de cada soluto (Goff, 1992). Valores envolvendo sistemas-modelo de açúcares têm sido obtidos e relatados por Levine & Slade (1990).

De acordo com Hartel (1993), para produzir açúcares amorfos geralmente são requeridas altas concentrações e baixas temperaturas. Para alimentos amorfos, é necessária uma baixa umidade para que a T_g atinja valores acima das temperaturas típicas de armazenamento. Alimentos com baixa umidade e T_g acima da temperatura de estocagem podem ser considerados estáveis. No entanto, um pequeno aumento na umidade pode refletir em um decréscimo significativo na T_g . A isoterma de sorção pode fornecer informações sobre as condições de estocagem no que se refere à umidade relativa e teor de umidade do material (Roos, 1995). A mobilidade molecular aumenta quando a temperatura é aumentada acima da T_g ou quando o conteúdo de água é tal que a T_g é inferior à temperatura ambiente.

Segundo White & Cakebread (1996), o estado vítreo pode ser obtido pela 1) fusão térmica de alguns açúcares cristalinos seguida de resfriamento, 2) congelamento rápido de uma solução, 3) concentração de uma solução à temperatura elevada, seguida de resfriamento e 4) desidratação de uma solução por tambores, liofilização ou atomização.

Em muitos alimentos processados de baixo conteúdo de água, os açúcares se encontram no estado vítreo, devido à temperatura em que se realiza a operação e pela secagem ser muito rápida.

2.3 Sorção d'água

O potencial de sorção d'água em alimentos é um fenômeno complexo e multifatorial, o qual está relacionado com as características intrínsecas do produto e condições ambientais a que o mesmo está exposto. A movimentação do vapor d'água do alimento para a atmosfera, ou vice-versa, que o envolve

depende do teor de umidade, composição do alimento, temperatura e umidade do ar (Jardim & Germer, 1997). Numa temperatura constante, o teor de umidade de um alimento modifica-se até que atinge uma situação de equilíbrio com o vapor d'água no ar envolvente. Este ponto corresponde à umidade de equilíbrio do alimento.

A isoterma é a representação gráfica que relaciona a umidade de equilíbrio alcançada por uma substância com a atividade d'água ou pressão de vapor d'água de equilíbrio do ambiente, a uma temperatura constante.

A atividade d'água diz respeito à sua disponibilidade no alimento para alterações físicas, químicas e microbiológicas e pode ser expressa por meio da seguinte relação:

$$a_w = P/P_o = UR/100$$

em que: a_w = atividade da água (adimensional)

P = pressão parcial do vapor d'água numa dada temperatura T

P_o = pressão parcial de vapor d'água na saturação na temperatura T

UR = umidade relativa (%)

A forma da isoterma, segundo Labuza (1975), reflete a maneira como a água está ligada ao alimento e esta pode ser caracterizada em três regiões:

(A) Região monomolecular, com uma atividade d'água em torno de 0,2, em que aparece a primeira inflexão. Neste caso, a água está ligada em sítios polares de energia relativamente elevada, tais como grupos iônicos do tipo carboxílico e amínico. A remoção desta água requer energia bem superior ao calor latente de vaporização.

(B) Região multimolecular, com atividade d'água entre 0,2 a 0,6. A água está ligada por pontes de hidrogênio a grupos hidroxílicos e amídicos.

(C) Região de condensação, com atividade d'água acima de 0,6, a água é considerada livre e se condensa na estrutura porosa do alimento. Nesta

região, a água atua como solvente para diversos solutos.

A retenção de água e as características das isotermas de sorção variam consideravelmente de um alimento para outro. Além disso, a isoterma é o resultado do comportamento dos diversos componentes químicos do alimento, em relação à água. Observa-se, pela Figura 7, que alimentos ricos em amido ou proteína apresentam isotermas tipo sigmoidal e os ricos em açúcares, do tipo exponencial, variando os níveis de equilíbrio higroscópico rapidamente com pequenas variações da atividade d'água ou umidade relativa ambiental, em faixas intermediárias e altas atividades da água. Nota-se, ainda, que sob baixas atividades d'água, produtos à base de amido ou proteína retêm uma maior quantidade de água que os ricos em açúcares (Saravacos & Stinchfield, 1965).

Verificou-se em vários trabalhos, que os açúcares são os principais responsáveis pela alta higroscopicidade dos alimentos, devido à capacidade dos grupos hidroxílicos interagirem com as moléculas de água (Figura 8),

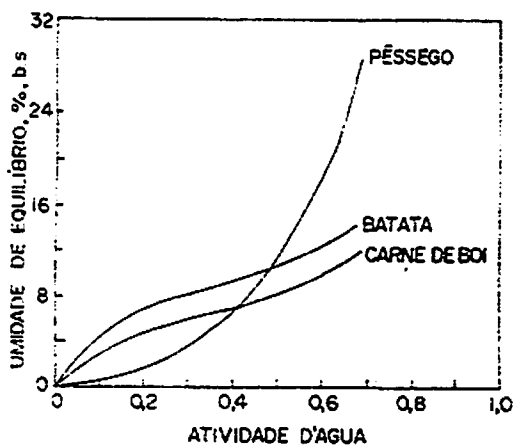
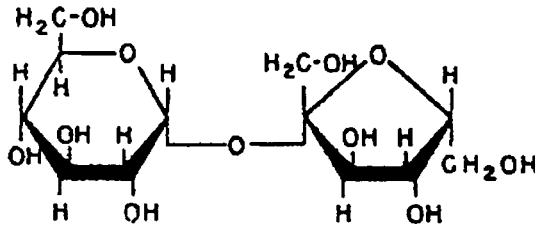


FIGURA 7 Isotermas típicas de alguns alimentos (Salwin, 1959).



α -D-Glucopiranosil - β -D-frutofuranosídeo
(Sacarose)

FIGURA 8 Estrutura química da sacarose (Flink, 1983).

principalmente por meio da formação de pontes de hidrogênio (Flink, 1983) levando à solvatação e/ou solubilização dos açúcares e de muitos de seus polímeros. O potencial higroscópico dos açúcares presentes nos alimentos é variável; açúcares redutores, como a frutose, são mais higroscópicos que a sacarose.

Iglesias & Chirife (1976) propuseram uma teoria para explicar a grande capacidade de absorção d'água de alimentos ricos em açúcares quando expostos a altas umidades relativas. Segundo estes autores, à medida que o produto vai absorvendo umidade, são criados novos sítios (locais) de adsorção num processo cooperativo típico, isto é, as moléculas já absorvidas facilitariam a adsorção de novas moléculas d'água.

O efeito da temperatura sobre isotermas de sorção d'água tem sido estudado para inúmeros produtos. Uma modificação na temperatura quase sempre resulta numa alteração da umidade de equilíbrio. Segundo Rasekh et al. (1971), citados por Góis (1981), isto ocorre porque a cada alteração na temperatura corresponde uma modificação na pressão de vapor, refletindo, conseqüentemente, na umidade relativa de equilíbrio

O efeito da temperatura geralmente obedece a equação de Clausius-Clapeyron:

$$\ln a_w = \frac{-\Delta H_a}{RT}$$

Em que: a_w = atividade da água

H_a = calor de sorção (cal K/gmol)

R = constante dos gases (1,98 cal/gmol)

T = temperatura absoluta (K)

Nota-se, pela equação, uma relação linear entre $\ln a_w$ e o inverso da temperatura, a qual tem sido evidenciada em várias pesquisas (Carvalho, 1983; Góis & Cal-Vidal, 1986).

Entretanto, nem sempre as isotermas de sorção em diversas temperaturas apresentam separação consistente ao longo de toda a curva. É muito frequente observar-se um cruzamento entre as curvas em alta atividade de água, como mostrado na Figura 9.

Em altas atividades d'água (pressão de vapor acima da pressão de vapor da solução saturada de sólidos solúveis) ocorre a solubilização de açúcares e de substâncias de baixo peso molecular num processo endotérmico, portanto favorecido pelo aumento da temperatura, de maneira inversa ao que ocorre com os biopolímeros. Como resultado final, há um aumento do teor de água.

Segundo Saravacos & Stinchfield (1965), tal fato se deve à solubilização de açúcares presentes. Comportamento semelhante foi reportado por Tsami et al. (1990) para produtos ricos em açúcares, como uva passa e ameixas secas. Acima de 0,7 de atividade de água, a umidade de equilíbrio aumentou com aumento da

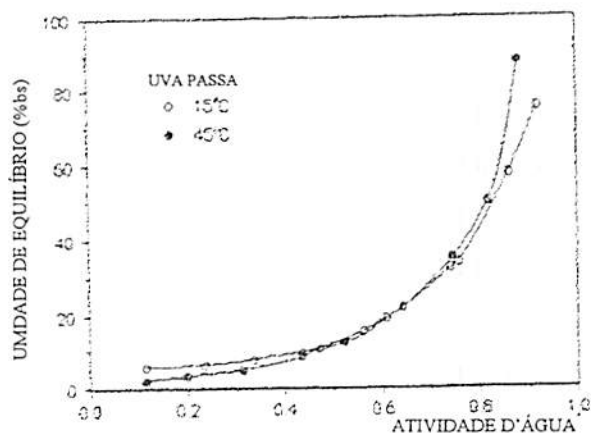


FIGURA 9 Isotermas de adsorção d'água de uva passa (Tsami et al., 1990).

temperatura (15°C a 30°C). Segundo os autores, a inversão do efeito da temperatura ocorre em níveis de a_w diferentes, dependendo do teor de açúcares no produto. Em altos níveis de a_w , os açúcares são fatores determinantes no fenômeno de adsorção de água. Com o aumento da temperatura há um aumento significativo da dissolução dos açúcares, provocando uma inversão no efeito da temperatura.

As interações água-alimento constituem importantes aspectos a serem analisados pois estão diretamente implicadas nas modificações das propriedades dos alimentos, como auto-aglomeração ou "caking", transição do estado físico dos açúcares, reações deteriorativas, etc. (Flink, 1983). Assim, torna-se de importância prática conhecer os fatores que determinam o equilíbrio higroscópico bem como controlá-los, para se obter produtos estáveis e otimizar as condições de armazenamento para que nestas condições possam permanecer.

2.4 Sorção d'água e transição vítrea

O estado sólido – cristalino, amorfo – em que se encontram as redes moleculares dos açúcares influencia significativamente a retenção da água. De acordo com Sloan & Labuza (1975), quando o açúcar se encontra no estado cristalino, há uma menor possibilidade de ligação com as moléculas de água, por haver uma maior organização e rigidez do sólido, ao passo que, no estado amorfo, há uma maior exposição dos grupos funcionais à umidade e, conseqüentemente, uma maior absorção da mesma. Este efeito é melhor visualizado na Figura 10.

Estas diferenças devem-se, essencialmente à área superficial interna do sólido disponível para o contato com as moléculas de água que, no caso, é maior em sólidos amorfos. Também há de se considerar a dificuldade da água em romper a rígida estrutura ligada por pontes de hidrogênio nos cristais de açúcares, as quais são menos regulares em sólidos amorfos, conferindo-lhes pois, uma maior interação com a água absorvida.

Segundo White & Cakebread (1996), a forma vítrea de açúcares é extremamente higroscópica e absorve umidade, isto contribui para sua instabilidade, porque a adsorção de água aumenta a velocidade de cristalização

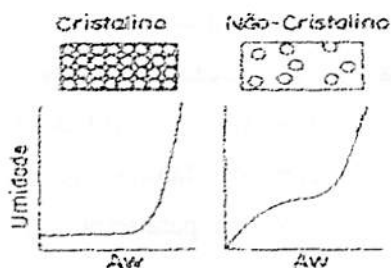


FIGURA 10 Isotermas de absorção d'água de um sistema alimentício cristalino e não cristalino (Saltmarch & Labuza, 1980).

dos açúcares. De acordo com Flink (1983), durante o processo de adsorção, as moléculas de açúcar adquirem suficiente mobilidade para reestruturarem-se sob a forma de uma rede cristalina mais estável, portanto, menos higroscópica (Figura 11). Nesse processo ocorre, então, primeiro, um certo ganho de umidade pelo açúcar e, em seguida, com a transformação, praticamente toda umidade é perdida. A Figura 11 mostra, ainda, que essas recristalizações ocorrem muito lentamente a baixos teores de umidade, acelerando-se violentamente nas umidades maiores.

Acima de uma certa umidade, a forma amorfa, higroscópica e instável cristaliza e cede água. Esta transição pode ocorrer rapidamente, sob temperatura

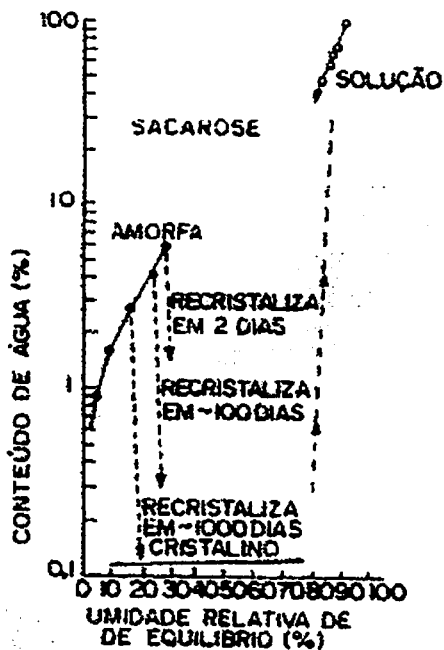


FIGURA 11 Comportamento higroscópico da sacarose cristalina e não cristalina (Karel, 1975).

ambiente, durante o armazenamento, devido à adsorção de água e está influenciada pela umidade relativa e é muito mais rápida quando a temperatura é elevada. A água liberada por esta mudança pode dissolver as moléculas externas de sacarose (que se encontram no estado vítreo ou amorfo) e cristalizar as moléculas mais internas, formando, assim, grumos. A sacarose e a lactose, no estado vítreo, são pegajosas por causa desta cristalização, pois a água expulsa pela cristalização dissolve as capas externas de açúcar. A glicose no estado vítreo também tende a se liquefazer por adsorção de água (Cheftel & Cheftel 1992).

Os materiais amorfos existem em estado de não-equilíbrio ou em equilíbrio metaestável, sofrendo, então, alterações ao longo do tempo, conforme se aproximam do estado de equilíbrio (Roos & Kokini, 1996). Estas alterações incluem mudanças nas propriedades mecânicas, como colapso ou aglomeração, resultantes das modificações nas estruturas ou fluxo viscoso.

Segundo Roos (1995), propriedades físicas de sistemas alimentares amorfos estão relacionadas com a transição vítrea e podem afetar de modo severo as características de textura do alimento, assim como no comportamento físico dos alimentos, durante seu preparo, transformação ou armazenamento (Cheftel et al., 1989).

Gane, citado por White & Cakebread (1996), notou que pós obtidos de líquidos contendo açúcares, por liofilização, frequentemente se aglomeram, fenômeno conhecido como caking, ou até mesmo se liquefazem parcialmente durante o armazenamento. O autor atribuiu esses fenômenos ao estado amorfo dos açúcares formados durante a rápida velocidade de congelamento, cristalizando posteriormente e liberando água. Gane encontrou açúcares no estado vítreo em suco de maçã liofilizado, purê de tomate e leite. White & Cakebread (1996) encontraram açúcares no estado amorfo em polpas de maçã e suco de laranja liofilizados.

A absorção d'água pelo material desidratado aumenta as forças atrativas superficiais (forças de Van der Waals) entre as partículas, dando lugar à formação de pontes líquidas entre as mesmas que, após solidificadas, dão origem a pontes sólidas (Barbosa-Canovas et al., 1985), ocasionando o fenômeno de caking ou autoaglomeração. A formação destes agregados foi verificada por Borges (1988) em banana em pó.

De acordo com White & Cakebread (1996), doces concentrados são constituídos de açúcares em tão alta concentração que, sob temperatura ambiente, encontram-se no estado vítreo. Os principais defeitos aos quais doces concentrados estão sujeitos são colapso, cristalização e pegajosidade (stickiness).

A pegajosidade, ou aderência, pode ocorrer em atmosferas úmidas, quando a umidade relativa for maior que a umidade de equilíbrio do doce concentrado. Quando a umidade é adsorvida pelo doce, a viscosidade cai e a superfície funde. Segue-se uma penetração de água no doce, com posterior cristalização da sacarose.

A pegajosidade, ou aderência, é a propriedade que capacita o alimento a ligar-se à superfície de outro material, sob breve contato e leve pressão (ASTM, 1982). Nesta definição, são levadas em conta algumas condições que podem influenciar a pegajosidade, como força e tempo de contato.

Pegajosidade é amplamente definida como a aderência de dois materiais com ou sem uma camada intermediária. Em sistemas alimentares ou embalagem de alimentos, isto geralmente envolve uma interface líquida-sólida ou sólida-sólida.

Segundo Kilcast & Roberts (1998), a pegajosidade é normalmente vista como um atributo negativo em alimentos e manifesta-se de diferentes maneiras; por exemplo, aderência nos equipamentos de processo, coesão de pós, pegajosidade na embalagem e pegajosidade nos dedos e partes da boca. A

pegajosidade do alimento no material de embalagem pode ser considerada como indesejável (Lai, 1987), resultando num possível dano do material de embalagem, perda do produto e deformação da superfície do produto.

Para medir a aderência de sistemas alimentares tem-se utilizado métodos subjetivos (análise sensorial feita por provadores) e o uso de instrumentos, denominados texturômetros. Os testes efetuados por estes instrumentos se baseiam no princípio de conduzir uma sonda (probe, célula) em contato com o material adesivo, registrando uma curva contínua da variação da resistência que o alimento opõe à força aplicada no tempo (Figura 12). A aderência ou pegajosidade é a força máxima de separação da sonda da superfície do produto, representada pela letra A na Figura 12 (Kilcast & Roberts, 1998).

Vários pesquisadores utilizaram esta metodologia para medir adesividade em alimentos: Kilcast & Roberts (1998) e Boyd & Sherman (1975) mediram a adesividade de alimentos semi-sólidos como queijos cremosos, creme de amendoim e mel; Tiba (1996) determinou adesividade em geléia de caqui usando texturômetro; Snewing (1997) utilizou o texturômetro TAXT2i (Stable

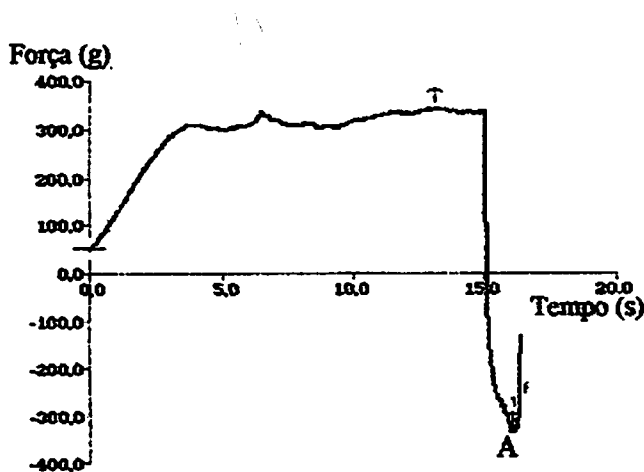


FIGURA 12 Gráfico de aderência de um sistema alimentício (Kilcast, 1998).

Micro Systems) para analisar a adesividade de pastas (semolina, trigo); Kilcast & Roberts (1998) mediram a aderência de caramelos processados a diferentes temperaturas usando o texturômetro Stable Micro Systems HD.

2.5 Identificação do estado cristalino em alimentos

A utilização da microscopia em produtos alimentícios é muito importante, sendo usada no estudo da estrutura física dos alimentos, que é uma propriedade que afeta a textura. No estudo da cristalização de açúcares, a microscopia contribui para o entendimento deste fenômeno.

O microscópio ótico de polarização é de considerável importância na identificação e descrição de propriedades óticas de materiais cristalinos. Muitos pesquisadores citam a sua utilização na determinação do tamanho e estudo da morfologia de cristais de açúcar. Melo et al. (1994) observaram a formação de cristais de frutose por meio do uso de microscopia ótica de polarização. Borges (1988) demonstrou, em banana desidratada, a existência de pequenos cristais no interior da matriz amorfa e posterior crescimento ou intensificação da cristalização com a absorção d'água.

O microscópio eletrônico de varredura ou SEM (Scanning Electron Microscope) tem como grande vantagem a capacidade de apresentar exames de alta resolução tridimensional da topologia da superfície do material analisado. Entre os trabalhos nessa área pode-se citar Cal-Vidal (1982), que verificou o grau de amorfismo de açúcares contidos em suco de maracujá liofilizado; Saito, (1985) que registrou a estrutura cristalina da lactose obtida a partir do leite integral após a secagem por spray-dry e em leite em pó desnatado e Maia (1988) que, observando amostras de sucos de frutas cítricas liofilizados, constatou a presença de plaquetas arredondadas, características de sacarose amorfa (Roos & Karel, 1991a).

Borges (1988), via análise em microscópio eletrônico de varredura (SEM), obteve aspectos sobre a superfície tridimensional de frutas desidratadas. Verificou que, após a secagem do material, grande proporção dos açúcares se encontra no estado amorfo, não apresentando, pois, estrutura de simetria definida como a sacarose cristalina. Observou a intensificação do fenômeno caking ou auto-aglomeração com a absorção d'água para a banana desidratada em pó. King (1988) verificou, em extrato de café liofilizado, a formação de pontes entre as partículas, impedindo a livre fluidez destes, originando o "stickiness" (pegajosidade) no sistema.

De Almeida (1995) verificou, por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, a indução da formação de estruturas cristalinas de soluções modelo de sacarose e frutose, utilizando álcoois como o etanol, isopropanol e suas misturas, em condições controladas de temperatura (Figura 13).

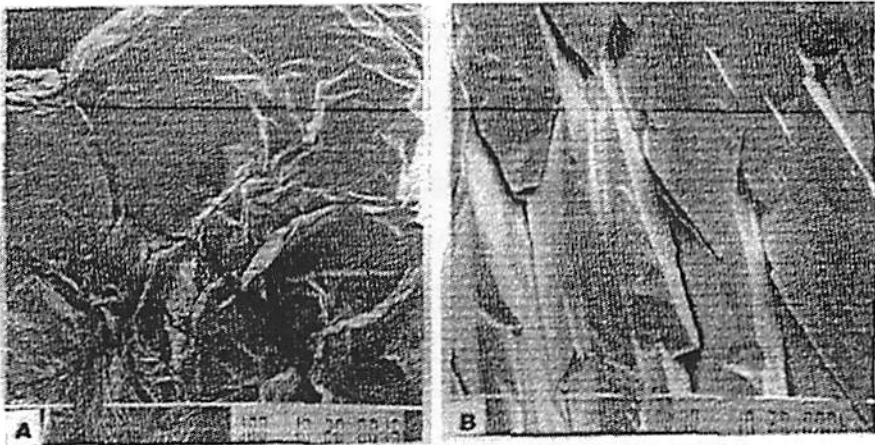


FIGURA 13 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do sistema sacarose 7% e frutose 7%, liofilizado. A: sem adição de álcool (350x) e B: com adição de isopropanol 15% (1500x). (De Almeida, 1995).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido no Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil.

3.1 Preparo das amostras

Foi utilizada como amostra o doce de banana prata (*Musa balbisiana* Colla). O fluxograma geral esquematizando as principais etapas da fabricação do doce de banana está representado na Figura 14.

A mistura foi preparada com purê de banana e 70% de açúcar comercial. Esta mistura foi concentrada em tacho aberto até atingir 67°Brix, logo após

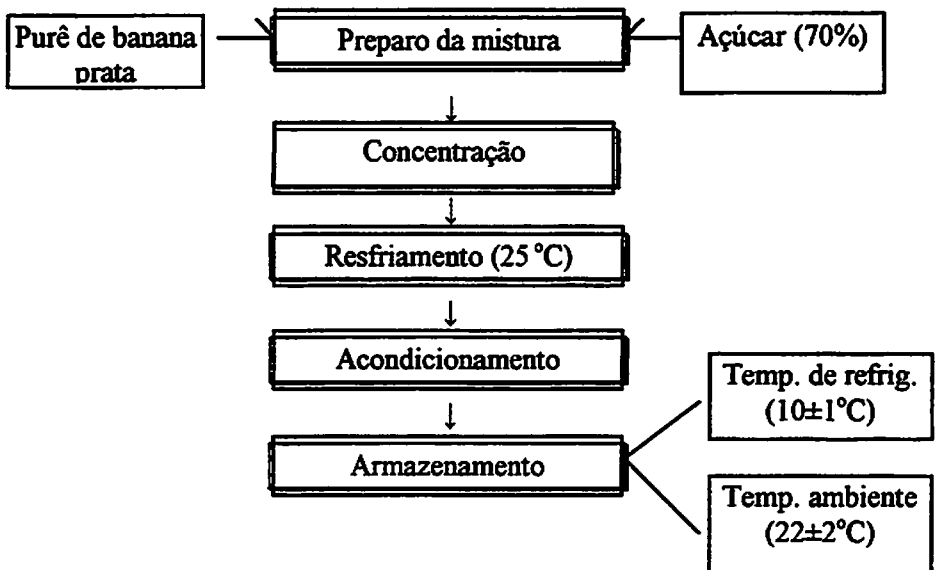


FIGURA 14 Fluxograma mostrando as principais etapas envolvidas na fabricação do doce de banana

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teor d'água

A média (triplicata) do teor de água, na base úmida (%) e na base seca (g/100g), do doce de banana fabricado, está representada na Tabela 3.

TABELA 3 Valores do teor de umidade do doce de banana.

Repetição	Umidade (%b.u.)	Umidade (g/100g)
1	32,87	48,97
2	33,73	50,90
3	36,67	57,90
Média	34,42	52,59

4.2 Grau de sorção d'água

Os resultados do grau de sorção d'água da amostra exposta a diversos níveis de umidades relativas nas temperaturas de 10°C e 22°C foram plotados e estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18. Observou-se que, a uma dada temperatura constante, o grau de sorção d'água e a umidade de equilíbrio alcançados foram maiores em maiores valores de atividade de água, em detrimento do maior diferencial de pressão de vapor d'água do ambiente e alimento. Resultados semelhantes foram encontrados por Borges & Cal-Vidal (1994) para banana desidratada exposta a ambientes com diversas umidades relativas e temperaturas.

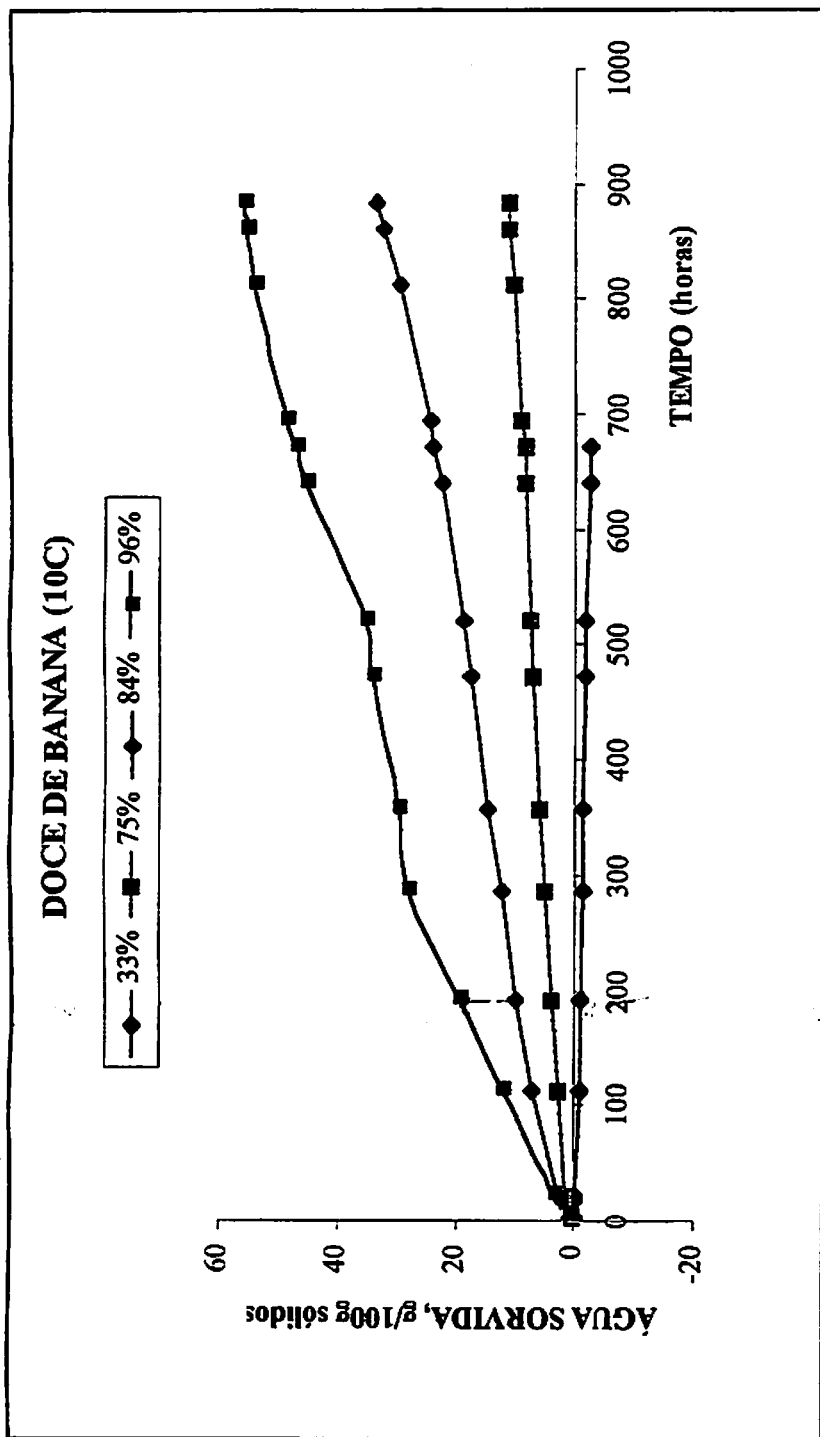


FIGURA 16 Grau de sorção d'água do doce de banana, exposto a diferentes níveis de umidades relativas na temperatura de 10°C.

DOCE DE BANANA (22C)

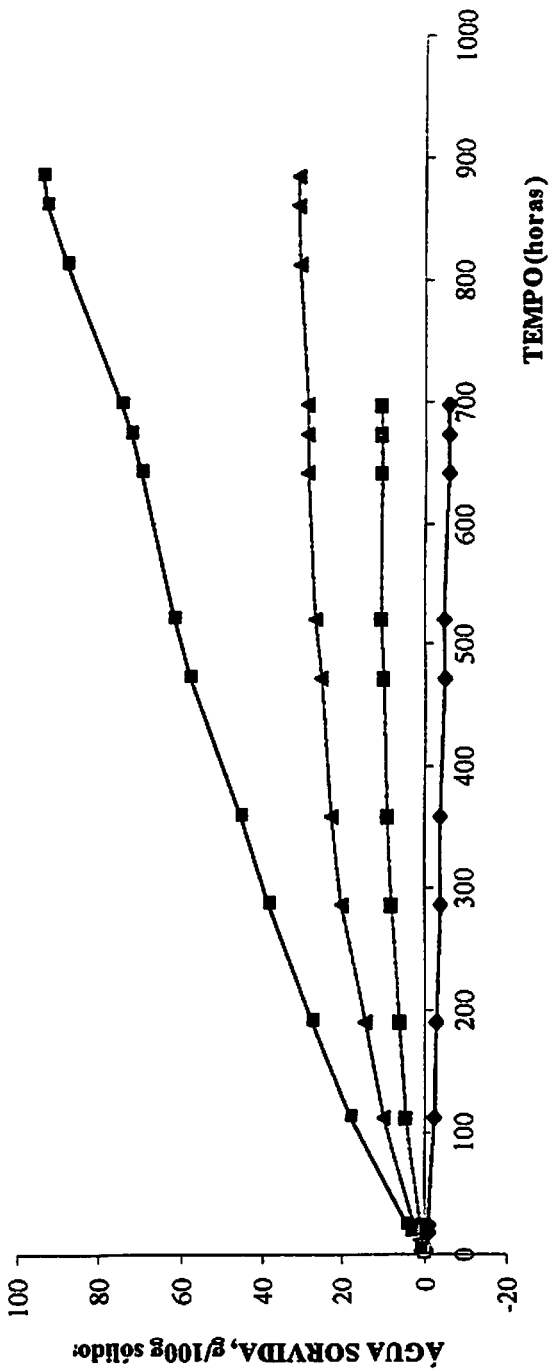
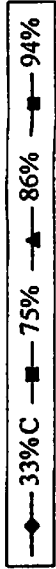
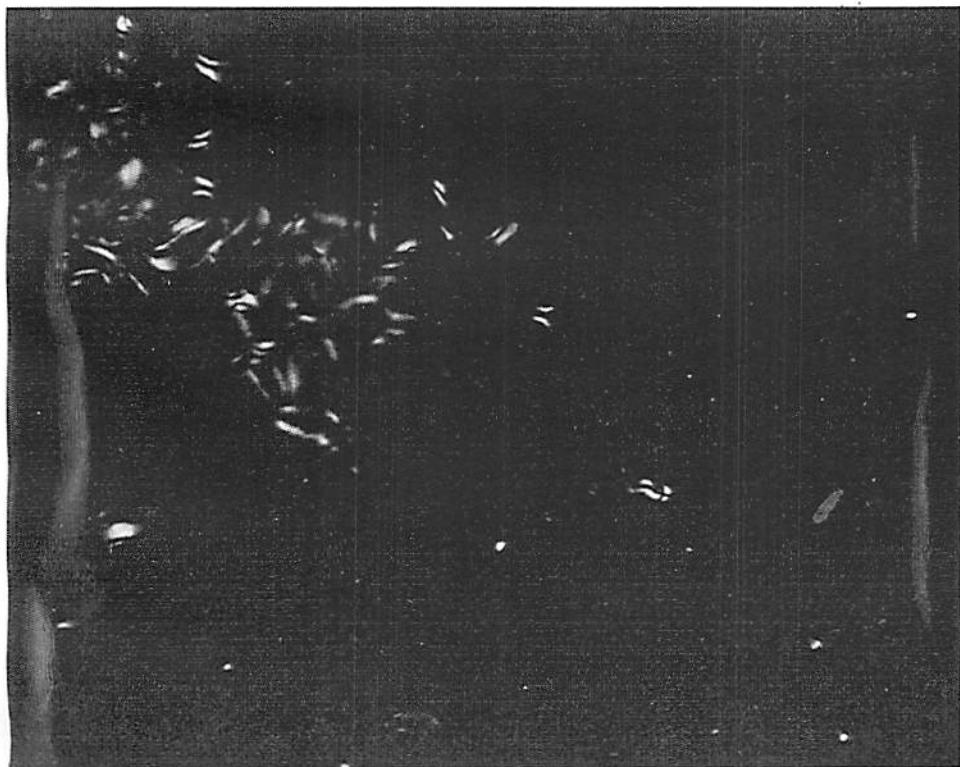


FIGURA 17 Grau de sorção d'água do doce de banana, exposto a diferentes níveis de umidades relativas na temperatura de 22°C.

Com a formação destes agregados, ocorre liberação de água, aumentando a difusão molecular, o que aproxima as moléculas de açúcar, aumentando a intensificação de cristais (Figuras 23 e 25A) e o crescimento dos agregados (Figura 25) com o decorrer do tempo.

Comparando o efeito da temperatura na cristalização da amostra exposta a 33% de umidade relativa, vê-se na Figura 26 que a 22°C os cristais são maiores do que a 10°C. Isto mostra que uma maior perda de água (Figura 18) aproxima mais rapidamente as moléculas de açúcar.

FIGURA 23 - Fotomicrografia obtida por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 10°C e 33% de umidade relativa por 18 horas (— 40µm).



Os resultados obtidos para as amostras submetidas ao ambiente de 33% de umidade relativa e às temperaturas de 10°C e 22°C mostraram que, com pequeno período de exposição, já houve a ocorrência de alguns cristais com certa tendência de orientação na matriz amorfa (Figuras 23 e 24). Ocorreu dessorção d'água pela amostra (Figuras 16 e 17) e, de acordo com McCabe (1966), a evaporação superficial pode aumentar a concentração na superfície da amostra e levar à formação de núcleos.

sorção d'água das amostras expostas a diversas condições ambientais.

FIGURA 22 Fotomicrografia obtida no microscópio ótico para doce de banana. (— 40µm)



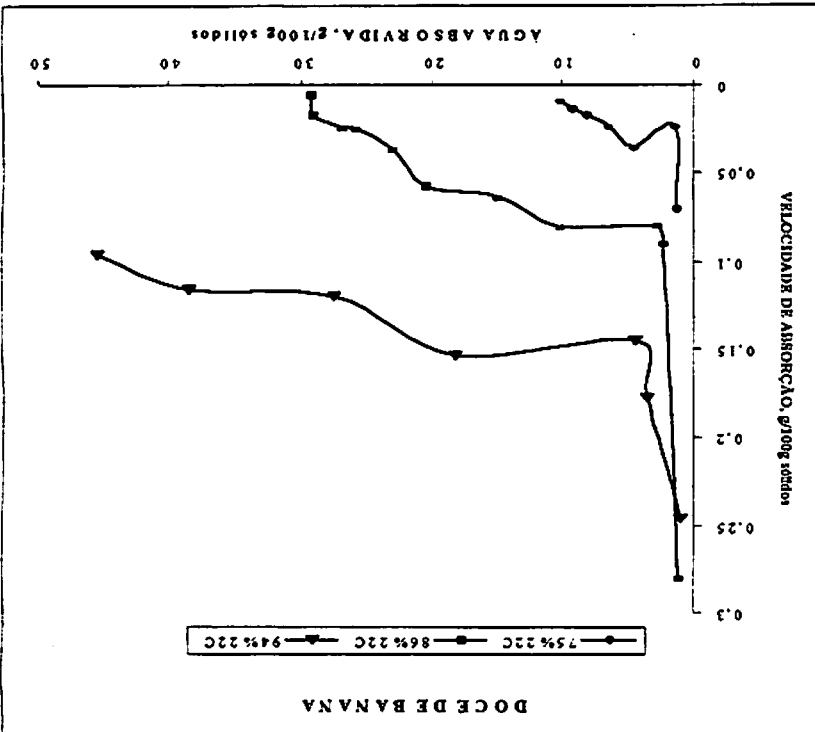
4.5 Mudanças microestruturais durante a sorção d'água

Aspectos sobre a superfície das amostras foram obtidos, via análise em microscópio ótico com luz polarizada, logo após a obtenção destas. Não houve evidências de cristalinidade e sim a presença de bolsas amorfas (Figura 22).

As Figuras 23 a 36 mostram as mudanças microestruturais durante a

adsorção ocorre, a capacidade adsorptiva do material declina.

FIGURA 21 Cinética de sorção d'água do doce de banana exposto a diferentes umidades relativas na temperatura de 22°C.



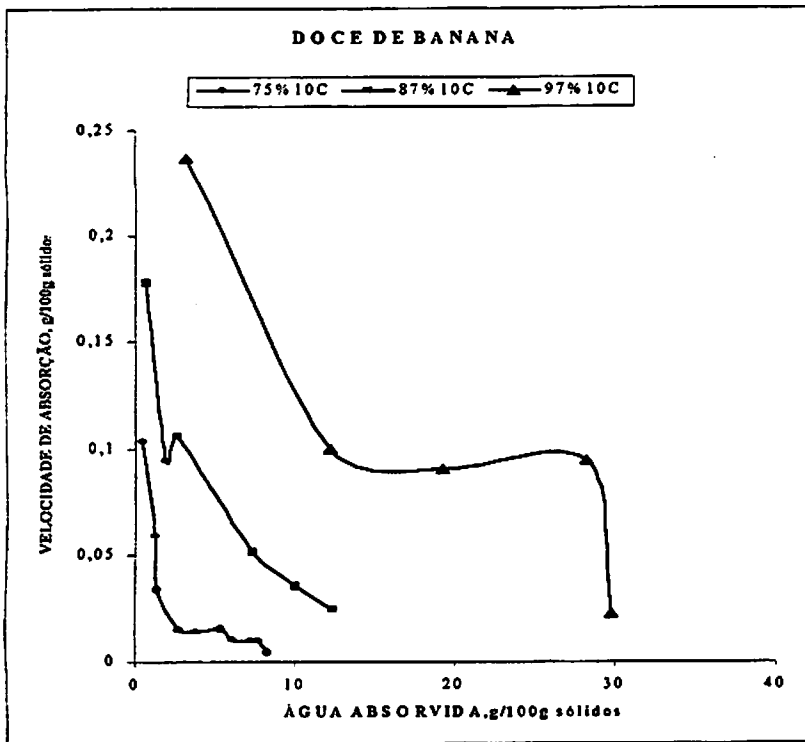


FIGURA 20 Cinética de sorção d'água do doce de banana exposto a diferentes umidades relativas, na temperatura de 10°C.

dependência praticamente linear entre a quantidade de água adsorvida e a velocidade de adsorção; a constante de velocidade, ou inclinação da reta, é próxima de zero, o que significa que a velocidade de absorção caiu bruscamente com o mínimo d'água absorvida. Resultados similares foram encontrados por Borges (1994), trabalhando com flocos de banana.

Quanto maior a umidade relativa, maior a velocidade de adsorção em decorrência do maior diferencial entre as pressões do vapor d'água do ambiente e alimento. Este diferencial tende a aumentar as forças atrativas na superfície do material, necessárias para que tal adsorção ocorra. À medida que o processo de

absorção caiu bruscamente, com o mínimo d'água adsorvida. Há uma observação que, a 75% e 86/87% de umidade relativa, a velocidade de nas temperaturas de 10°C e 22°C.

Nas Figuras 20 e 21 observa-se a velocidade de sorção do doce de banana exposto em ambientes de diferentes níveis de umidade relativa (UR) e

4.4 Cinética de sorção d'água

níveis de atividade de água (aw) próximos de 0,8. inversão no efeito da temperatura sobre a umidade adsorvida pela amostra, para de guaraná obtido em spray-dryer e chegaram a resultados em que ocorreu uma Pena et al. (1996) construíram isotermas de adsorção de umidade do pó molecular.

endotérmico, a qual compensa o efeito oposto sobre os constituintes de alto peso amostra. A dissolução é favorecida pela alta temperatura em um processo podem estar relacionados com efeitos de dissolução dos açúcares presentes na e a progressiva divergência das isotermas com o aumento da atividade de água sendo maior a umidade de equilíbrio quanto maior a temperatura. O cruzamento pêssego liofilizado, verificaram que houve adsorção máxima entre -20°C e 30°C, da temperatura sobre a adsorção d'água de géis de açúcares com amido e como o de Saravacos & Stinchfield (1965). Estes autores, estudando a influência diferentes temperaturas. O cruzamento tem sido reportado em antigos trabalhos

Vê-se que a amostra não exibiu a separação consistente das isotermas em temperatura.

aumento da energia cinética das moléculas d'água com o aumento da perda de sítios de adsorção com o aumento da temperatura e, provavelmente, ao dano do aumento da temperatura. Iglesias & Chirife (1976) sugeriram uma das mudanças físicas ou químicas que se operam nos materiais adsorventes em para tal fenômeno. Makower & Dehority (1948) atribuíram tal comportamento

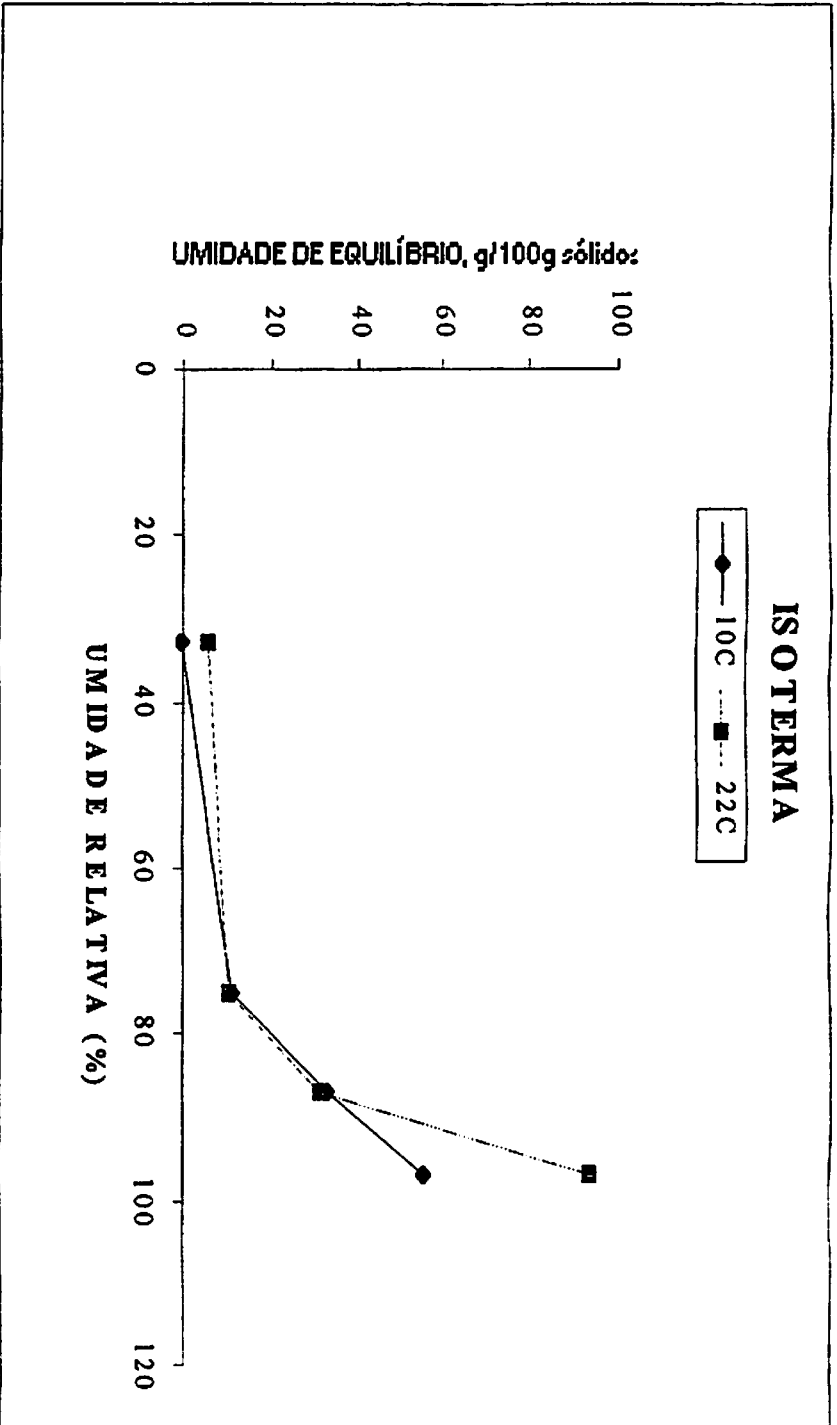


FIGURA 19 Isotermas de sorção d'água de doce de banana.

Observou-se que o tempo para as amostras atingirem a umidade de equilíbrio variou com o próprio nível de umidade relativa e que a quantidade d'água adsorvida é uma função bem definida da mesma. O mesmo foi observado por Cal-Vidal (1982) na adsorção d'água de suco de maracujá liofilizado exposto a diversas umidades relativas.

4.3 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção (Figura 19) permitem uma melhor visualização do efeito da umidade relativa do ambiente sobre a umidade de equilíbrio atingida pelo produto a uma temperatura constante. Observa-se que elas têm um formato exponencial, típico de alimentos com alto teor de açúcar, e apresentaram grande semelhança com as isotermas encontradas por Saravacos & Stinchfield (1965) para géis de amido-açúcares e pêssego liofilizado, e por Saravacos (1967) para alimentos ricos em açúcares, como maçã desidratada.

Forma semelhante da isoterma, Góis (1981) encontrou para o mamão liofilizado, indicando que se trata de um produto altamente higroscópico tendo em vista o crescimento exponencial da umidade de equilíbrio com pequenas variações da atividade d'água, notadamente em níveis acima de 0,70. Isotermas de adsorção de cafés liofilizados adicionados com diferentes concentrações de açúcares foram construídas por Pitombo et al. (1985), que obtiveram isotermas do tipo exponencial, indicando que se trata de um produto higroscópico. Resultados semelhantes foram encontrados por Borges (1988) para bananas desidratadas.

O efeito da temperatura na quantidade de água absorvida pelo produto, no equilíbrio com ambientes a diferentes umidades relativas, pode ser analisado com maior clareza à luz dessas isotermas. Notou-se um decréscimo da umidade de equilíbrio com o aumento de temperatura. Algumas explicações têm surgido

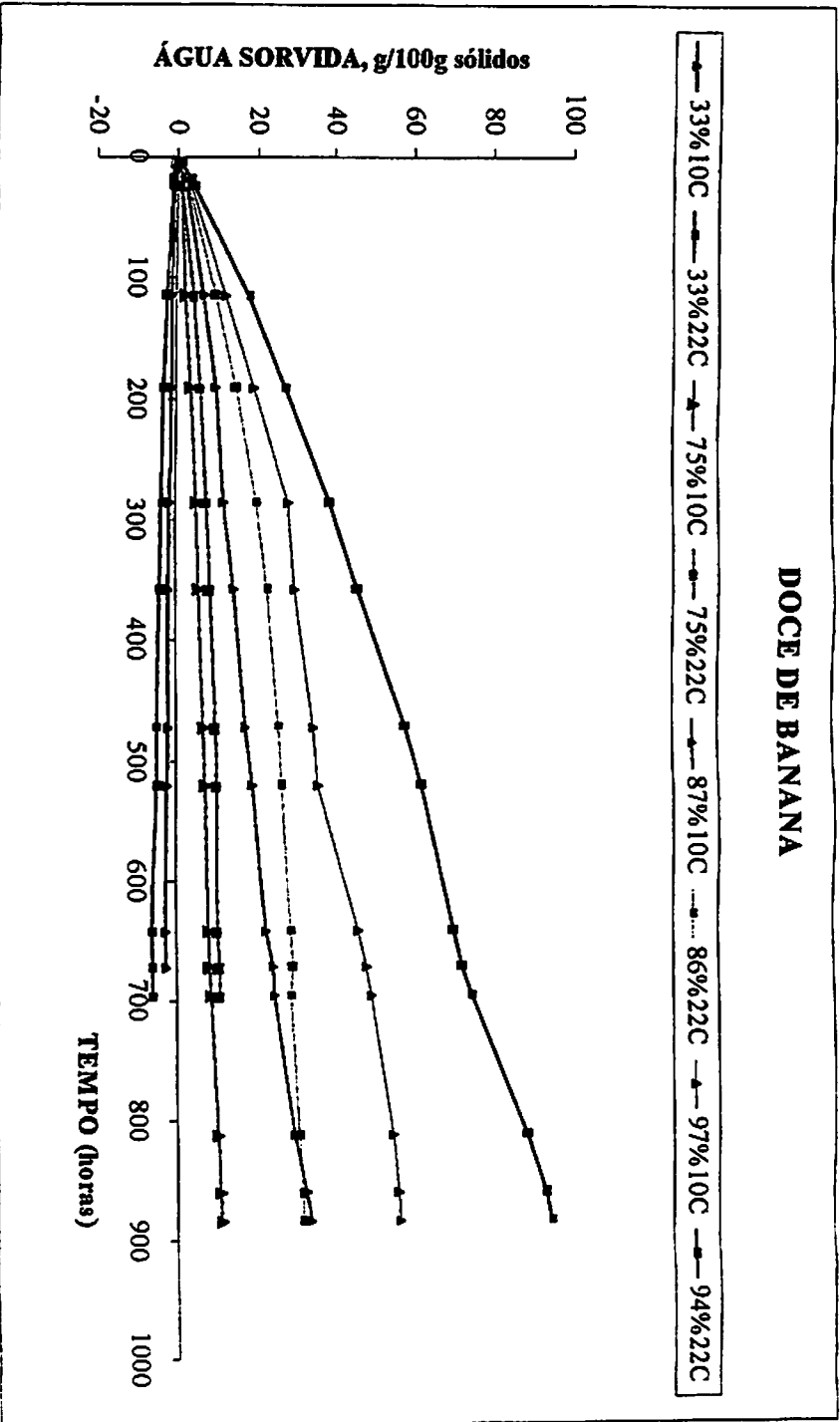


FIGURA 18 Grau de sorção d'água do doce de banana às temperaturas de 10°C e 22°C e diversas umidades relativas.

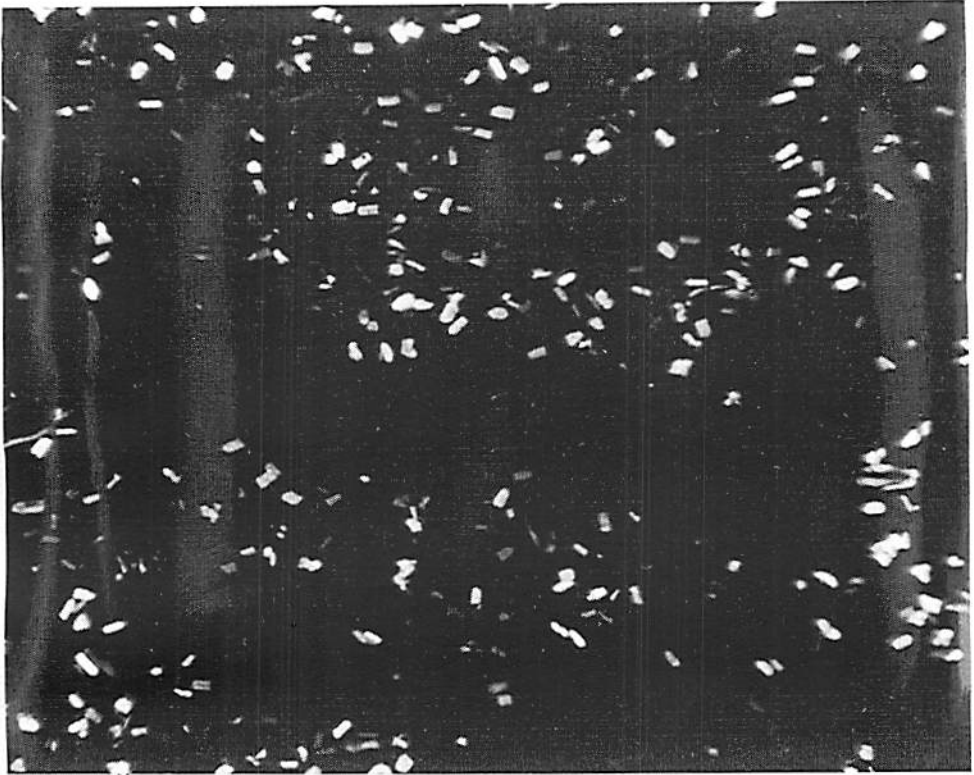


FIGURA 24 Fotomicrografia obtida por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 22°C e 33% de umidade relativa por 4 horas (— 40µm).

Amostras submetidas a 75% de umidade relativa em diferentes temperaturas absorvem água. A forma amorfa (Figura 22), higroscópica, tende a formar cristais. De acordo com Flink (1983), durante o processo de adsorção, as moléculas de açúcar adquirem suficiente mobilidade para se reestruturarem sob a forma de uma rede cristalina mais estável, observada nas fotomicrografias das Figuras 27 (A) e 28. Semelhantes resultados foram encontrados em leite

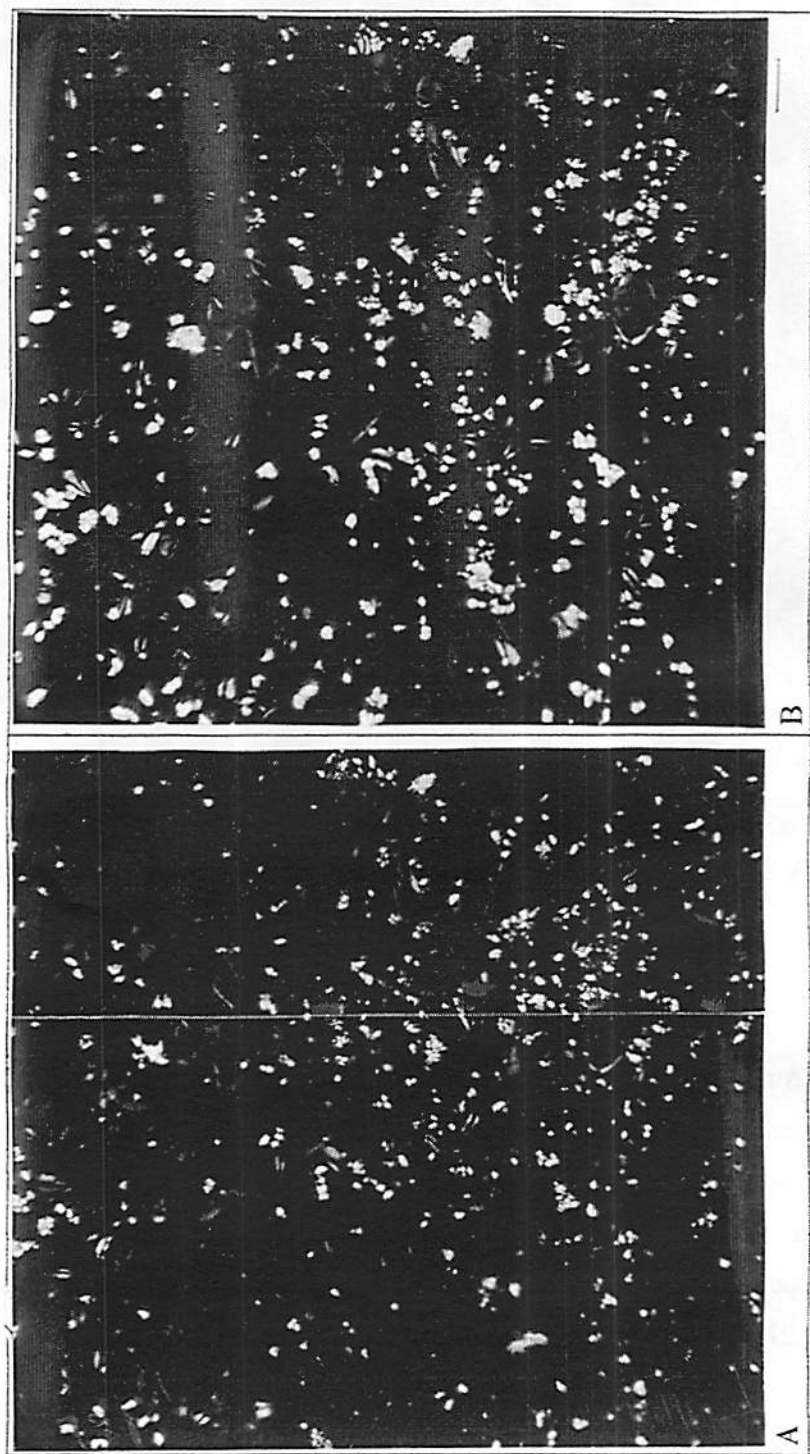


FIGURA 25 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 10°C e 33% de umidade relativa por 114 horas (A) e 642 horas (B) (— 40µm).

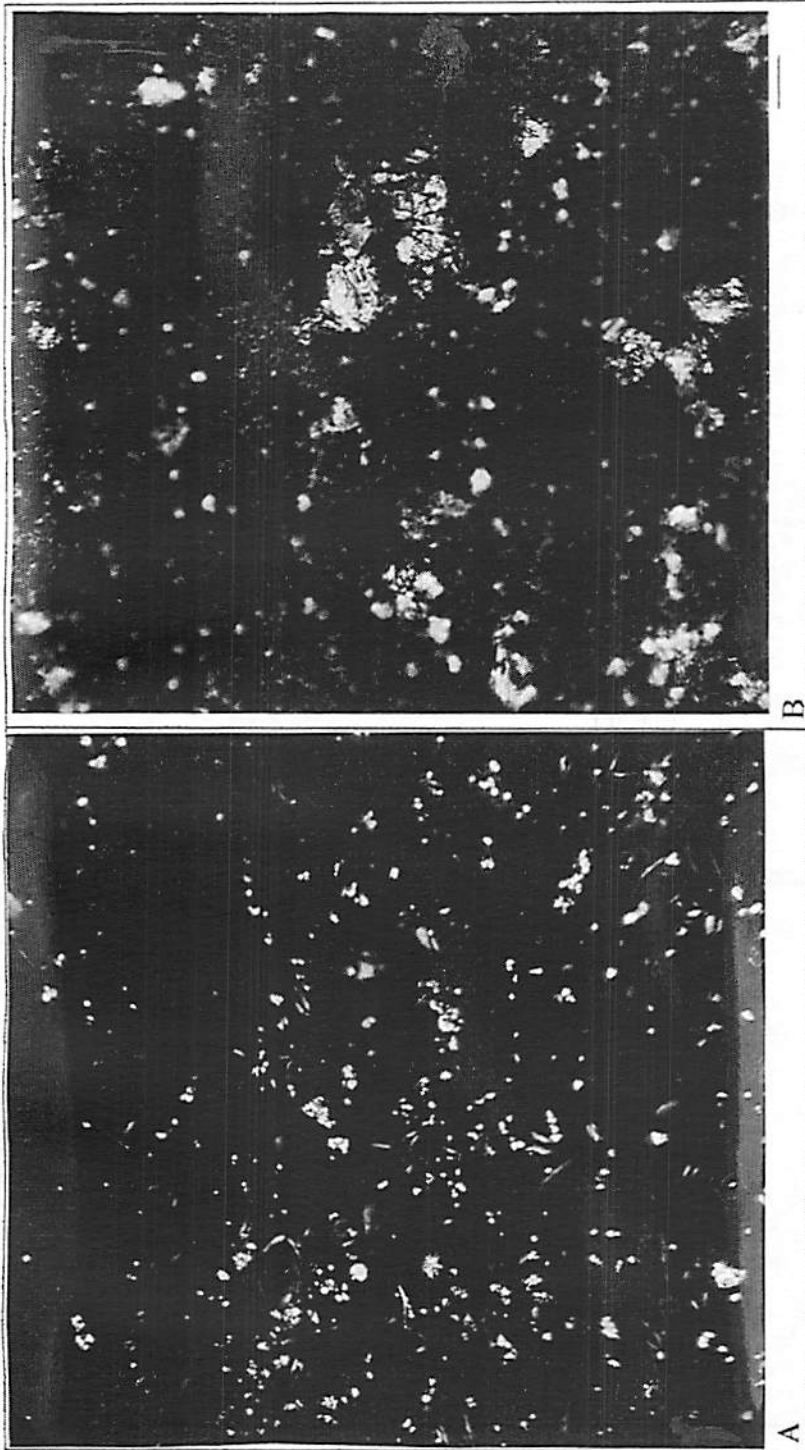


FIGURA 26 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição por 287 horas em ambiente de 33% de umidade e 10°C (A) e 22°C (B) (— 40µm).

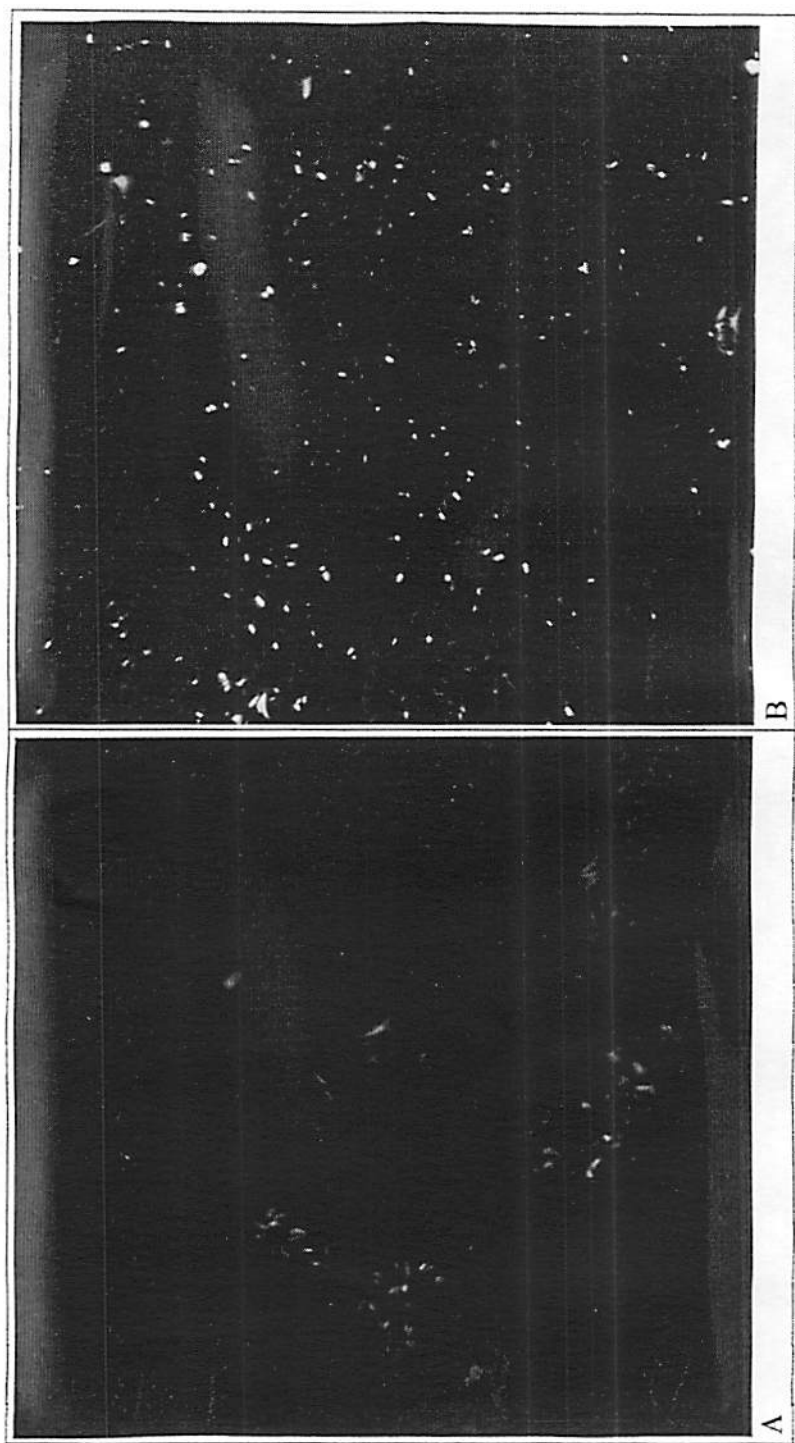


FIGURA 27 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 10°C e 75% de umidade relativa por 4 horas (A) e 18 horas (B) (— 40µm).



FIGURA 28 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana, após exposição em ambiente de 22°C e 75% de umidade relativa por 4 horas (— 40 μ m).

desnatado em pó (liofilizado) por Berlin et al. (1968). Estes autores concluíram que, em atividade d'água de 0,5, a lactose absorvia suficiente água para ocorrer transição do estado amorfo para o estado cristalino.

A formação destes cristais libera água, aumentando a mobilidade dos açúcares amorfos, ocorrendo intensificação de cristais (Figura 27). Observa-se também que, com a intensificação dos cristais, ocorre uma diminuição na

velocidade de absorção d'água, como mostrado na Figura 21. Resultados semelhantes foram encontrados por De Almeida (1995), que correlacionou o grau de cristalinidade com o grau de absorção e chegou à conclusão que a formação de estruturas cristalinas reduz a higroscopicidade do material.

A formação destes vários agregados libera tanta água que, após um determinado tempo de exposição da amostra nestas condições, há uma diminuição da densidade de cristais (Figura 29).

A Figura 30 representa a intensificação dos cristais das amostras expostas à temperatura de 22°C e 75% de umidade relativa. Com a adsorção d'água ocorreu crescimento e aumento na densidade de cristais. Resultados semelhantes foram encontrados por Borges (1988) para banana desidratada exposta a diversas umidades relativas e temperaturas. Observa-se também que, com a intensificação dos cristais, ocorreu uma diminuição na velocidade de absorção d'água (Figura 21).

A liberação d'água pela amostra, devido à união das partículas, após certo tempo, foi suficiente para ocasionar o afastamento de cristais (Figura 31). A água liberada permaneceu na superfície da amostra, causando pegajosidade. Após 697 horas de exposição da amostra, tornou-se visível a liberação de água na placa, devido à formação de cristais. A pegajosidade pode ocorrer em atmosferas úmidas quando a umidade relativa for maior que a umidade de equilíbrio do doce concentrado.

Comparando-se o comportamento dos cristais em amostras submetidas à umidade relativa de 75%, em duas temperaturas diferentes, 10°C e 22°C, vê-se que, à maior temperatura, há maior intensificação de cristais (Figuras 29 B e 31A) já que o grau de absorção d'água é maior (Figura 18), provocando maior mobilidade das moléculas e, conseqüentemente, formação de mais agregados. A Figura 32 representa amostras expostas a 22°C, a diferentes umidades relativas.

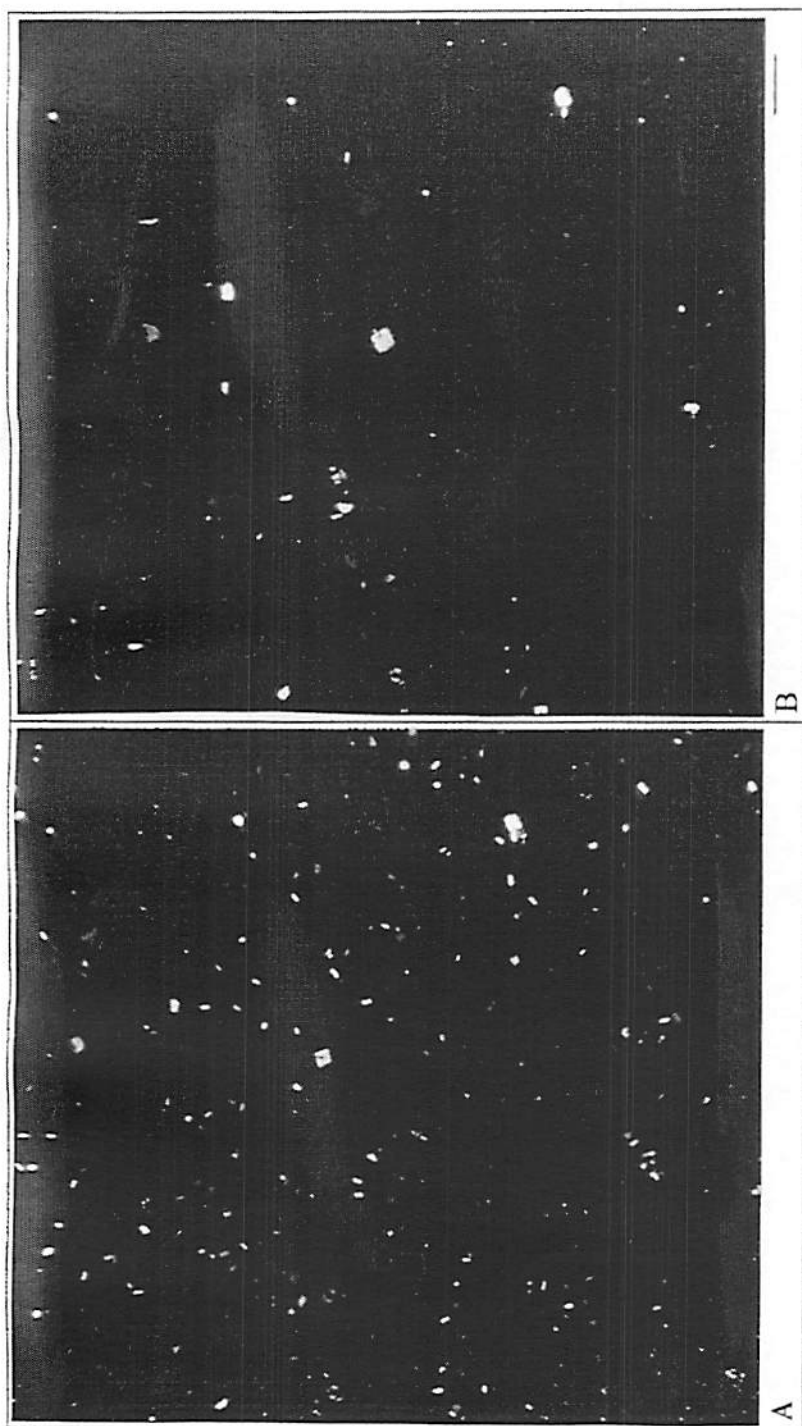


FIGURA 29 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 10°C e 75% de umidade relativa por 287 horas (A) e 359 horas (B) (— 40µm).

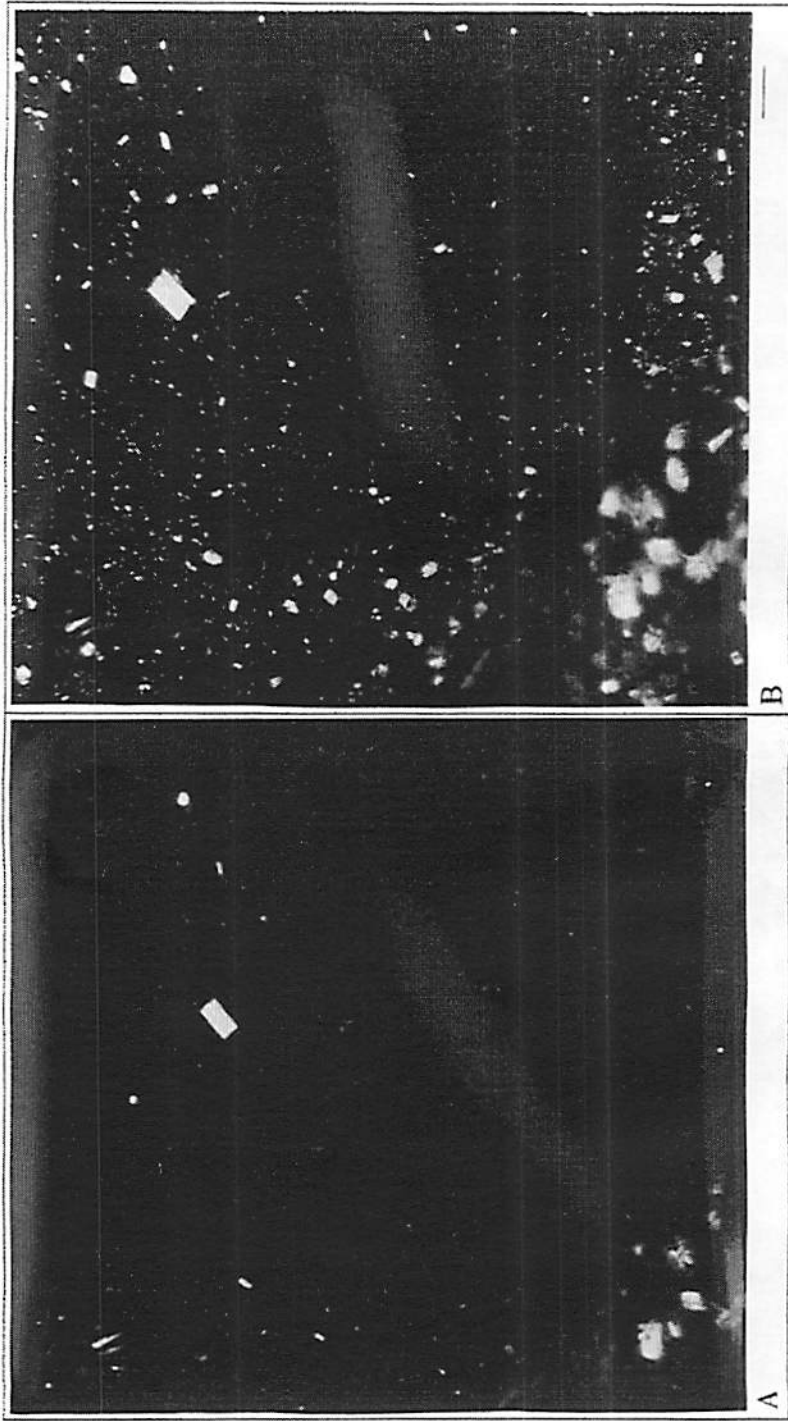


FIGURA 30 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 22°C e 75% de umidade relativa por 114 horas (A) e 287 horas (B) (— 40µm).

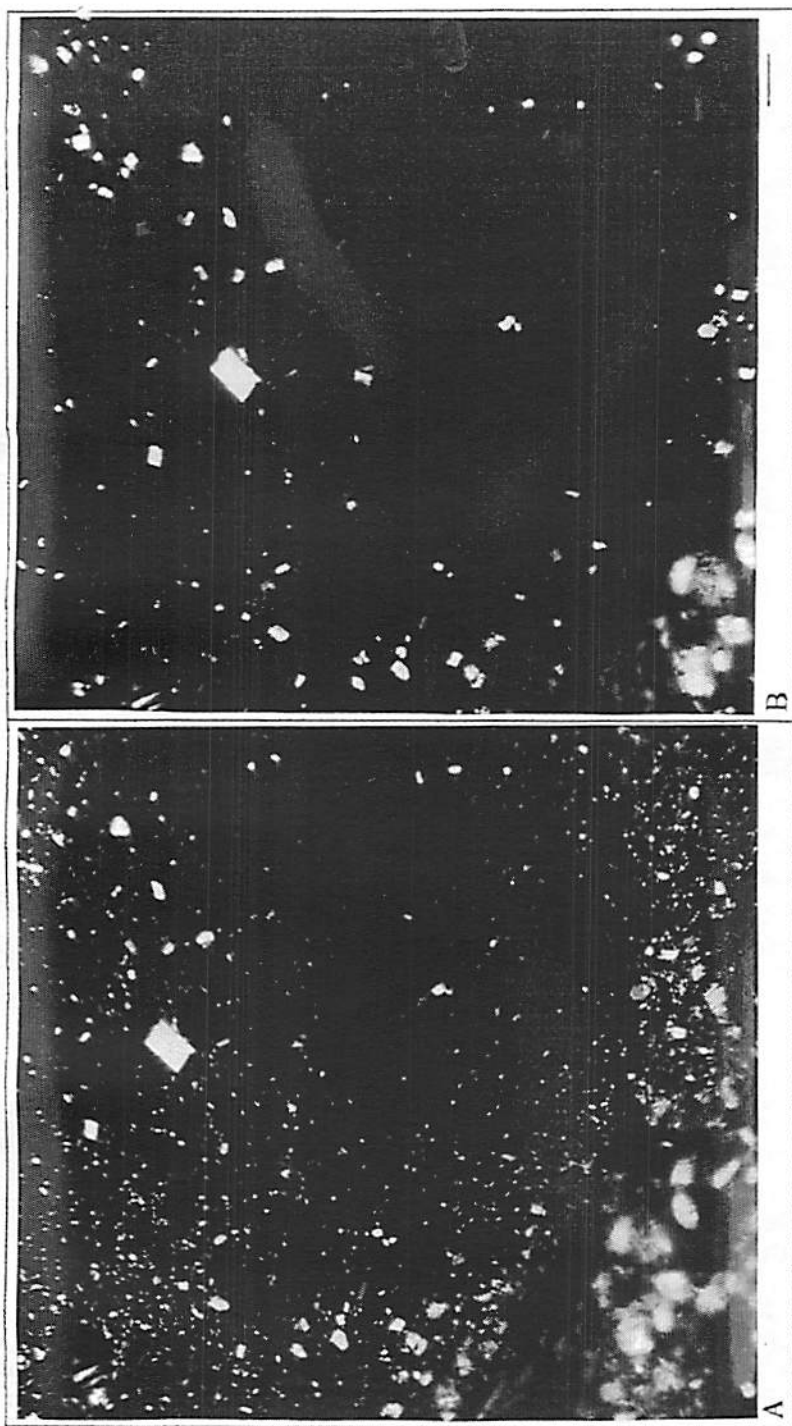


FIGURA 31 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 22°C e 75% de umidade relativa por 359 horas (A) e 474 horas (B) (— 40µm).

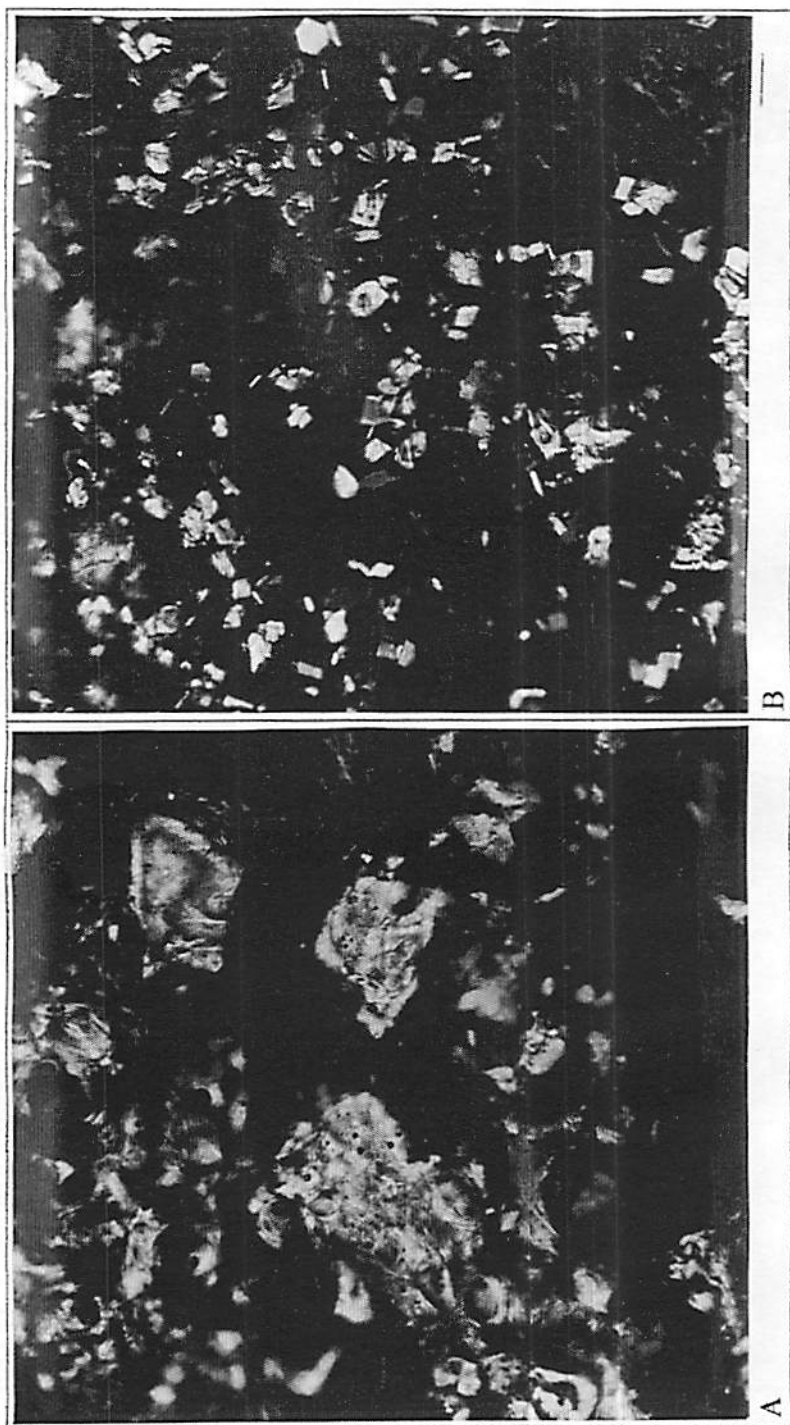


FIGURA 32 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após 697 horas de exposição à 22°C e umidades relativas de 33% (A) e 75% (B) (— 40µm).

Nota-se que o tamanho dos cristais expostos a 75% de umidade relativa é menor. Supostamente, houve nucleação mais intensa, em relação à amostra exposta a 33% de umidade relativa, formando numerosos cristais e de menor tamanho. A formação destes cristais na superfície da amostra atua como barreira para a troca de vapores d'água entre o ambiente e o interior do doce, evitando a formação de grandes cristais (arenosidade) no seu interior. Amostras expostas a 33% de umidade relativa, após certo tempo, apresentaram agregados grandes (crostas), devido à aproximação lenta das moléculas, o que, sensorialmente, é indesejável.

À temperatura de 10°C, observou-se maior intensidade de agregados nas amostras expostas a 75% de umidade relativa, em relação às expostas a 33% de umidade relativa (Figuras 23 e 27B). Conseqüentemente, o tamanho dos cristais será menor após determinado tempo.

Amostras submetidas a 87% de umidade relativa e 10°C apresentaram a existência de pequenos cristais no interior da matriz amorfa com 4 horas de exposição, devido à absorção d'água pelos açúcares amorfos, colaborando na formação de cristais. Com o aumento de absorção d'água (Figura 16) ocorreu maior tendência de orientação dos agregados (Figura 33).

Com a tendência dos cristais à formação de agregados maiores, ocorreu visivelmente, a liberação d'água, dispersando os cristais formados, diminuindo a densidade de cristais, após 192 horas de exposição da amostra nestas condições.

Resultados semelhantes foram encontrados em amostras expostas a 97% de umidade relativa e 10°C. Com a adsorção d'água, a densidade de cristais aumentou com a exposição de amostras de 4 horas a 18 horas. Com 24 horas, os cristais tiveram orientação definida e, visivelmente, houve liberação d'água na parte superficial da amostra, decorrente de agregados maiores. A partir deste momento a densidade diminuiu, mas os cristais aumentaram de tamanho. Ocorreu liberação de líquido na placa com 287 horas de exposição.

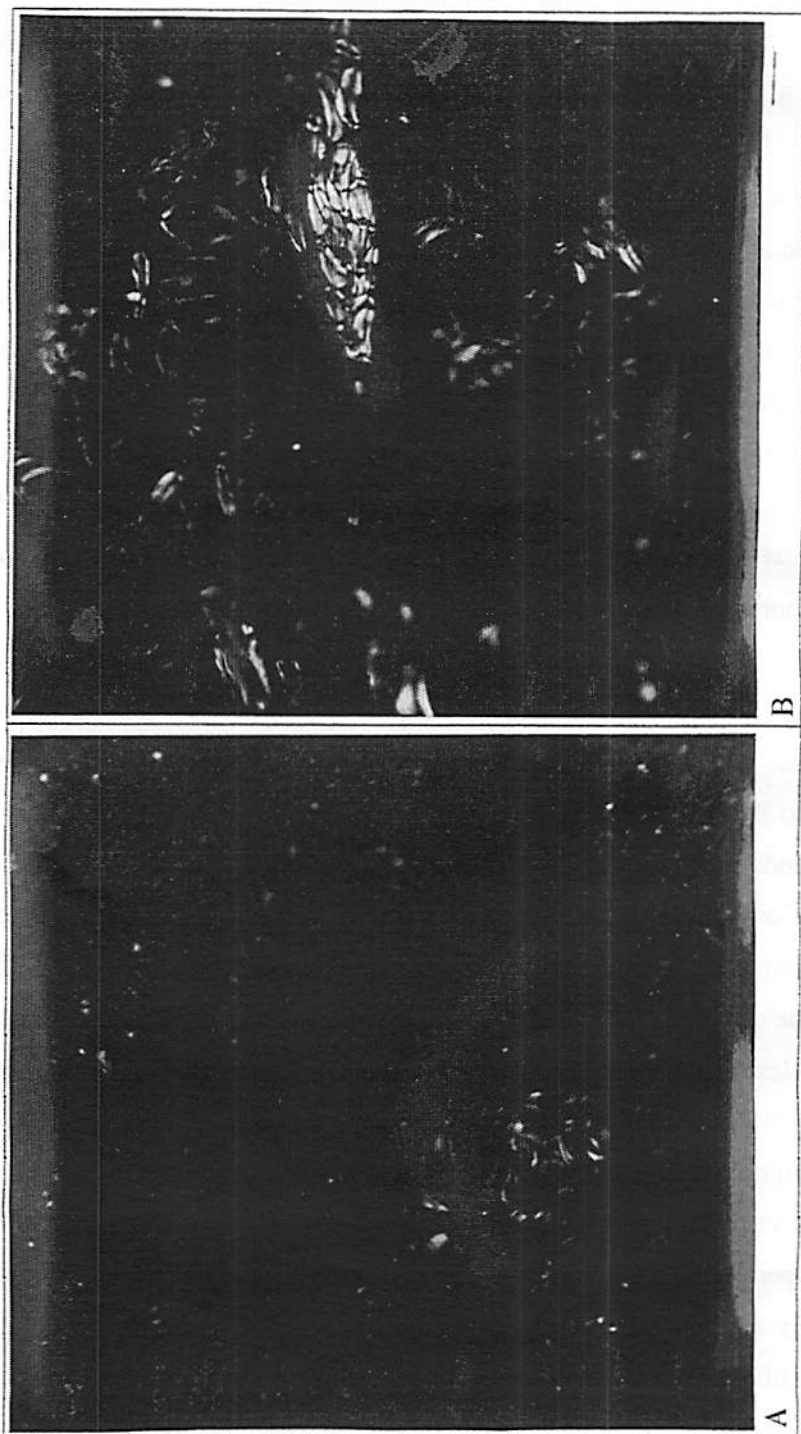


FIGURA 33 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 10°C e 87% de umidade relativa por 4 horas (A) e 24 horas (B) (— 40µm).

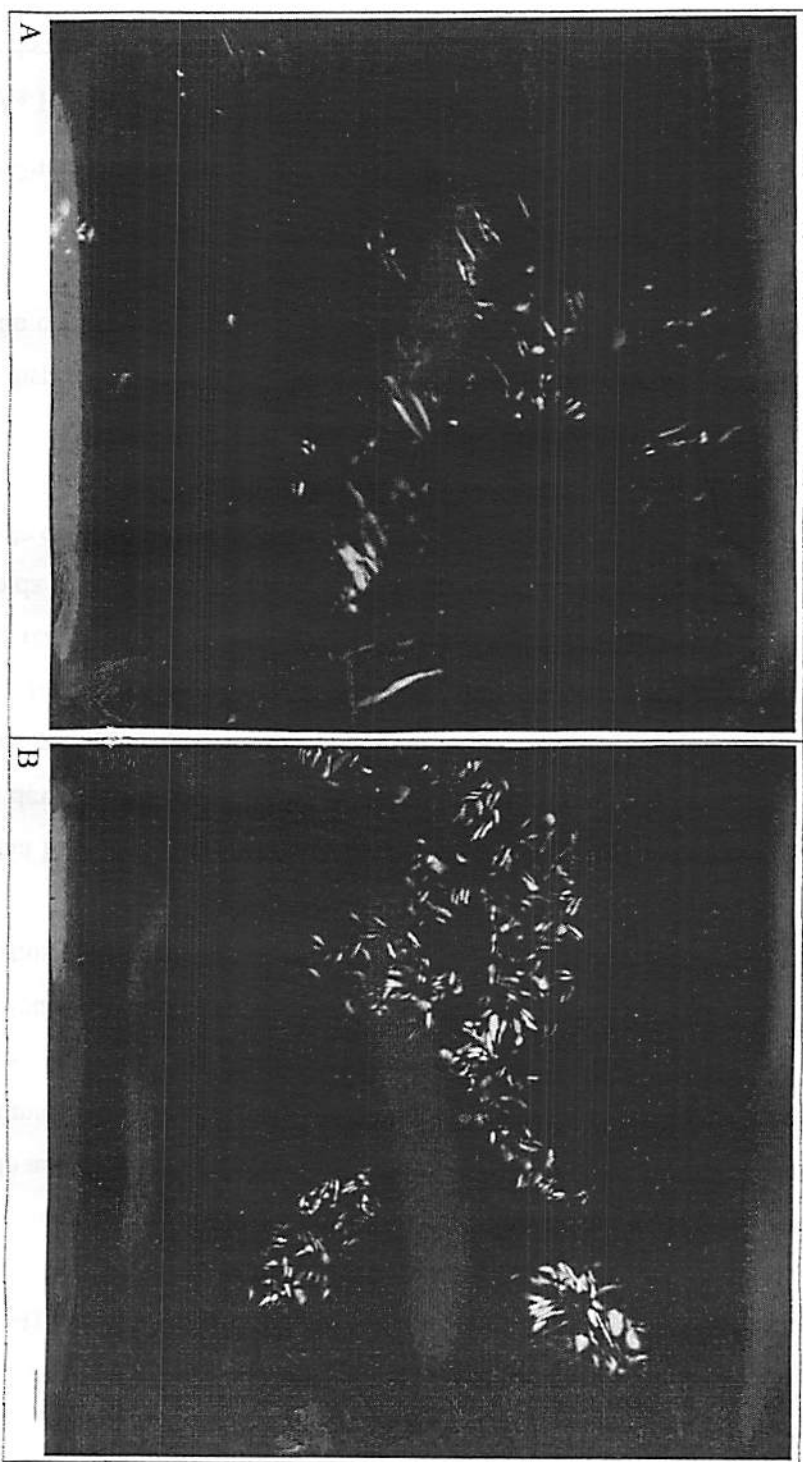


FIGURA 34 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após exposição em ambiente de 22°C e 86% de umidade relativa por 4 horas (A) e 24 horas (B) (— 40µm).

Os resultados obtidos para a amostra submetida ao ambiente de 86% de umidade relativa e 22°C mostram que, com o decorrer do tempo e o aumento de adsorção d'água, ocorreu formação de agregados maiores e mais organizados (Figura 34). A velocidade de adsorção d'água se torna cada vez menor (Figura 21) devido à formação de cristais de açúcares, que são menos higroscópicos que no estado amorto. Com 24 horas de exposição, a liberação d'água pela passagem do estado amorto para cristalino foi bastante visível, pois a amostra encontrava-se bem úmida superficialmente. A partir de 287 horas de exposição, foram raros os cristais com orientação definida e observa-se água na placa.

Nota-se, pelas Figuras 33A e 34A, que a amostra exposta a 22°C tem mais cristais com orientação definida, porque o grau de adsorção é maior (Figura 18).

Na Figura 35, observa-se maior tamanho dos cristais na menor umidade relativa, devido à adsorção d'água ser mais lenta, dando tempo para a formação de cristais maiores. Makower & Dye (1956), trabalhando com soluções puras de sacarose, também observaram cristalização mais rápida quanto mais alta a umidade relativa. O aumento observado na velocidade de cristalização com aumento da umidade, deve-se à diminuição da viscosidade interna, a qual afeta a velocidade de orientação das moléculas.

A adsorção d'água de amostras expostas a 94% de umidade relativa e 22°C foi elevada (Figura 17), notando-se, com 4 horas de exposição, vários cristais dispersos. Após 114 horas de exposição, os cristais apresentavam orientação concêntrica (Figura 36) e a amostra liberou água para a superfície da amostra.

4.5 Aderência (Stickiness)

As Figuras 37 e 38 mostram a mudança da aderência da amostra com o decorrer do tempo, ou seja, com a sorção d'água. Quanto maior a aderência da

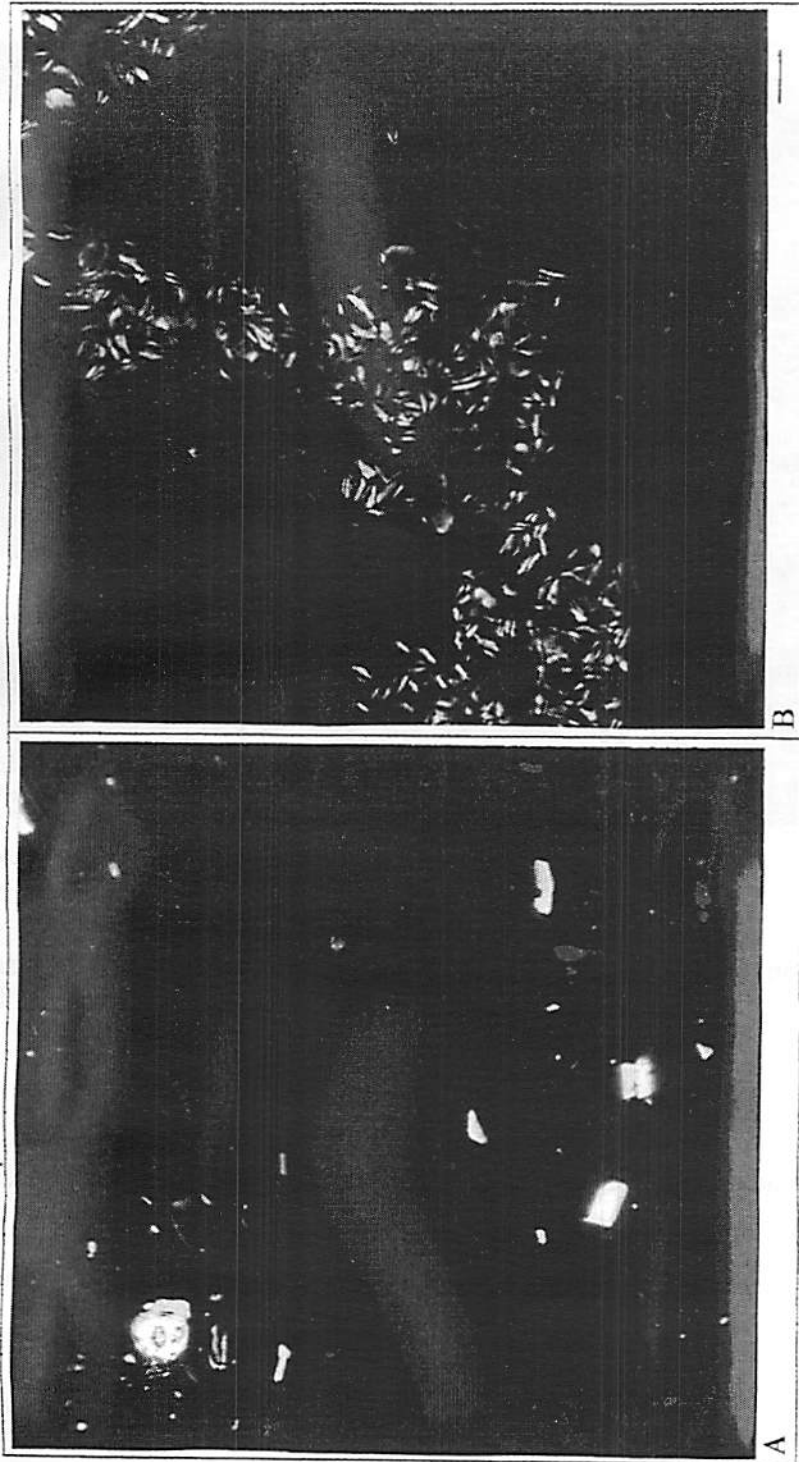


FIGURA 35 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do doce de banana após 697 horas de exposição em ambiente de 22°C e umidades relativas de 75% (A) e 86% (B) (— 40µm).

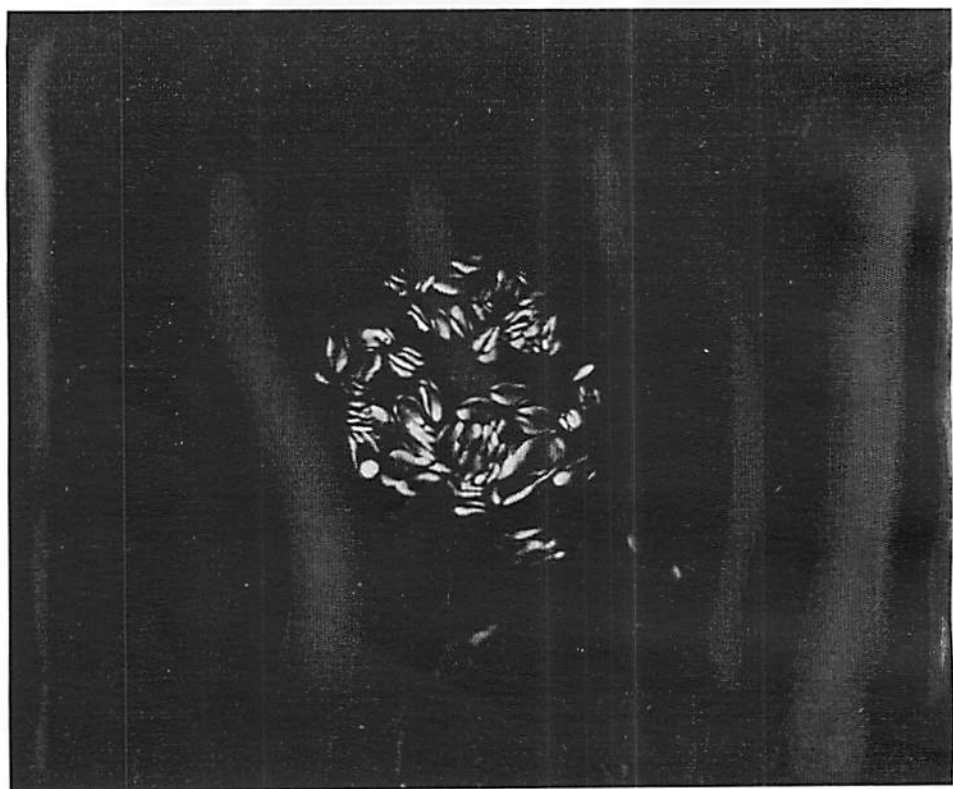


FIGURA 36 Fotomicrografia obtida por microscopia ótica do doce de banana, após 114 horas de exposição a 94% de umidade relativa e 22°C (— 40 μ m).

amostra, maior a força de separação (sinal negativo) do êmbolo ou sonda, da superfície do produto.

A aderência da amostra exposta a 33% de umidade relativa, diminuiu com o tempo. Com a dessorção d'água para o ambiente (Figura 14), a amostra ficou cada vez mais seca superficialmente, diminuindo a força exercida pelo êmbolo ao se desprender da amostra.

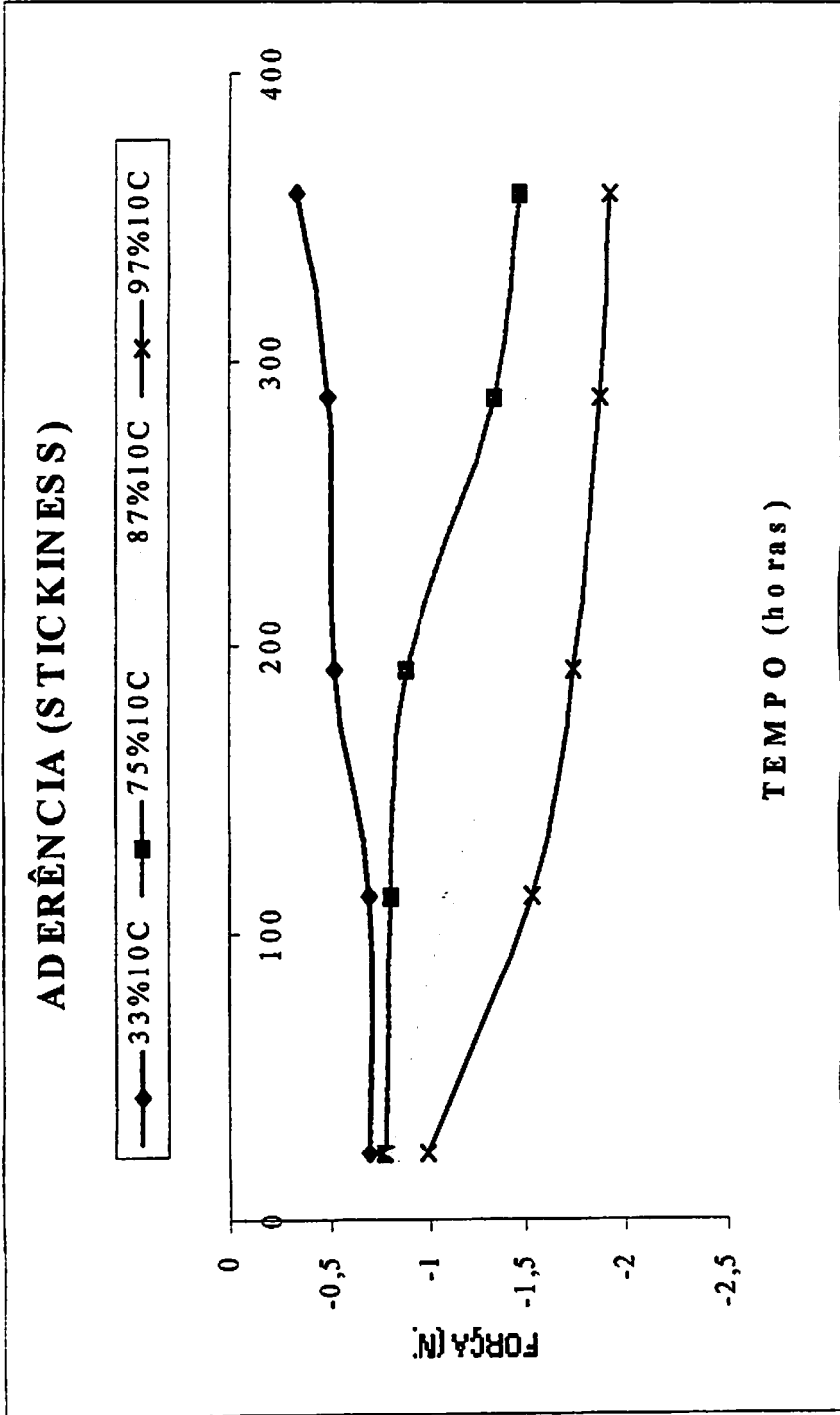



FIGURA 37 Aderência (stickiness) do doce de banana à temperatura de 10°C e diversas umidades relativas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. **Microstructural principles of food processing and engineering**. London: Elsevier Applied Science, 1998. 343p.
- BARBOSA-CANOVAS, G.V.; RUFNER, R.; PELEG, M. Microstructure of selected binary foods powder mixture. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, n.2: 473-17. Mar./Apr.1985.
- BERLIN, E.; ANDERSON, B. A.; PALLANSCH, M.J. Comparison of water sorption by milk powder. **Journal Dairy Science**, Washington, 51 (12):1912-5, Dec. 1968.
- BORGES, S.V. **Análise higroscópica e microestrutural de flocos de frutas desidratadas**. Lavras: ESAL, 1988. 152p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos).
- BORGES, S.V.; CAL-VIDAL, J. Kinetics of water vapour sorption by drum dried banana. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29, p.83-90. 1994.
- BOYD, J.V.; SHERMAN, P. The mechanics of stickiness evaluation in foods. A comparison of oral and instrumental methods of evaluation in selected foods. **Biorheology**, v.12, n.2, p. 36-41. 1975.
- BUNN, C.W. **Cristais: seu papel na natureza e na ciência**. 3 ed. Tradução por William Gerson Rolim de Camargo. São Paulo: Ed. Nacional/USP, 1972. 293p. Tradução de: Crystals: Their role in nature and in science.
- CAL-VIDAL, J. Potencial higroscópico como índice de estabilidade de grãos e cereais desidratados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.17, n.1, p.61-76. 1982.
- CARVALHO, R.F. **Higroscopicidade e autoaglomeração (caking) de pós liofilizados de goiaba (Psidium guajava L.) contendo a gentes anti-caking**. Lavras: ESAL, 1983. 156p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos).
- CHEFTEL, J.C. ; CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1992. 404p.



Com a formação de vários agregados, ocorre a liberação d'água para a superfície da amostra, apresentando o problema de pegajosidade.

5 CONCLUSÕES

Quanto maior a umidade relativa à qual as amostras são expostas, maior o grau de absorção d'água.

O tempo para as amostras atingirem a umidade de equilíbrio varia com o nível de umidade relativa.

Há diminuição do teor d'água em equilíbrio com o aumento de temperatura, até 86% de umidade relativa. Acima desta umidade, ocorre inversão do efeito da temperatura.

A isoterma do doce de banana é do tipo exponencial.

A velocidade de absorção nas amostras expostas a 75% e 86% de umidade relativa cai bruscamente com o mínimo d'água absorvida.

Ocorrem mudanças microestruturais durante a sorção d'água das amostras expostas às diversas condições ambientais. Com pequeno período de exposição, já existe a ocorrência de alguns cristais com certa tendência de orientação na matriz amorfa.

Com absorção d'água pela amostra, observam-se intensificação de cristais e o crescimento dos agregados, até certo ponto. Em determinado momento, ocorre a dissolução e dispersão de agregados.

Nas umidades relativas estudadas, a 75% de umidade relativa, a absorção d'água é suficiente para ocasionar nucleação intensa, formando numerosos cristais e de pequeno tamanho. A formação destes cristais na superfície da amostra atua como barreira para a troca de vapores d'água entre o ambiente e o interior do doce, evitando a formação de grandes cristais (arenosidade) no seu interior.

Amostras expostas a 33% de umidade relativa, após certo tempo, apresentam agregados grandes devido à aproximação lenta das moléculas, o que sensorialmente é indesejável.

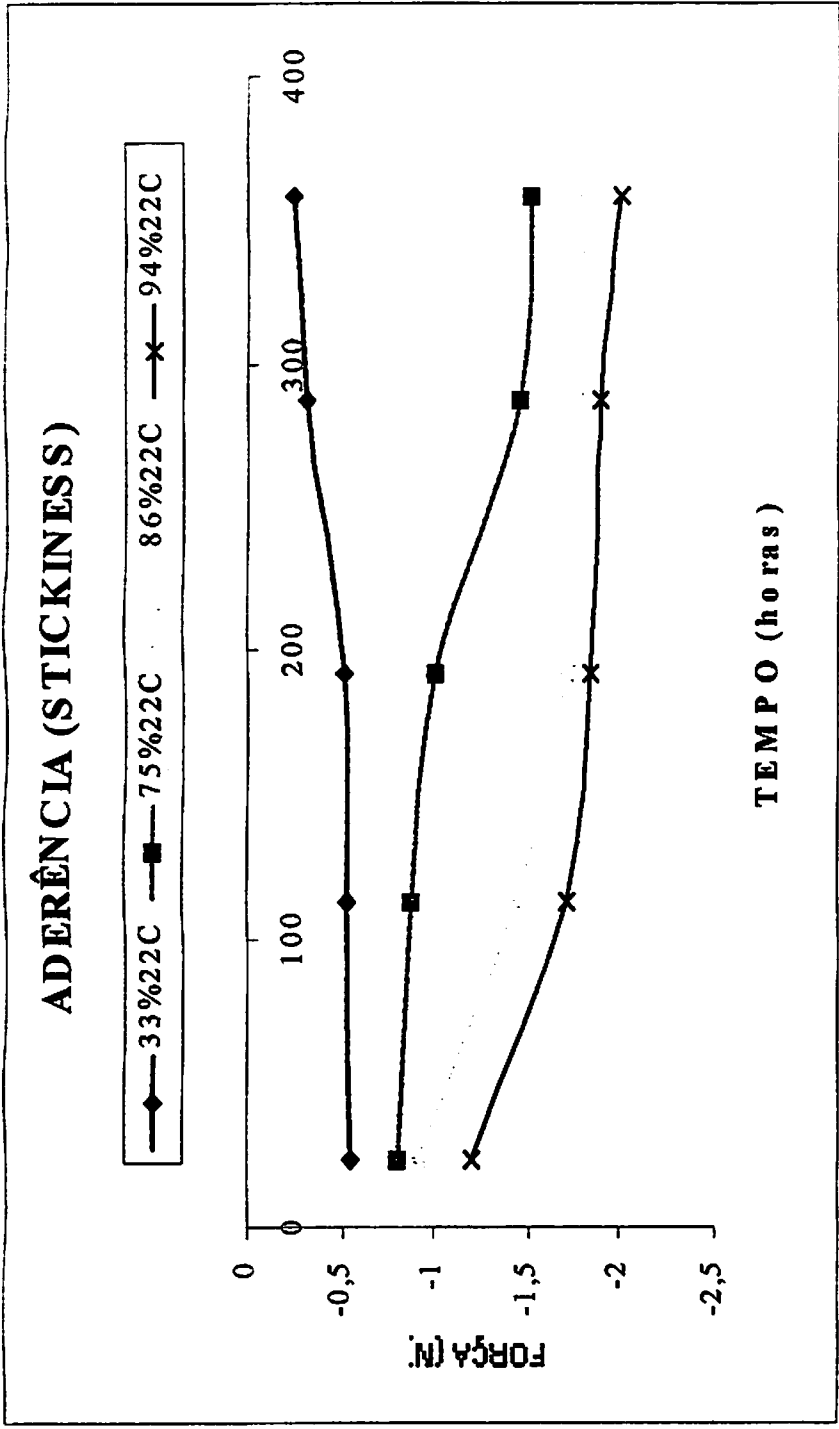


FIGURA 38 Aderência (stickiness) do doce de banana à temperatura de 22°C e diversas umidades relativas.

CHEFTEL, J.C.; CUQ, J.L.; LORIENT, D. **Proteínas alimentarias**. Tradução por Francisco López Capont. Zaragoza: Editorial Acribia, 1989. Tradução de Protéines alimentaires. 346p.

DE ALMEIDA, L.C. **Indução de cristalinidade durante o congelamento de soluções-modelo com açúcares de frutos com adição de álcoois para reduzir a higroscopicidade dos correspondentes pós-liofilizados**. Lavras: UFLA, 1995. 87p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos).

FENNEMA, O. R. **Instability of nonequilibrium states of water in frozen foods**. Campinas, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.11, n.2, p.152-169. jul/dez, 1991.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2.ed. Tradução por Pedro Roncales Rabinal, José Fernandez-Salguero Carretero, Maria Asunción Esteban Quilez, et al. Zaragoza: Acribia, 1993. Tradução de: Food Chemistry.

FENNEMA, O.R.; POWIE, W.D.; MARTH, E.H. **Low-temperature of foods and living matter**. New York: Marcel Dekker, 1973. Cap. 4, p.150-227.

FLINK, J.M. **Structure and structure transitions in dried carbohydrate materials**. In: PELEG, M.; BRAGLEY, M. **Physical properties of foods**. Westport, AVI, 1983. p.473-521.

FLINT, E. **Principios de cristalografia**. Moscou: Paz, 1966. 243p.

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

GOIS, V.A. de. **Comportamento higroscópico do mamão liofilizado com vistas ao estabelecimento do seu potencial de caking**. Lavras, 1981, 114p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura de Lavras – MG.

GOIS, V. A.; CAL-VIDAL, J. **Kinetics of water vapor sorption by freeze dried papaya**. *Drying Technology*, v.4, n.1, p.89-99. 1986.

HARTEL, R. W. **Controlling sugar crystallization in food products**. *Food Technology*, v.47, n.11, p.99-107, nov. 1993.

HOUGH, G.; MARTINEZ, E.; CONTARINI, A. **Sensory and objective measurement of sandiness in dulce de leche, a typical argentine dairy product**. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.73, n.3, p.604-611, 1990.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. Equilibrium moisture contents of air dried beef-dependence on drying temperature. *Journal of Food Technology*, Oxford, v.11, n.6, p.565-573, Dec., 1976.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas. Métodos Químicos e Físicos para a Análise de Alimentos. 2 edição. São Paulo: o Instituto. 1976. 533p.

JARDIM, D.C.P.; GERMER, S.P.M. (Coord.) *Atividade de água em alimentos*. Campinas: ITAL, 1997. 164p.

JOUPPILA, K. ; ROOS, Y.H. Glass transitions and crystallization in milk powders. *Journal of Dairy Science*, v.77, n.10, 1994.

KAMMERMEYER, K. et al. Other diffusional operations. In: PERRY, J.H. et al. *Chemical engineer's handbook*. 4 ed. New York: McGraw-Hill Book, 1963. Seção 17, p 1-48.

KAREL, M. Water activity and food preservation. In: FENNEMA, O R., ed. *Principles of food science; physical principles of food preservation*. New York, Marcel Dekker, 1975, v.4, cap.8, p.237-63.

KILCAST, D. ; ROBERTS, C. Perception and measurement of stickiness in sugar-rich foods. *Journal of Texture Studies*, v.29, n.1, march 1998. p.81-100.

KING, C.J. Rates of moisture sorption and desorption in porous dried foodstuffs. *Food Technology*, Chicago, v.22, n.4, p.625-629. Apr. 1965.

LABUZA, T.P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. In: DUCKWORTH, R.B. *Water relations of foods*. New York, Academic Press, 1975. p.155-172

LAI, C.C. Sticky problems in food packaging. In: *Food Product-Packaging Compatibility*. Lancaster: J.I.Gray. p.258-269. 1987

LENIGER, H.A.; BEVERLOO. W.A. *Food Process Engineering*. Boston: D. Reidel Publ., 1975. 632p.

LEVINE, H. ; SLADE, L. Criostabilization technology. In : HAVWALHAV, V.R.; MA, C.Y. *Thermal Analysis of Foods*. London: Elsevier Applied. 1990. p.221-305.

MAIA, M.C.A. **Influência da adição de pectina, gelatina e ácido cítrico na higroscopicidade dos pós-liofilizados de sucos cítricos.** Lavras: ESAL, 1988. 178p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos).

MAIA, M.L.L. Geléia e doce em massa. In: **Curso de Processamento de Frutas e Hortaliças.** Rio de Janeiro: Embrapa, 1992. p.76-91.

MAKOWER, B. ; DEHORITY, G.L. Equilibrium moisture content of dehydrated vegetables. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.35. p.193-197, 1948.

MAKOWER, B. ; DYE, W.B. Equilibrium moisture content and crystallization of amorphous sucrose and glucose. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.4, n.1, january, 1956. p.72-81.

MARTINS, J.F.P.; LOPES, C.N. Doce de leite: aspectos da tecnologia de fabricação. **Instruções Técnicas.** Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, n.18, p.1-37, 1981.

MATSUURA, F.C.A.U.; FOLEGATTI, M.I. da S. (Ed.) **Banana: pós-colheita.** Cruz das Almas, BA: Embrapa, 2001. 71p. (Informação Tecnológica).

McCABE, W.L. Cristalización. In: PERRY, J.H. (coord.). **Manual del ingeniero químico.** 3 ed. Tradução por Santiago Alonso. México: Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1966. Tomo II, p.1639-1674. Tradução de: *Chemical Engineer's Handbook.*

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Crystallization. In: ____. **Unit operations of chemical engineering.** 5 ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993. p.883-903.

MELO, S.; GIAROLA, T.; CAL-VIDAL, J. Tentative of inducing fruit sugar crystallization during freezing to reduce the hygroscopicity of the corresponding freeze-dried powders. 1994.

MUHR, A.H.; BLANDSHARD, J.M.V. Effect of polysaccharide stabilizers on the rate of growth of ice. **Journal of Food Technology**, Oxford, v.21, n.6, p.683-710, Dec.1986.

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

PITOMBO, R.N.M. ; COLOMBO, A.J. ; PENNA, T.C.V. Influência do teor de açúcar sobre as isotermas de adsorção de água de cafés liofilizados. **Boletim SBCTA**, v.19, n.1, .p1-16, jan/mar. 1985.

ROCKLAND, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40°C. **Analytical Chemistry**, Washington, v.32, n.10. p.1375-1376, 1960.

ROOS, T. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering**, v.24, n.2, p.35-41. 1995.

ROOS, Y.H. Glass transition – related physicochemical changes in foods. **Food Technology**: Chicago, v.49, n.12, p.66-71. 1995.

ROOS, Y. ; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food Technology**, dec. 1991.

ROOS, Y. ; KAREL, M. Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. **Journal of Food Science**, v.56, n.1, 1991.

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

ROOS, Y.H ; KOKINI, J.L. Glass transitions in low moisture and frozen foods: Effect on shelf-life and quality. **Food Technology**, v.60, n.9: 95-108, nov. 1996.

SAITO, Z. Particle structure in spray-dried milk and instant skim powder as related to lactose crystallization. **Food Microstructure**, Chicago, v.4, p.33-40.1985.

SALTMARCH, J.; LABUZA, T.P. Influence of relative humidity on the physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powders. **Journal of Food Science**, Chicago, v.45, n.5: 1231-6, 1242. Sept./Oct. 1980.

SALWIN, H. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. **Food Technology**, Chicago, v.13, n.10, p.594-595. Oct. 1959.

SARAVACOS, G.D. Effect of the drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato. **Journal of Food Science**, v.32, p.81-84. 1967.

SARAVACOS, G.D.; STINCHFIELD, R.M. Effect of temperature and pressure on the sorption of water vapor by freeze dried food materials. **Journal of Food Science**, Chicago, v.30, n.5, p.779-786, 1965.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: Recent advances based on an alternate approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews Food Science and Nutrition**, v.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.

TEIXEIRA NETO, R.O. Isotermas de sorção de umidade: Técnicas de obtenção e aplicações. In: JARDIM, D.C.P.; GERMER, S.P.M. (Coord.) **Atividade de água em alimentos**. Campinas: ITAL, 1997. p. 89-104.

TIBA, M.A. **Estudo do armazenamento de polpa de caqui (Diospyros kaki L.) congelado para elaboração de subprodutos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. (Dissertação – Mestre em Tecnologia de Alimentos)

TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D., MAROULIS, Z.B. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. **Journal of Food Science**, v.55, n.6, p. 1594-1597, 1990.

WHITE, G.H; CAKEBREAD, S.H. The glassy state in certain sugar-containing food products. **Journal of Food Technology**, 1, 73-82. 1996.

ANEXOS

ANEXO A		Página
TABELA 1A	Grau de sorção d'água (g/100g de sólidos) do doce de banana exposto à temperatura de 10°C e diversas umidades relativas (UR).....	74
TABELA 2A	Grau de sorção d'água (g/100g de sólidos) do doce de banana exposto à temperatura de 22°C e diversas umidades relativas (UR).....	76
TABELA 3A	Análise de variância para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR) e temperaturas.....	78
TABELA 4A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR).....	78
TABELA 5A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto às temperaturas de 10°C e 22°C.....	78
TABELA 6A	Análise de variância para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana, desdobramento da umidade relativa (UR) dentro de cada nível de temperatura.....	78
TABELA 7A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR) e 10°C.....	79
TABELA 8A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR) e 22°C.....	79

TABELA 9A	Análise de variância para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana, desdobramento de temperatura dentro de cada nível de umidade relativa (UR).....	79
TABELA 10A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 33% e temperaturas de 10°C e 22°C.....	79
TABELA 11A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 75% e temperaturas de 10°C e 22°C.....	80
TABELA 12A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 86-87% e temperaturas de 10°C e 22°C....	80
TABELA 13A	Teste de Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 94-97% e temperaturas de 10°C e 22°C....	80

TABELA 1A Grau de sorção d'água (g/100g de sólidos) do doce de banana exposto à temperatura de 10°C e diversas umidades relativas (UR).

Tempo (h)	UR = 33%	UR = 75%	UR = 87%	UR = 97%
4	-0,13	0,51	0,37	0,60
	-0,14	0,45	1,06	0,13
	-0,14	0,28	0,71	0,00
	-0,14	0,41	0,71	0,25
18	-0,27	1,53	1,48	1,96
	-0,29	1,35	1,90	1,87
	-0,14	0,85	2,72	1,86
	-0,23	1,24	2,03	1,90
24	-0,27	1,70	2,04	3,32
	-0,29	1,65	2,53	3,34
	-0,14	0,99	3,43	3,29
	-0,23	1,45	2,67	3,32
114	-0,66	3,23	5,38	10,85
	-0,86	3,15	8,45	13,11
	-0,69	1,98	8,15	12,86
	-0,74	2,79	7,32	12,27
192	-0,80	4,59	8,53	16,58
	-1,15	3,90	10,98	20,73
	-0,96	3,11	10,72	20,58
	-0,97	3,87	10,08	19,30
287	-1,06	6,63	10,57	24,56
	-1,29	5,40	13,09	30,76
	-1,38	4,09	13,44	29,44
	-1,24	5,37	12,37	28,26
359	-1,33	7,47	12,99	26,22
	-1,72	6,15	15,84	32,50
	-1,52	4,63	15,58	30,87
	-1,52	6,10	14,80	29,86
474	-1,59	7,64	17,84	33,76
	-1,76	6,76	18,79	34,33
	-1,93	7,20	16,88	34,91
	-1,76	7,20	17,84	34,33
522	-1,73	7,98	19,13	35,26
	-1,90	7,67	20,27	36,11
	-2,07	7,36	17,99	35,69
	-1,90	7,67	19,13	35,69
642	-2,26	9,17	22,74	45,96

Continua...

TABELA 1A, Cont...

Tempo (h)	UR = 33%	UR = 75%	UR = 87%	UR = 97%
	-2,51	7,36	24,71	45,72
	-2,75	8,26	20,78	45,48
	-2,51	8,26	22,74	45,72
673	-2,26	9,51	24,20	47,17
	-2,51	8,43	25,76	47,89
	-2,75	7,36	22,63	47,53
	-2,51	8,43	24,20	47,53
697		9,05	23,00	48,52
		8,26	26,61	48,94
		9,85	24,81	49,36
		9,05	24,81	48,94
813		10,87	26,53	54,29
		10,39	33,36	54,17
		9,91	29,95	54,40
		10,39	29,95	54,29
861		12,06	30,05	55,71
		10,21	32,87	55,51
		11,13	35,69	55,91
		11,13	32,87	55,71
885		12,23	31,16	56,21
		10,36	36,53	55,78
		*	*	*
		11,29	33,85	55,99

Observações: O quarto valor em cada tempo e coluna representa a média do experimento feito em triplicata ou duplicata.

* Pesagem não efetuada.

TABELA 2A Grau de sorção d'água (g/100g de sólidos) do doce de banana exposto à temperatura de 22°C e diversas umidades relativas (UR).

Tempo (h)	UR = 33%	UR = 75%	UR = 86%	UR = 94%
4	-0,16	0,26	1,76	0,98
	-0,15	0,27	1,12	0,98
	-0,14	0,28	0,48	0,99
	-0,15	0,27	1,12	0,98
18	-0,63	1,24	2,58	3,59
	-0,56	1,26	2,17	3,34
	-0,59	1,25	2,37	3,47
	-0,59	1,25	2,37	3,47
24	-0,78	1,38	3,05	4,46
	-0,70	1,39	2,65	4,21
	-0,74	1,40	2,85	4,34
	-0,74	1,39	2,85	4,34
114	-2,07	4,59	10,56	18,07
	-2,11	4,60	10,03	18,20
	-2,03	4,61	9,51	18,13
	-2,07	4,60	10,03	18,13
192	-2,66	6,40	14,96	27,59
	-2,81	6,41	14,08	27,36
	-2,96	6,42	15,83	27,45
	-2,81	6,41	14,96	27,45
287	-3,28	8,09	20,42	38,64
	-3,47	8,08	19,14	38,38
	-3,66	8,07	21,70	38,51
	-3,47	8,08	20,42	38,51
359	-3,59	9,06	24,28	45,47
	-3,84	9,05	21,79	45,56
	-4,08	9,04	23,03	45,39
	-3,84	9,05	23,03	45,47
474	-4,22	10,04	26,86	57,90
	-4,43	10,03	25,83	57,32
	-4,65	10,02	24,80	57,61
	-4,43	10,03	25,83	57,61
522	-4,53	10,59	27,91	62,91
	-4,73	10,58	26,96	61,15
	-4,93	10,57	26,00	62,03
	-4,73	10,58	26,96	62,03
642	-5,31	10,59	29,79	69,68

Continua...

TABELA 2A, Cont...

Tempo (h)	UR = 33%	UR = 75%	UR = 86%	UR = 94%
	-5,61	10,58	29,04	69,70
	-5,92	10,57	28,29	69,69
	-5,61	10,58	29,04	69,69
673	-5,63	10,87	29,79	72,06
	-5,84	10,85	29,22	72,04
	-6,06	10,86	28,65	72,05
	-5,84	10,86	29,22	72,05
697	-5,63	10,87	28,90	74,51
	-6,06	10,85	28,89	74,52
	*	*	28,88	74,53
	-5,84	10,86	28,89	74,52
813			30,95	88,15
			30,93	88,13
			30,94	88,14
			30,94	88,14
861			31,67	92,98
			31,66	92,97
			31,65	92,96
			31,66	92,97
885			31,67	94,3
			31,65	94,1
			*	*
			31,66	94,2

Observações: O quarto valor em cada tempo e coluna representa a média do experimento feito em triplicata.

* Pesagem não efetuada.

TABELA 3A Análise de variância para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR) e temperaturas.

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
UR	3	20957.934583	6985.978194	6956.991	0.0000
Temperatura	1	332.270417	332.270417	330.892	0.0000
UR*Temperatura	3	1915.227917	638.409306	635.760	0.0000
erro	16	16.066667	1.004167		
Total corrigido	23	23221.499583			

TABELA 4A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR).

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
33	-3.033333	a1
75	10.950000	a2
87	32.783333	a3
97	75.116667	a4

TABELA 5A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto às temperaturas de 10C e 22C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
10	25.233333	a1
22	32.675000	a2

TABELA 6A Análise de variância para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana, desdobramento da umidade relativa (UR) dentro de cada nível de temperatura.

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
UR /1	3	5591.433333	1863.811111	1856.077	0.0000
UR /2	3	17281.729167	5760.576389	5736.674	0.0000
Resíduo	16	16.066667	1.004167		

TABELA 7A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR) e 10°C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
33	-0.233333	a1
75	11.300000	a2
87	33.866667	a3
97	56.000000	a4

TABELA 8A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto a diversas umidades relativas (UR) e 22°C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
33	-5.833333	a1
75	10.600000	a2
87	31.700000	a3
97	94.233333	a4

TABELA 9A Análise de variância para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana, desdobramento de temperatura dentro de cada nível de umidade relativa (UR).

EV	GL	SQ	QM	Fc	P<F_c
Temperatura /1	1	47.040000	47.040000	46.845	0.0000
Temperatura /2	1	0.735000	0.735000	0.732	0.4049
Temperatura /3	1	7.041667	7.041667	7.012	0.0175
Temperatura /4	1	2192.681667	2192.681667	2183.583	0.0000
Resíduo	16	16.066667	1.004167		

TABELA 10A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 33% e temperaturas de 10°C e 22°C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
22	-5.833333	a1
10	-0.233333	a2

TABELA 11A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 75% e temperaturas de 10°C e 22°C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
22	10.600000	a1
10	11.300000	a1

TABELA 12A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 86-87% e temperaturas de 10°C e 22°C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
22	31.700000	a1
10	33.866667	a2

TABELA 13A Teste Tukey para a umidade de equilíbrio (g/100 de sólidos) do doce de banana exposto à umidade relativa de 94-97% e temperaturas de 10°C e 22°C.

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
10	56.000000	a1
22	94.233333	a2