

**INDUÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DE SUCOS
TROPICAIS EM PÓ OBTIDOS POR *SPRAY*
DRYING E SUA CARACTERIZAÇÃO
FUNCIONAL**

MILTON NOBEL CANO CHAUCA

2004

MILTON NOBEL CANO CHAUCA

**INDUÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DE SUCOS TROPICAIS EM PÓ
OBTIDOS POR *SPRAY DRYING* E SUA CARACTERIZAÇÃO
FUNCIONAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Doutorado em Ciência dos Alimentos, para 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**

Cano-Chauca, Milton Nobel

**Indução de cristalização de sucos tropicais em pó obtidos por
spray drying e sua caracterização funcional / Milton Nobel Cano
Chauca. - Lavras: UFLA, 2004.**

64 p. : il.

Orientador: José Cal-Vidal.

Tese (Doutorado) - UFLA.

Bibliografia.

**1. Cristalização. 2. Spray drying. 3. Stickiness. 4. Suco de manga em
pó. 5. Higroscopicidade. 6. Microestrutura. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.**

CDD-664.80444

MILTON NOBEL CANO CHAUCA

**INDUÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DE SUCOS TROPICAIS EM PÓ
OBTIDOS POR *SPRAY DRYING* E SUA CARACTERIZAÇÃO
FUNCIONAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Ciências dos Alimentos, para obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em

Prof. Dr. Paulo César Stringheta

UFV

Prof. Dr. Abraham Damian Giraldo Zuniga

UFT

Pesq. Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado

Pesq. Dra. Clecia da Silva Carneiro



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

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL**

Aos meus pais David Cano Aguirre e Armanda Chauca Martinez

Aos meus irmãos David, Edgar, Tito, Violeta e Jakeline.

Aos meus amigos.

DEDICO.

AGRADECIMENTO

A Deus, pela minha existência.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela qual tenho muito respeito e admiração, pela acolhida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, UFV.

Ao Professor José Cal-Vidal, pela orientação, pela competência, pelo profissionalismo e por acreditar nas potencialidades de seus orientados.

Ao Prof. Paulo César Stringheta que possibilito a utilização do Laboratório de Pigmento e Secagem (DTA) da UFV, e pelo valioso apoio técnico, moral e logístico na realização do presente trabalho.

À Dra. Clecia da Silva Carneiro, pela atenção, pelo aconselhamento e pelas sugestões no desenvolvimento do presente trabalho.

À Dra. Mônica Torres Prado pela amizade e pela colaboração e participação na banca examinadora de defesa da tese.

Aos funcionários do Laboratório de Pigmentos e Secagem do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da UFV Dona Lúcia Santana e Valério Poletto, pela preciosa colaboração.

Aos amigos do Laboratório de Pimento e Secagem do Departamento de Tecnologia de Alimentos: Pollyana, Luciana, Aline, Michely, Leonardo, Luggi, pela amizade carinho e apoio.

Aos professores do DCA, UFLA, pelos ensinamentos transmitidos no decorrer do programa.

Ao colega Hebert Calvalcante Lima pela amizade e pelas alegrias e tristezas compartilhadas no decorrer do Programa.

À Dra. Gaby Teran Ortiz, pela amizade e por compartilhar instantes de alegrias e aprendizados.

A todos os meus colegas e amigos da UFLA, que, sem dúvida, tiveram importância fundamental no meu crescimento profissional.

À minha querida companheira Raquel, pela preciosa ajuda em todos os momentos do meu viver.

Aos meus colegas peruanos Abraham Giraldo, Wilmer Luera, Edwin Garcia e Sandro pela amizade e pelas alegrias e tristezas compartilhadas no decorrer do Programa.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Problemas na desidratação de sucos por <i>spray drying</i>	3
2.2 Propriedades físicas dos diferentes açúcares e sua influência na secagem por <i>spray drying</i>	4
2.3 Estado cristalino.....	7
2.4 Mecanismo da cristalização.....	8
2.4.1 Nucleação.....	8
2.4.2 Crescimento do cristal.....	12
2.5 Indução de cristalização de açúcares.....	13
2.6 Estado vítreo ou amorfo.....	15
2.7 Propriedades funcionais de alimentos em pó.....	18
2.7.1 O <i>stickiness</i>	18
2.7.2 Higroscopicidade.....	19
2.8 Identificação do estado cristalino em alimentos.....	21
2.9 Composição físico-química da manga.....	23
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1 Local do experimento.....	24
3.2 Matéria-prima.....	24
3.3 Preparo das amostras.....	24
3.4 Obtenção dos pós por <i>spray drying</i>	25
3.5 Análises microestruturais.....	26

3.5.1 Microscopia óptica.....	26
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	26
3.5.3 Análise de difração raios-x.....	27
3.6 Análise de solubilidade.....	27
3.7 Análise de <i>stickiness</i>	27
3.8 Análise de higroscopicidade.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Influência dos parâmetros de secagem e de carboidratos na obtenção do pó.....	29
4.2 Análise das partículas de pó por microscopia óptica.....	30
4.3 Análise das partículas por microscopia eletrônica.....	35
4.4 Análise de difração raios-x.....	41
4.5 Análise do <i>stickiness</i>	48
4.6 Análise de solubilidade.....	50
4.7 Análise de higroscopicidade.....	53
5 CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

RESUMO

CANO-CHAUCA, Milton Nobel. **Indução de cristalização de sucos tropicais em pó obtidos por *spray drying* e sua caracterização funcional.** 2004. 61p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.*

A produção de pós de sucos de frutas é de grande importância econômica já que a transformação destes produtos em forma de partículas de pós implica em uma considerável redução de volume e um efetivo método de prolongamento de sua vida útil, além de apresentar uma excelente qualidade de reconstituição. No entanto, pós de sucos de frutas apresentam problemas de *stickiness*, higroscopicidade e solubilidade. Estes problemas estão relacionados aos seus altos teores de açúcares em estado amorfo. O trabalho visou a indução de cristalização em sucos tropicais em pó, durante o processo de *spray drying* e a correlação da microestrutura do pó obtido com as propriedades funcionais de *stickiness*, higroscopicidade e solubilidade. Para a realização deste trabalho foi utilizado suco de manga com 12°Brix de sólidos solúveis totais. O suco antes de ser desidratado sofreu adição dos seguintes carreadores: maltodextrina, goma arábica, amido waxy e maisena, nas concentrações de 12%. A solução também recebeu adição de celulose cristalina nas concentrações de 0%, 3%, 6%, 9%. O pó foi obtido mediante o uso de um mini *spray dryer* de escala laboratorial. No pó obtido foram realizadas as análises de microestrutura, de *stickiness*, higroscopicidade e solubilidade. Os resultados indicaram que os pós de suco de manga obtidos por *spray drying* apresentaram açúcares em estado amorfo. As propriedades funcionais de *stickiness*, higroscopicidade e solubilidade diminuíram em função da concentração de celulose. Pode-se concluir que a adição de celulose não foi adequada para promover a cristalização de açúcares, porém, teve influências nas propriedades funcionais do pó de suco de manga.

Comitê Orientador: Prof. Dr. José Cal Vidal - UFLA (Orientador), Prof. Dr. Paulo César Stringheta - UFV (Co-Orientador), Dra. Clecia da Silva Carneiro (Co-Orientadora).

ABSTRACT

CANO-CHAUCA, Milton Nobel. Induction of crystallization of juice tropical powders fruits obtained spray drying and characterization Functional. 2004. 61p. Thesis (Doctorate in Foods Science) – University Federal of Lavras.*

The production of powder of juice fruit is of great economical importance. Since the transformation of these products in form of particles of powder implicates in a considerable reduction and an efficient method of prolongation of your shelflife. However powder of juice fruit presenting problem of stickiness, higroscopicity and solubility. These problems are due to that these present high content sugar in amorphous state. The objectives of work were the induction of crystallization of sugar in powder of tropical fruit during the process for spray drying and correlations of microstructures with functional properties of stickiness, higroscopicity and solubility. For accomplishment of this work mango juice was used with 12°Brix of total soluble solid. The juice before being dehydrated was added the following carriers: Maltodextrina, Gum Arabic, Starch waxy and corn Starch in the concentration of 12%, the solution also received treatment with crystalline cellulose in the concentrations of 0, 3, 6 e 9%. The powder of obtained by the used of mini spray drying the scale laboratorial. In the powder the microstructures analyses was accomplishes and analyses of stickiness, higroscopicity and solubility. The result indicated that the powder of mango juice obtained by spray drying presented sugar in amorphous states. The functional properties of stickiness, higroscopicity and solubility decreased in function of concentration of cellulose. It can be concluded that the cellulose addition was not appropriate to promote the induction crystallization of sugar, however it had influence in the functional properties of the powder of mango juice.

Guidance Committee: Prof. Dr. José-Cal Vidal – UFLA (Major professor), Prof. Dr. Paulo César Stringheta – UFV, Dra. Clecia da Silva Carneiro.

1 INTRODUÇÃO

A técnica de secagem por *spray drying* é uma das mais utilizadas na indústria de alimentos e, sob condições ótimas de processo tem comprovado ser um método efetivo na obtenção de diversos produtos. O *spray drying* de suco de frutas tem um grande potencial econômico. A transformação destes produtos na forma de partículas de pó implica em uma considerável redução de volume e um efetivo método de prolongamento de sua vida útil, além de apresentar uma excelente qualidade de reconstituição, uma vez que dificilmente é submetido a temperatura acima de 100°C. No entanto, pós de suco de frutas obtidos por *spray drying* apresentam problemas em suas propriedades funcionais, dificultando enormemente seu acondicionamento e utilização. De acordo com Bhandari et al. (1997), estes problemas estão relacionados ao fato de estes materiais possuírem altos teores de açúcares de baixo peso molecular como frutose, glicose e sacarose que dificultam a secagem.

De acordo com Sebhatu et al. (1994), a secagem por *spray drying* favorece a obtenção de sólido com altos teores de açúcares, presentes na sua maioria, em estado amorfo. Estes açúcares são muito higroscópicos, influenciando as características funcionais do material desidratado, principalmente sua tendência a tornar-se pegajoso (*stickiness*) e formar aglomerado de alta consistência. Esta tendência à aglomeração poderá acentuar-se ainda mais na medida em que o açúcar no estado amorfo se transforme em açúcar no estado cristalino mediante a adsorção de pequenas quantidades de água.

A obtenção de pós contendo açúcares no estado cristalino é fundamental para a estabilidade dos mesmos. O estado cristalino é caracterizado pelo arranjo tridimensional ordenado das moléculas, sendo, por isso, um estado de alta

estabilidade. O estado vítreo ou amorfo caracteriza-se pelo arranjo desordenado das moléculas, apresentando uma configuração metaestável.

Dessa forma, a indução de cristalização de açúcares durante a secagem através de substâncias químicas ou métodos físicos, pode tornar os pósdesidratados mais estáveis quanto às suas propriedades funcionais.

Com base no exposto, a presente pesquisa teve como objetivos:

- induzir a cristalização durante a desidratação de suco de manga por *spray drying*, mediante a adição de substâncias indutoras e correlacionar este efeito com suas propriedades funcionais de solubilidade, higroscopicidade e *stickiness*;
- analisar o efeito das substâncias químicas na microestrutura e arquitetura do pó obtido por *spray drying*;
- correlacionar as propriedades funcionais do pó obtido com sua microestrutura.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Problemas na desidratação de sucos por *spray drying*

De acordo com Bhandari et al. (1997), quando sucos de fruta são desidratados por *spray drying*, o processo é dificultado devido ao fato de esses sistemas apresentarem altas concentrações de açúcares de baixo peso molecular (glicose, frutose e sacarose), favorecendo condições de *stickiness*. A presença de ácidos orgânicos, como tartárico, láctico, málico e ácido cítrico, também contribui para o problema de *stickiness*.

Sebhatu et al. (1994) citam que pós de sucos de frutas obtidos por *spray drying* favorecem a obtenção de sólido com altos teores de açúcares, presentes na sua maioria em estado amorfo. Estes açúcares são muito higroscópicos, influenciando as características funcionais do material desidratado, principalmente sua tendência a tornarem-se pegajosos (*stickiness*) e formarem aglomerado de alta consistência. Esta tendência à aglomeração poderá acentuar-se ainda mais na medida em que o açúcar no estado amorfo se transforme em açúcar no estado cristalino mediante a adsorção de pequenas quantidades de água.

De acordo com Alexander & King (1985), a rápida remoção da umidade durante o processo de secagem por *spray drying* pode resultar em um produto com açúcares no estado amorfo ou com algumas regiões microcristalinas. O amorfo é um estado metastável em não equilíbrio, mostrando um alto grau de higroscopicidade (Senoussi et al., 1991). De acordo com Bhandari et al. (1997), o fenômeno de *stickiness* em *spray drying* e o fenômeno de *caking* durante a armazenagem são análogos ao fenômeno de colapso na liofilização. O colapso ocorre quando a viscosidade do material estrutural é reduzida ao nível crítico, no qual seu peso não pode resistir contra a gravidade e, conseqüentemente, o produto se contrai.

Sucos de frutas desidratados por *spray drying* apresentam baixo conteúdo de sólidos solúveis, o que provoca um baixo rendimento do produto final. Na maioria das vezes, para que o processo seja viável econômica e tecnicamente, é necessário que a solução apresente uma faixa de, pelo menos, 25% de sólidos. Para isso, é necessário adicionar alguns aditivos alimentícios antes de serem desidratados. Estes aditivos, também chamados de carreadores, possuem propriedades que protegem o *flavor* do material durante a secagem, além de favorecer maior rendimento do produto desidratado. Os aditivos também influenciam as propriedades físico-químicas do produto, tais como o tamanho e a distribuição das partículas, a fluidez, a densidade, a compressibilidade, a solubilidade, a pegajosidade, o conteúdo de umidade e a higroscopicidade do material desidratado (Nath & Satpathy, 1998).

2.2 Propriedades físicas dos diferentes açúcares e sua influência na secagem por *spray drying*

O comportamento do fenômeno de *stickiness* durante o processo de *spray drying* depende do conteúdo de açúcares e da temperatura a qual é submetido o produto. As propriedades físicas de cada tipo de açúcar no alimento influenciam de forma diferente a desidratação. Dentre algumas propriedades podem ser citadas a higroscopicidade, a solubilidade, o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea (Tg'). A Tabela 1 ilustra como as diferentes propriedades físicas podem se correlacionar com o comportamento de *stickiness* de um produto. O *stickiness* pode ser devido ao conjunto de influências de todas essas propriedades durante a secagem (Bhandari et al., 1997).

TABELA 1 Propriedades físicas dos açúcares e o comportamento do *stickiness* durante o processo de *spray drying*

Açúcar	Higroscopicidade (relativa)	Ponto de fusão(°C)	Solubilidade em H ₂ O	Tg' (°C)	<i>Stickiness</i> (relativo)
Lactose	+	223	35	101	+
Maltose	++	165	52	87	++
Sacarose	+++	186	71	62	+++
Glucose	+++++	146	72	31	+++++
Frutose	++++++	105	89	5	++++++

Fonte: Bhandari et al., 1997.

De acordo com Roos & Karel (1991a), Levine & Slade (1989), a temperatura de transição vítrea é usada como um indicador do *stickiness* em alimentos com altos teores de açúcares. Esta teoria afirma que a matriz amorfa durante a desidratação pode existir como uma massa vítrea com viscosidade elevada ou como uma estrutura líquida gomosa. A mudança do estado vítreo para o estado gomoso ocorre a uma temperatura chamada de transição vítrea (Tg), a qual é específica para cada material. De acordo com Bhandari et al. (1997), a temperatura de transição vítrea é uma etapa intermediária entre o estado amorfo e cristalino (Figura 1). O estado *rubbery* (gomoso) caracteriza-se por uma redução de viscosidade do produto ao nível em que há um maior movimento molecular dando origem à cristalização. Segundo Downton et al. (1982), a viscosidade crítica para o aparecimento do *stickiness* na massa amorfa está em torno de 10^5 a 10^8 Pa.s.

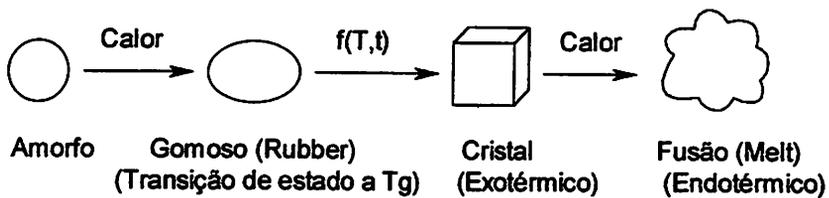


FIGURA 1 Mudança física de estado amorfo para cristalino através do estado gomoso (transitório), T= temperatura, t = tempo (Bhandari et al., 1997).

Levine & Slade (1990) citam que os componentes alimentícios como carboidratos e proteínas, apresentam altas temperaturas de transição vítrea sendo que esta temperatura aumenta de acordo com o peso molecular. De acordo com Bhandari et al. (1997), o comportamento do *stickiness* em materiais amorfos é observado somente a valores acima a Tg, sendo que o grau de *stickiness* e as mudanças estruturais de um pó dependem da diferença entre a temperatura do produto e a temperatura de transição vítrea.

Uma das técnicas utilizadas com sucesso para a desidratação por *spray drying* de alimentos com altos teores de açúcar é o aumento da temperatura de transição vítrea (Tg) do material a ser atomizado. Polímeros de alto peso molecular possuem alto valor de Tg. Quando estes são adicionados ao material a desidratar, o valor de Tg da mistura (solução) aumenta. Dentre os polímeros utilizados para aumentar a Tg destacam-se os amidos modificados e as gomas; dentre os amidos modificados, a malto-dextrina é mais utilizada (Roos & Karel, 1991b).

Além do uso de carreadores na secagem de sucos de frutas por *spray drying*, outras técnicas também têm sido testadas para solucionar o problema de *stickiness*. Dentre elas, podemos citar: o uso de baixa temperatura do ar de

secagem e umidade relativa, esfriamento da parede da câmara de secagem, recirculação das partículas finas dentro do secador, e introdução de uma corrente de ar frio (Bhandari et al., 1997).

2.3 Estado cristalino

A cristalização é um processo de separação no qual partículas sólidas são formadas a partir de uma fase homogênea. Para que ocorra a cristalização, primeiramente, a solução é concentrada e logo resfriada até que a concentração do soluto seja superior à sua solubilidade. O processo de cristalização é constituído de duas etapas: nucleação e desenvolvimento do cristal, ou seja, o núcleo primeiro se forma e depois cresce, sendo que a força motriz desse processo é a supersaturação (Geankoplis, 1998). A supersaturação, de acordo com Hartel (1993), pode ser desenvolvida por: evaporação de parte do solvente, aumentando assim a concentração; diminuição da temperatura de uma solução que esteja no limite da saturação, isto é, quaisquer soluções concentradas, ocorrendo assim a diminuição da solubilidade de açúcares ou pela adição de um terceiro componente, usualmente um solvente (álcool), para diminuir a concentração de solubilidade.

Genin & René (1995) citam que a mudança para o estado cristalino ocorre a uma temperatura específica para cada produto denominada temperatura de cristalização (T_c). De acordo com Bunn (1972), o estado cristalino constitui o mais estável, possuindo a menor energia livre (energia disponível). Tal estado caracteriza-se por suas partes componentes (átomos, moléculas ou íons) estarem arranjadas nas chamadas redes espaciais, sendo as distâncias entre os átomos de um cristal de qualquer material constantes e características do mesmo. De acordo com Rosenberg (1982), um macrocristal é constituído pela repetição, em três dimensões, de uma unidade básica de átomos, íons ou moléculas, dispostos geometricamente. De acordo com Foust et al. (1980), a rede cristalina é regular,

com distância e ângulos fixos entre as partículas e fornece uma figura característica de difração de raio-x. Quando um cristal cresce sem impedimento de outros cristais ou de outros sólidos, a sua forma poliédrica pode manter-se fixa, é o que se chama de um cristal invariante. O cristal se apresenta como uma repetição ao infinito de formas geométricas idênticas unidas entre si por ligações de alto nível energético (ligações covalentes) que lhe conferem alta estabilidade.

2.4 Mecanismo da cristalização

2.4.1 Nucleação

A nucleação é a reunião de moléculas em uma partícula ordenada de tamanho suficiente para sobreviver e servir como suporte para o desenvolvimento do cristal. De acordo com Garside (1987), é a formação de uma fase a partir de outra, em condições onde existe uma barreira energia livre. Para que ocorra a nucleação é necessário que se ultrapasse a barreira de energia livre (energia de ativação). De acordo com McCabe (1966), para ocorrer a nucleação e o crescimento do cristal, este aglomerado deverá superar o chamado tamanho crítico, que representa uma barreira de energia que deve ser superada pelo núcleo para se tornar estável. A energia necessária pode vir somente de flutuações momentâneas e locais, tanto da concentração como da energia. 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.

Segundo Jancic & Grootcholten (1984), existem vários tipos de nucleação, conforme ilustra a Figura 2. A nucleação homogênea é aquela que ocorre em sistemas puros, nos quais os núcleos são exclusivamente formados pela fase sólida pura disposta em um padrão tridimensional. 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, na qual as moléculas do soluto se agregam, formando um arranjo cristalino sobre o nucleante. A nucleação heterogênea secundária ocorre apenas na presença de material já cristalizado.

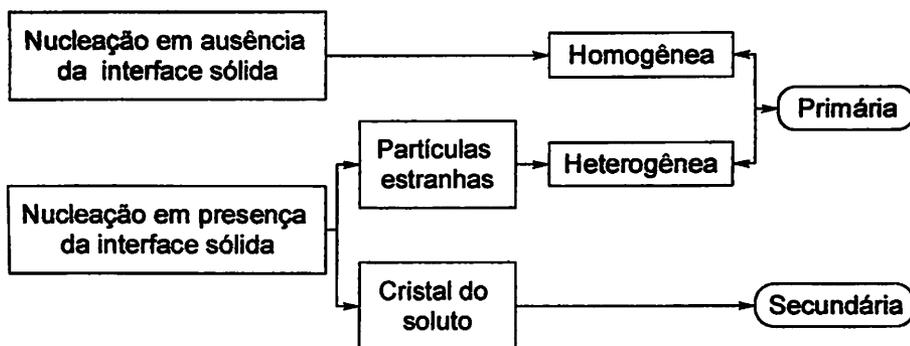


FIGURA 2 Classificação do processo de nucleação (Jancic & Grootsholten, 1984).

Por meio de colisões moleculares ocorre a formação de agregados (clusters) com tamanho suficiente para que a barreira de energia seja alcançada e estes se tornem estáveis. Alguns desses aglomerados, por meio de colisões entre si e com outras moléculas, atingem o tamanho crítico e, dessa maneira, dão origem aos núcleos. Os aglomerados, cujos tamanhos sejam inferiores ao tamanho crítico, se desfazem em solução (Yu, 2001; Livney et al., 1995). De acordo com Asquiere et al. (1993), a nucleação secundária caracteriza-se pela formação de núcleos a partir de cristais já existentes no sistema. Os mecanismos geralmente envolvem fragmentações de algum componente do cristal, ou seja,

novos cristais se formam a partir de estruturas desprendidas (através de métodos físicos, como, por exemplo, a agitação) de cristais já estabelecidos na solução.

Segundo Earle (1979), a velocidade de nucleação em produtos alimentares depende de muitos fatores, tais como supersaturação, temperatura, grau de agitação durante o processo e a presença de aditivos ou impurezas. À medida que a supersaturação é aumentada, a velocidade de nucleação cresce até um ponto ótimo. Uma vez que a supersaturação excede o ponto ótimo, para a nucleação, seja por uma concentração muito alta ou por uma redução da temperatura, a velocidade de nucleação é inibida devido ao aumento da resistência à transferência de massa das moléculas de açúcar na solução, dificultando a organização das moléculas em uma estrutura cristalina. A diminuição da temperatura também causa o aumento da velocidade de nucleação e passa a ser fator limitante, uma vez que também dificulta a transferência de massa.

De acordo com Shastry & Hartel (1996), 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 baixas concentrações, a solução de sacarose não está saturada (zona insaturada) e os cristais que estão presentes se dissolvem. Na zona meta estável em condições normais não haverá formação de núcleos, porém, os cristais presentes na solução podem crescer. Na zona lábil na qual as concentrações são mais elevadas do que as correspondentes à curva de supersolubilidade, haverá nucleação rápida e abundante.

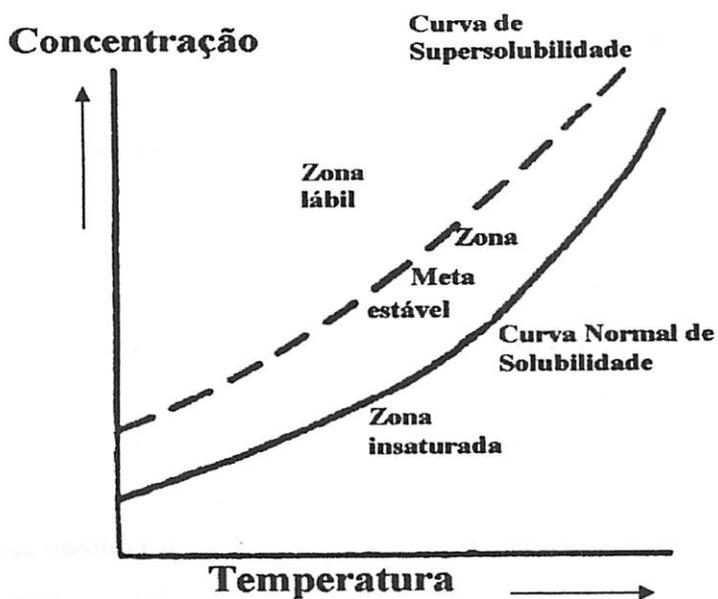


FIGURA 3 Diagrama de representação da teoria de supersaturação na cristalização de açúcar (Shastry & Hartel, 1996).

2.4.2 Crescimento do cristal

O crescimento (em volume e massa) do núcleo se dá pela adesão das moléculas ou soluto que se incorporam à estrutura do látice. Quando o núcleo se forma e se inicia o crescimento, as zonas da solução supersaturada em contato direto com o núcleo cedem a estas moléculas que se incorporam à estrutura. Dessa maneira, ocorre uma diminuição da concentração da solução nas zonas que circundam o cristal. Entretanto esta diminuição da concentração não ultrapassa o ponto de saturação. Há uma difusão das moléculas provenientes do centro da solução em direção às faces do cristal, propiciando assim o crescimento, em vez da dissolução deste (Bermingham et al., 1998).

De acordo com McCabe (1966), o processo difusivo segue uma reação de primeira ordem na interface. Em condições normais, tanto a difusão como as incorporações à superfície são fatores importantes no crescimento de cristais de sacarose, já que, uma vez que o cristal é formado, as moléculas de sacarose precisam se difundir na solução até alcançarem a superfície do cristal para se incorporar à estrutura cristalina. Sgualdino et al. (1996) mencionam que o crescimento do cristal pode ocorrer pela adição de partículas diretamente à sua face externa existente, sendo a forma do cristal influenciada pela velocidade de crescimento do cristal nas diferentes direções.

Segundo Hartel (1993), a velocidade de crescimento de cristais de sacarose depende de fatores como 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 para o crescimento de cristais, seja por uma concentração muito alta ou por uma redução da temperatura, a velocidade de crescimento do cristal diminui até zero, no ponto da transição vítrea, devido ao aumento da resistência à transferência de massa das moléculas de açúcar em solução.

A velocidade de crescimento, tal como a nucleação, também atinge um máximo e decresce novamente, uma vez que, à medida que a solução se torna mais viscosa, as moléculas tornam-se vagarosas em seu movimento. De acordo Muhr & Blanshard (1986), os três fatores potenciais importantes nas etapas de crescimento do cristal são a transferência de calor, 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 das demais etapas.

2.5 Indução de cristalização de açúcares

A indução de cristalização de açúcares pode ser feita mediante o uso de solventes orgânicos ou aditivos químicos, conforme citam diversos trabalhos. Alguns solventes orgânicos, tais como os álcoois, pelo fato de apresentarem a capacidade de sequestrantes, aceleram a cristalização de açúcares, uma vez que aumentam a supersaturação. De acordo com Hartel (1993), a adição de um segundo solvente em que o açúcar não seja solúvel, associada à diminuição de temperatura favorece a obtenção da supersaturação, propiciando assim a formação de uma fase sólida a partir da solução mãe do sistema. De acordo com Chidavaenzi et al. (2001), a adição de polietileno glicol 400 (PEG) à solução de lactose, antes de ser desidratada por *spray drying*, retarda a velocidade de solidificação, permitindo a obtenção de um material cristalino. Os autores fundamentam este fato devido na forte ligação de hidrogênio entre PEG e água, a qual permite o crescimento do cristal de açúcar.

Existem vários trabalhos publicados sobre indução de cristalização de açúcares, porém, a maioria deles foi realizada mediante o uso de solventes orgânicos. Morr & Lim (1970) mostraram que, quanto maior a cadeia do álcool, menor a solubilidade da lactose. Maron & Pruton (1970) citam que o etanol e o isopropanol são completamente miscíveis em água, uma vez que suas moléculas

são ligadas pelos mesmos tipos de forças moleculares que as da água, competindo assim com as moléculas de açúcar pela interação com o solvente. Singh et al. (1991) comprovaram que a adição de álcool ao sistema induziu a cristalização da lactose. De Melo et al. (1993) verificaram que a adição de metanol nos níveis de 4%, 8% e 12% induziu a formação de cristais de frutose a partir de soluções durante o congelamento lento. De Almeida (1995) induziu a cristalização de açúcares durante o congelamento em sistemas-modelo de sacarose e frutose, adicionando etanol, isopropanol e suas misturas. Análises do grau de cristalinidade dos açúcares no material liofilizado mostraram que a ação do álcool em condições controladas de temperatura induziu a formação de estruturas cristalinas e uma conseqüente redução de higroscopicidade do material liofilizado. Chidavaenzi et al. (2001) induziu a cristalização de açúcar durante o processo de *spray drying* de lactose, adicionando polietileno glicol 4000. As análises de grau de cristalinidade nos pós mostraram que a ação do PEG induziu a formação de estruturas cristalinas.

Outros estudos realizados por Nickerson & Patel (1972) mostraram que a velocidade de cristalização da lactose e da sacarose numa mesma solução é influenciada pela concentração relativa de ambas. A velocidade de cristalização da sacarose é rápida em soluções contendo 70% de sacarose, enquanto que em menores concentrações não há formação de cristais. A lactose cristalizou lentamente nas primeiras 48 horas em soluções contendo 10% de lactose, já em concentrações entre 40%-50% a cristalização foi rápida durante as primeiras 24 horas. Demonstraram também estes autores que, após 10 dias a 27°C em soluções contendo mais de 30% de lactose, a porcentagem de cristais de lactose apresentou-se bem maior do que a de cristais de sacarose e que a semeadura de cristais acelerou a cristalização dos açúcares em solução. Os hábitos cristalográficos da sacarose e da lactose são modificados quando estes dois

açúcares se encontram numa mesma solução. Os cristais de sacarose crescem relativamente muito e tendem a agregar-se formando grandes torrões.

A inclusão de pequenos cristais de açúcares “semeadura” em sistemas alimentares leva à indução de formação de cristais, pois estes agem como núcleos. Assim, Mead (1973), estudando a cristalização de sacarose, encontrou que, sob certas condições, a adição de porções cristalinas da mesma espécie de açúcar presente em solução é essencial para que se obtenha sacarose cristalina.

Flood et al. (1996) citam que a cristalização em solução aquosa da frutose é dificultada devido à sua alta solubilidade na água. Durante o processo de cristalização da frutose, foram utilizados álcoois (etanol) para concentrar a solução e, com isso diminuir a solubilidade e viscosidade da solução, aumentando desta forma o processo de cristalização.

2.6 Estado vítreo ou amorfo

O estado vítreo ou amorfo é caracterizado por um estado desordenado onde não há repetição de formas geométricas. No plano energético, é um estado metaestável já que um pequeno ganho de energia levará a mudar para um estado mais estável, ou seja, para o estado líquido ou cristalino. No entanto no plano cinético o estado vítreo é considerado um estado mais estável (Genin & René, 1995).

De acordo com Goff (1992), o estado vítreo ou amorfo é caracterizado como um líquido com viscosidade elevada de 10^{12} a 10^{14} Pa.s, que flui com uma velocidade de difusão molecular muito lenta. A substância amorfa carece de forma geométrica natural e de uma estrutura interna regular, sendo suas partículas distribuídas irregularmente, como nos líquidos. Por isso, os corpos amorfos são considerados como líquidos sobrefundidos e se caracterizam principalmente pela falta de uma temperatura nítida de fusão. Segundo Cheftel & Cheftel (1992), o estado vítreo pode ser obtido por: fusão térmica de alguns

açúcares cristalinos, seguidos de resfriamento; congelamento rápido de uma solução; concentração de uma solução à temperatura elevada seguida de resfriamento durante a secagem de alimentos por processos como *drum-drier*, liofilização, *spray drying*, etc.

O estado vítreo não é estável acima de uma certa faixa de temperatura chamada de “transição vítrea”. A viscosidade diminui e o açúcar pode cristalizar conforme mostrado na Figura 4. Com o desaparecimento do estado vítreo ocorre uma variação brusca de várias propriedades físicas, dentre elas o calor específico (Cheftel & Cheftel, 1992).

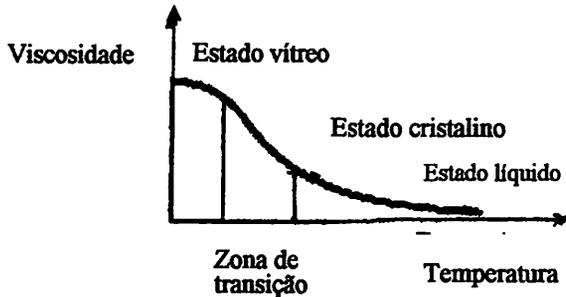


FIGURA 4 Transição do açúcar do estado vítreo ao estado cristalino (Cheftel & Cheftel, 1992).

Roos et al. (1996) citam que a estrutura amorfa ou parcialmente amorfa dos alimentos é formada em processo que envolve a remoção de umidade por: concentração, *spray drying*, *drum drying*, liofilização e extrusão, em que a água é removida em curtos períodos de tempo. Alimentos ricos em açúcares, quando desidratados por métodos rápidos, apresentam altos teores de açúcares amorfos, os quais, durante o processamento e manuseio, sofrem mudanças físicas,

provocando fenômenos como aglomeração, *stickness* e *caking*, levando à diminuição da qualidade e comprometendo a vida de prateleira do produto.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos estudando a influência do estado amorfo sobre as propriedades funcionais do produto. Schubert (1987) reportou que os fenômenos de higroscopicidade e *caking* em alimentos em pó são atribuídos ao estado amorfo dos açúcares. Aguilar & Ziegler (1993), estudando o leite em pó obtido por *spray-drying*, concluíram que a lactose se encontra em sua forma amorfa, sendo muito higroscópica e, sob condições de alta temperatura e umidade relativa, pode sofrer um processo de transição vítrea irreversível, passando para sua forma cristalina. Fennema (1996) relata que os alimentos são formados por biopolímeros, como proteínas e carboidratos, os quais possuem estruturas amorfas ou parcialmente amorfas. Moléculas pequenas, como açúcares, podem também existir como amorfas. Zaritzky (1997) relata que a consequência mais importante da transição vítrea é o incremento da mobilidade molecular e volume livre. A temperatura de transição vítrea da água pura é -135°C , no entanto, para carboidratos e proteínas têm sido reportados valores acima de 0°C , variando em função do peso molecular.

Segundo Goff (1992), a temperatura de transição vítrea não é um ponto nítido, mas é a média de uma faixa de 20 graus na qual ocorre a transição. A Tg varia significativamente de um sistema para outro e pode variar conforme a propriedade física utilizada para medição. A temperatura de transição vítrea aumenta conforme o aumento do peso molecular e diminui com aumento do conteúdo da água.

2.7 Propriedades funcionais de alimentos em pó

A atração da água pelos carboidratos é uma de suas mais básicas e úteis propriedades físicas. Esta hidrofília deve-se à presença de numerosos grupos hidroxilas, os quais interagem com as moléculas da água formando pontes de hidrogênio, levando à solvatação e/ou solubilização dos açúcares e de muitos de seus polímeros. Outros tipos de forças intermoleculares estão envolvidos: força de Van der Waals e interações dipolo-dipolo. A estrutura do carboidrato, assim como sua concentração, afeta significativamente a velocidade de ligação com a água. A retenção de água é dependente de interações açúcar-água e influencia em certas propriedades físicas dos alimentos como absorção, pegajosidade, dispersibilidade, solubilidade e viscosidade (Fennema, 1996).

2.7.1 O *stickiness*

Chuy & Labuza (1994) citam que pós obtidos por *spray drying* apresentam carboidratos amorfos que podem sofrer mudanças físicas como *stickiness* e *caking* (aglomeração) durante o processamento e armazenamento. Essas mudanças podem levar à deterioração da qualidade do produto, reduzindo a vida de prateleira e dificultando seu manuseio.

O fenômeno de *stickiness* é um dos problemas que dificultam o processo de secagem por *spray-drying* provocando aderência nas paredes do equipamento, reduzindo a eficiência do processo e o rendimento do produto. Dowton et al. (1982) definem o *stickiness* como um fenômeno freqüentemente encontrado durante a produção e armazenagem dos pós, que pode provocar problemas operacionais dificultando enormemente seu manuseio e mesmo sua utilização. O fenômeno de *stickiness* pode ocorrer quando a partícula não está suficientemente desidratada, por colisão entre partículas ou mediante a colisão das partículas com a parede do equipamento. Segundo Pasley et al. (1995), o *stickiness* é usado para definir o estado no qual o pó resiste ao movimento de um

grande fluxo livre. O termo pode ser dividido em coesão e adesão. A coesão refere-se à medida de força atrativa entre partículas, a qual inclui forças devido ao umedecimento. Adesão é a medida da interação entre as partículas e a parede do equipamento.

O fenômeno de *stickiness* foi estudado por vários pesquisadores. Tsourouflis et al. (1976), estudando o *stickiness* em pós de suco de tomate e laranja obtidos por *spray-drying*, mostraram que este foi promovido por aumento da umidade relativa e pelas condições de temperatura. White & Cakebread (1966) notaram que pós de soluções contendo açúcares, obtidos por liofilização, freqüentemente se aglomeram (fenômeno conhecido como *caking*), ou até mesmo liquefazem parcialmente durante o armazenamento. Os autores atribuíram o *estickiness* ao estado amorfo dos açúcares promovidos durante a rápida velocidade de congelamento, cristalizando posteriormente e liberando água. Barbosa-Canovas (1985) cita que as propriedades funcionais de *stickiness*, higroscopicidade e aglomeração em pós alimentícios estão diretamente relacionadas com sua microestrutura. Quando o material desidratado possui altos teores de açúcares amorfos, este absorve rapidamente água provocando o aumento das forças atrativas superficiais (forças de Van der Waals) entre as partículas dando lugar à formação de pontes líquidas entre as mesmas que, depois de solidificadas, dão origem a pontes sólidas, ocasionando o fenômeno de *stickiness* e *caking*.

2.7.2 Higroscopicidade

A higroscopicidade em alimentos desidratados como pós de sucos de frutas, é uma das propriedades de maior importância, tanto do ponto de vista industrial, como comercial, pois está intimamente associada à estabilidade química, física e microbiológica desses produtos (Cabral & Alvim, 1981).

O potencial higroscópico de pós alimentares que contêm açúcares está intimamente ligado ao estados destes. A sacarose amorfa absorve água em maior quantidade que do que a sacarose cristalina, quando expostas à mesma umidade relativa. Segundo White & Cakebread (1966), a forma vítrea de açúcares é extremamente higroscópica e absorve umidade. Isto contribui para sua instabilidade, porque a absorção d' água aumenta a velocidade de cristalização dos açúcares. De acordo com Flink (1983) durante o processo de absorção da água as moléculas de açúcar adquirem suficiente mobilidade para reestruturarem-se sob a forma de uma rede cristalina mais estável, portanto menos higroscópica.

Sloan & Labuza (1975), relatam que quando o açúcar se encontra no estado cristalino há uma menor possibilidade de ligação com as moléculas d' 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 fica melhor visualizado na Figura 5. Sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água do que sólidos cristalinos a baixas atividades d' água e somente em altas atividades da água é que ambos absorvem quantidades similares desta (Saltmarch & Labuza,1980).

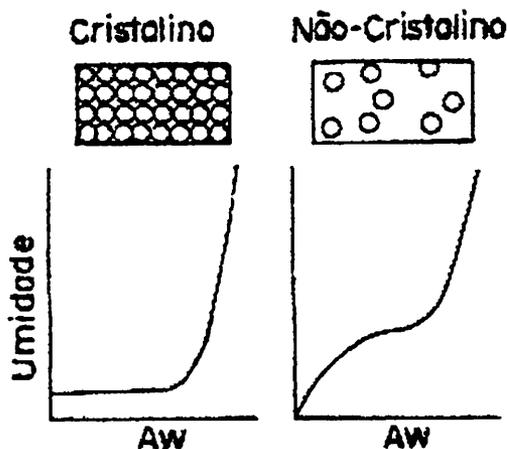


FIGURA 5 Isothermas de absorção d' água de um sistema alimentício cristalino e não cristalino (Saltmarch & Labuza,1980).

2.8 Identificação do estado cristalino em alimentos

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. 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. De Melo et al. (1993), observaram a formação de cristais de frutose em soluções modelos de água e sacarose por meio do uso de microscopia ótica de polarização.



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 o de Cal-Vidal (1982), que verificou o grau de amorfismo de açúcares contidos em suco de maracujá liofilizado. Saito (1985) registrou a estrutura cristalina da lactose obtida a partir do leite integral após a secagem por *spray-drying* em leite em pó desnatado. Maia (1988) observando amostras de sucos de frutas cítricas liofilizadas, constatou a presença de plaquetas arredondadas, características de sacarose amorfa. Borges (1988) por meio de análise em microscópio eletrônico de varredura ou SEM, obteve aspectos sobre a superfície tridimensional de frutas desidratadas. Este autor verificou que, após a secagem do material grande proporção dos açúcares se encontrava no estado amorfo e observou ainda a intensificação do fenômeno de autoaglomeração com a absorção d'água para a banana desidratada em pó. De Almeida (1995) verificou, por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, a indução da formação de estruturas cristalinas em soluções modelo de sacarose e frutose, utilizando álcoois como o etanol, isopropanol e suas misturas, em condições controladas de temperatura.

A difração de raio-x permite analisar características de superfície de partículas amorfas e cristalinas. A difração de raio-x de um pó amorfo apresenta formas de halo enquanto a forma cristalina caracteriza-se por apresentar picos bem definidos. Dentre os trabalhos desenvolvidos utilizando estas análises podem-se citar Saito (1985), para determinar a cristalização de lactose em leite desnatado e integral em pó armazenada por 5 meses sob condições controladas de temperatura e umidade relativa e Gombas et al. (2003), para validar a determinação quantitativa de cristalinidade da alfa lactose por NIRS (Near Infrared Spectroscopy) em mistura de lactose cristalina/amorfa.

2.9 Composição físico-química da manga

A manga devido a sua importância econômica, promovida por seu excelente sabor e boas condições nutritivas, é sétima frutífera mais plantada no mundo e a terceira mais cultivada nas regiões tropicais, em aproximadamente 94 países. O Brasil é o nono produtor mundial com produção de 600 mil toneladas e área plantada de 62 mil hectares (Castro Neto & Cunha, 2000).

A acidez total titulável da manga é expressa em termos de ácido cítrico ou málico, visto que eles são os principais ácidos orgânicos livres acumulados contribuindo para a acidez da fruta, havendo predominância do ácido cítrico. Os valores de ATT situam-se entre 0,13% e 0,76% de ácido cítrico, e o pH varia de 3,0 a 4,7, dependendo da cultivar, do estágio de maturação e da temperatura de armazenamento. Em relação ao teor de sólidos solúveis (SST) é utilizado como medida indireta do teor de açúcares, pois aumenta de valor à medida que este se acumula na fruta. A sua medição não representa o teor exato dos açúcares, pois, outras substâncias como vitaminas, fenólicos, pectinas e ácidos orgânicos, também se encontram dissolvidas. No entanto, dentre estas, os açúcares são as mais representativas, chegando a constituir até 85% a 90% dos sólidos solúveis totais (Chitarra & Chitarra, 1990).

Os teores de SST na manga variam entre 6,65°Brix e 21,9°Brix, dependendo da cultivar e do estágio de maturação da fruta. Os principais açúcares presentes na manga são a glicose, a frutose e a sacarose. Durante o amadurecimento, os teores de glicose e frutose variam, enquanto que o de sacarose aumenta de três a quatro vezes, sendo, portanto, o principal açúcar contribuinte para a doçura da manga (Lakshminarayana, 1980).

A manga constitui fonte razoável de vitamina C, oscilando entre 5 e 178 mg de ácido ascórbico.100⁻¹ de polpa. Os teores de ácido ascórbico podem variar grandemente, dependendo da cultivar e do estágio de maturação (Natividade Ferrer, 1987).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local do experimento

O trabalho experimental foi conduzido no Laboratório de Pigmentos e Secagem do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. e no Laboratório de Microestrutura e Arquitetura Alimentar do Departamento de Ciências dos Alimentos na Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

3.2 Matéria-prima

Para a preparação das amostras, utilizou-se polpa de manga (variedade uba), adquirido no comércio local, com um teor médio de sólidos totais equivalente a 18°Brix. Para a obtenção das concentrações desejadas foram feitas as diluições correspondentes.

3.3 Preparo das amostras

A polpa, antes de ser desidratado, foi diluído em água destilada até alcançar um conteúdo de sólidos solúveis totais de 12°Brix. Uma vez padronizados os sólidos solúveis totais do suco, foram incorporadas as seguintes substâncias: malto-dextrina (Morex 1920, Corn Products Brasil), goma arábica (Quimibras, Indústrias Químicas S.A), amido waxy (Corn Products Brasil) e Maizena (Unilever best foods, Brasil LTDA) nas concentrações de 12%. Foi também utilizada celulose microcristalina (Merck-2331.0500) nas concentrações de: 0%, 3%, 6% e 9% (p/p). Os sistemas preparados são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2 Sistemas preparados para serem atomizados

Sistemas	Suco de manga (g)	Carreadores (g)	Celulose (g)
01. Suco + malto-dextrina	100	12	-
02. Suco + malto-dextrina	100	12	3
03. Suco + malto-dextrina	100	12	6
04. Suco + malto-dextrina	100	12	9
05. Suco + goma arábica	100	12	-
06. Suco + goma arábica	100	12	3
07. Suco + goma arábica	100	12	6
08. Suco + goma arábica	100	12	9
09. Suco + amido waxy	100	12	-
10. Suco + amido waxy	100	12	3
11. Suco + amido waxy	100	12	6
12. Suco + amido waxy	100	12	9
13. Suco + maizena	100	12	-
14. Suco + maizena	100	12	3
15. Suco + maizena	100	12	6
16. Suco + maisena	100	12	9

3.4 Obtenção dos pós por *spray drying*

A obtenção do pó foi feita mediante o uso de um mini *Spray Drier*, (BUCHI, B-191, Laboratory-Techniques LTD, Flawil-Switzerland), provido de um painel de controle eletrônico. Foi utilizada uma condição de processo com o fluxo de ar de secagem concorrente ao material. Os parâmetros de secagem foram mantidos fixos conforme observado na Tabela 3. O material obtido foi armazenado em sacos comerciais (folha laminada de aproximadamente 100 g), os quais foram armazenados em dessecadores contendo sílica gel até posterior utilização.

TABELA 3 Condições do *spray drying* para a obtenção de manga em pó

Parâmetros	Controle
Temperatura de entrada	160°C
Temperatura de saída	74°C
Fluxo de ar do atomizador	700NL/h
Fluxo de alimentação	20 ml/min.
Temperatura de alimentação	30°C

3.5 Análises microestruturais

A microestrutura do pó de manga obtido por *spray-drier* foi estabelecida por microscopia óptica com luz polarizada, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por análises de difração de raio-x.

3.5.1 Microscopia ótica

Para esta análise utilizou-se um microscópio ótico de polarização (Olympus - AV70). As fotomicrografias foram realizadas mediante ajuda de software, utilizando filmes coloridos ASA 100. Para isso as partículas de suco em pó foram colocadas sobre lâminas cobertas por uma gota de glicerol e ajustadas ao microscópio para observação.

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram pulverizadas sobre um pequeno tambor. Em seguida, foram recobertas com uma fina camada de ouro (15 nm) através do Sputer Coating Attachment da Balzers, em evaporadores a vácuo. Para observação, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-T200 (Jeol, Tóquio, Japão), operando com uma voltagem de 10 KV. As fotomicrografias foram realizadas com uma câmara acoplada ao microscópio. As amostras foram

observadas sistematicamente a 750 e 1500X de magnificação. Estas análises foram conduzidas no Laboratório de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.3 Análise de difração raios-X

A difração de raios-X (DRX) da manga em pó foi realizada em aparelho Rigatzu DMAX-2A, utilizando-se o tubo de Co ($K\alpha_{1+2}$) com monocromador de grafite curvo no feixe difratado. As condições de operação foram em 40 KV de potência e 30 mA de corrente, usando-se amostras não orientadas nas quais se fez uma varredura de 4 a 50° 2 θ , com incremento passo a passo de 0,02° 2 θ por 0,5 segundo.

3.6 Análise de solubilidade

A solubilidade foi determinada conforme o método Eastman & Moore (1984), com algumas modificações. Em 100 mL de H₂O destilada adicionou-se 1g do pó, misturando-se a alta velocidade em um mixer, por um período de 5 minutos. A solução foi colocada em cubetas e centrifugada a 30,000 x g durante 5 minutos. Uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi colocada em placas de petri previamente pesadas e logo após foram secas em estufa a 105°C, por 5 horas. Por diferença de peso foi calculada a solubilidade (%).

3.7 Análise de pegajosidade (stickness)

A pegajosidade foi determinada mediante o uso de um texturômetro (TA.XT2 da Stable Micro System, Surrey-England), instrumento que com ajuda de um software, fornece diretamente a força adesiva. Neste caso, foi utilizada uma sonda do tipo SMC/chen-hosney dough stickness de 125 mm de diâmetro, conforme ilustrado na Figura 6. Para essas medições as amostras foram misturadas com glicerol, na proporção de 2 g de pó para 5 ml de glicerol

formando uma massa homogênea. As massas foram colocadas no aparelho, cujas leituras foram realizadas em triplicata.

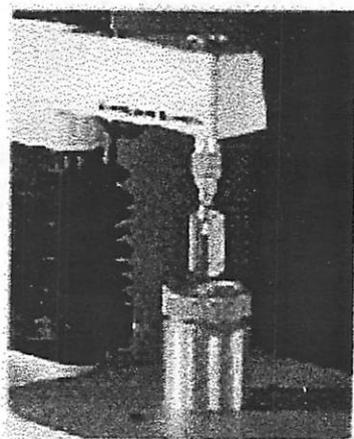


FIGURA 6 Sonda utilizada para medir *stickiness* no suco de manga em pó.

3.8 Análise de higroscopicidade

Para esta análise foram pesados de 1 a 2 gramas de suco de manga em pó e colocados em placas de petri dentro de um dessecador contendo soluções saturadas de sal (KCL) com atividade d' água conhecida (0,85). O dessecador foi colocado em ambiente de temperatura controlada (20°C). As amostras foram pesadas em intervalos de 24 horas, por um período de 12 dias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência dos parâmetros de secagem e de carboidratos na obtenção do pó.

Os sólidos solúveis totais da manga foram fixados em 12°Brix, sendo que para fixá-lo este, foram feitos diversos testes. Quando se utilizou um teor mais alto de açúcares (13°, 15°, 18° Brix), foi obtido um produto final altamente termoplástico, excessivamente pegajoso, dificultando a coleta do material do equipamento. Os produtos finais destes ensaios foram dispensados por não apresentarem condições satisfatórias para as análises.

Quanto à temperatura do ar de secagem, foram testadas diferentes temperaturas (120°, 150°, 160°, 170°, 180°C). Os produtos obtidos nas faixas de temperaturas utilizadas foram satisfatórios, sendo que, quando analisados ao microscópio óptico, indicaram que a temperatura não exercia influência sobre a microestrutura dos pós. Com base nos ensaios preliminares resolveu-se usar a temperatura de ar secagem de 160°C. Sendo fixada esta temperatura os outros parâmetros de secagem também foram fixados.

Quanto aos carreadores a serem utilizados, também foram realizados vários ensaios. A adição de: goma arábica, malto-dextrina, amido waxy, maizena, isolado protéico de soro, carboxil metil celulosa (CMC), concentrado protéico de soro (CPC), assim como as combinações destas substâncias também foram testadas. Os produtos obtidos por alguns carreadores foram altamente higroscópicos dando origem a condições de *stickiness e caking*. Os produtos destes tratamentos foram dispensados e optou-se por utilizar os carreadores (goma arábica, maltodextrina, amido waxy e maizena) que apresentaram resultados mais favoráveis para análise. Como substância indutora de cristalização de açúcares foi utilizada celulose microcristalina nas concentrações 0%, 3%, 6% e 9%. O produto obtido apresentou mais estabilidade quanto às

suas propriedades funcionais conforme mostram as análises físico-químicas e de microestrutura.

4.2 Análise das partículas de pó por microscopia óptica

A caracterização da superfície de uma partícula é de fundamental importância já que estas características irão influenciar diretamente as propriedades funcionais de tais materiais.

As Figuras 7 a 10 mostram as fotomicrografias obtidas por microscopia óptica das partículas de pó de suco de manga obtido por spray drying, para os tratamentos utilizados (malto-dextrina, goma arábica, amido waxy e maizena) e para os níveis de adição de celulose 0%, 3%, 6% e 9%. Pôde-se verificar, com auxílio das fotomicrografias, que todos os tratamentos sem adição de celulose apresentaram superfícies totalmente amorfas. Tais amorfismos são bem expressivos nas fotomicrografias 7A, 8A, 9A e 10A, nas quais nota-se ausência de estruturas cristalinas. Entretanto, para os sistemas formados com adição de celulose em concentrações de 3%, 6% e 9% (fotomicrografias 7B, 7C, 7D, 8B, 8C, 8D, 9B, 9C, 9D, 10B, 10C e 10D), observou-se nitidamente formação de cristais. Tal comportamento foi verificado para todos os sistemas com adição de celulose.

Este fato evidencia que a adição de celulose teve algum tipo de influência na microestrutura do produto, provocando formação de superfícies cristalinas. Entretanto, pode-se afirmar que, pelas características dos cristais observados nas fotomicrografias trata-se de formas de cristais atípicas a cristais de açúcar, já que estes, quando observados por microscopia óptica, apresentam formas pentagonais e hexagonais bem definidas com característica próprias conforme os observados por Howell e Hartel (2001), De Almeida (1995) e Penfield & Campell (1990). No entanto, estudos também comprovam que, durante o processo de cristalização, as dimensões relativas das faces do mesmo

são afetadas pelas condições em que ocorre a formação e o crescimento do cristal e freqüentemente pequenas quantidades de substâncias estranhas mudam completamente o hábito do cristal de uma dada substância (McCabe et al., 1993). De acordo com Sgualdino et al. (1996), a morfologia do cristal pode ser controlada pela estrutura do cristal e os parâmetros de crescimento do mesmo.

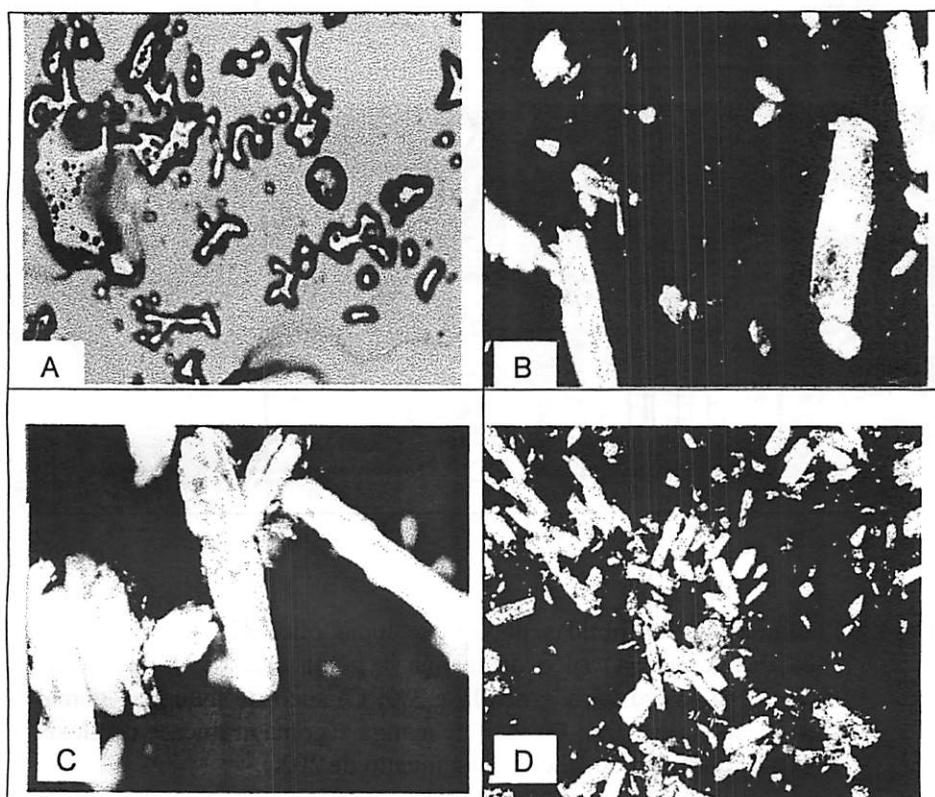


FIGURA 7 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + malto-dextrina; B) suco de manga + malto-dextrina + celulose 3%; C) suco de manga + malto-dextrina + celulose 6%; D) suco de manga + malto-dextrina + celulose 9% (AD: aumento de 10x e BC: aumento de 40x).

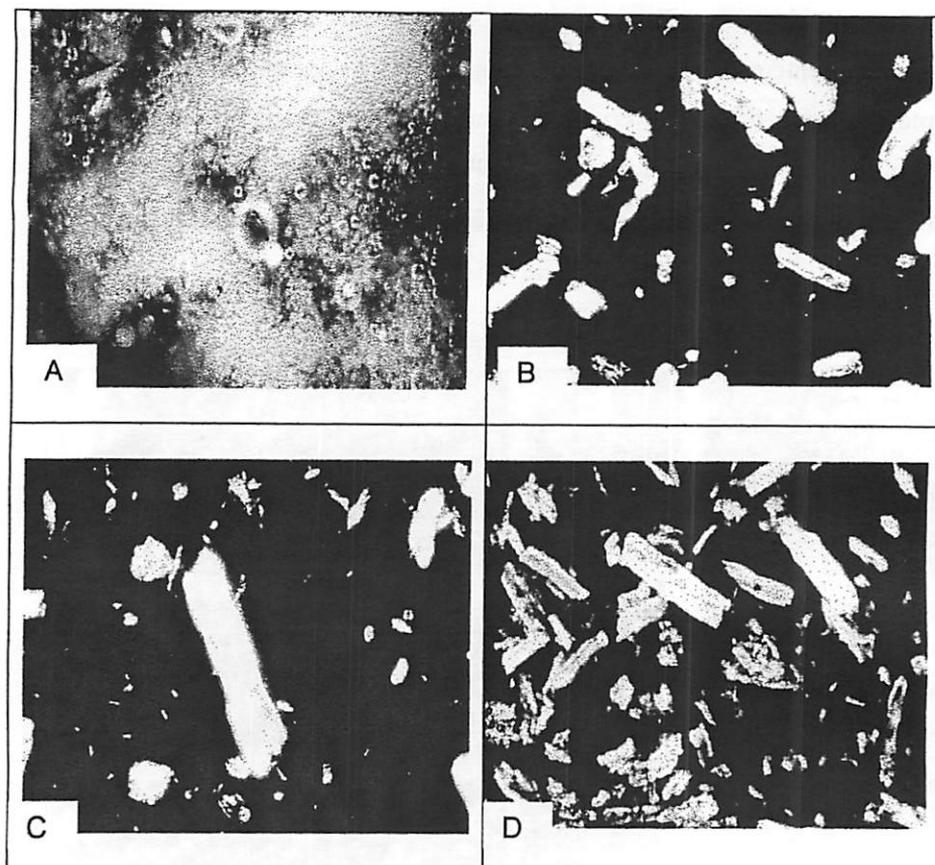


FIGURA 8 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica das partículas de suco de manga: A) suco de manga + goma arábica; B) suco de manga + goma arábica + celulose 3%; C) suco de manga + goma arábica + celulose 6%; D) suco de manga + goma arábica + celulose 9% (AB: aumento de 10x e CD: aumento de 20X).

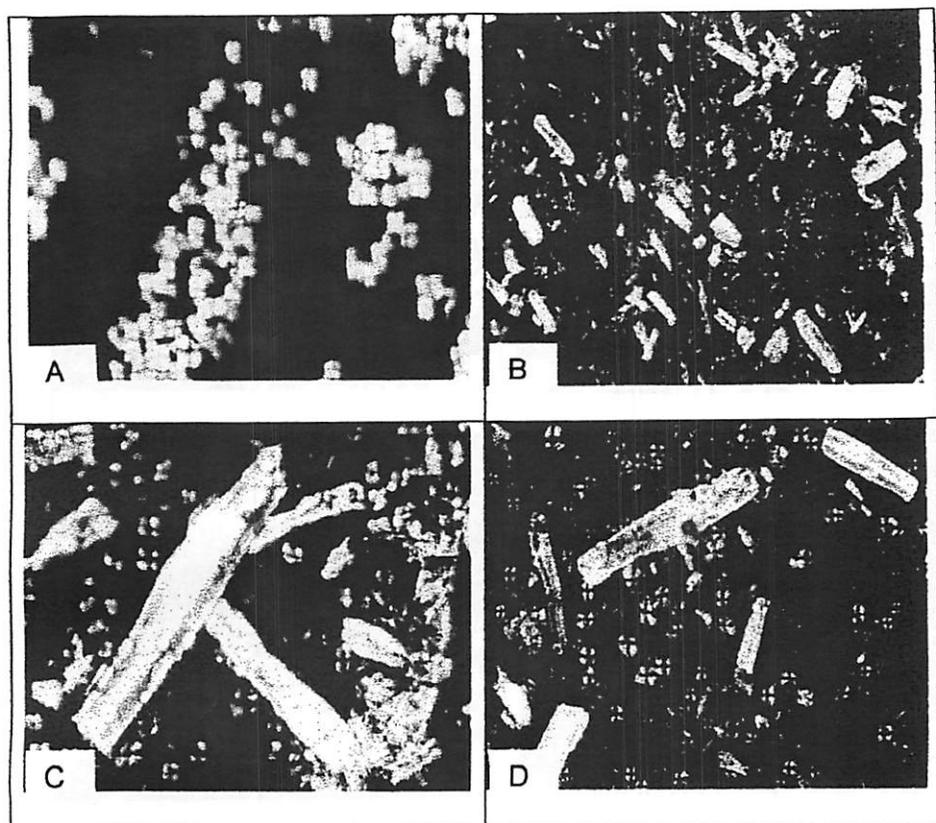


FIGURA 9 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + amido waxy; B) suco de manga + amido waxy + celulose 3%; C) suco de manga + amido waxy + celulose 6%; D) suco de manga + amido waxy + celulose 9% (AB: aumento de 10x; CD: aumento de 40X).

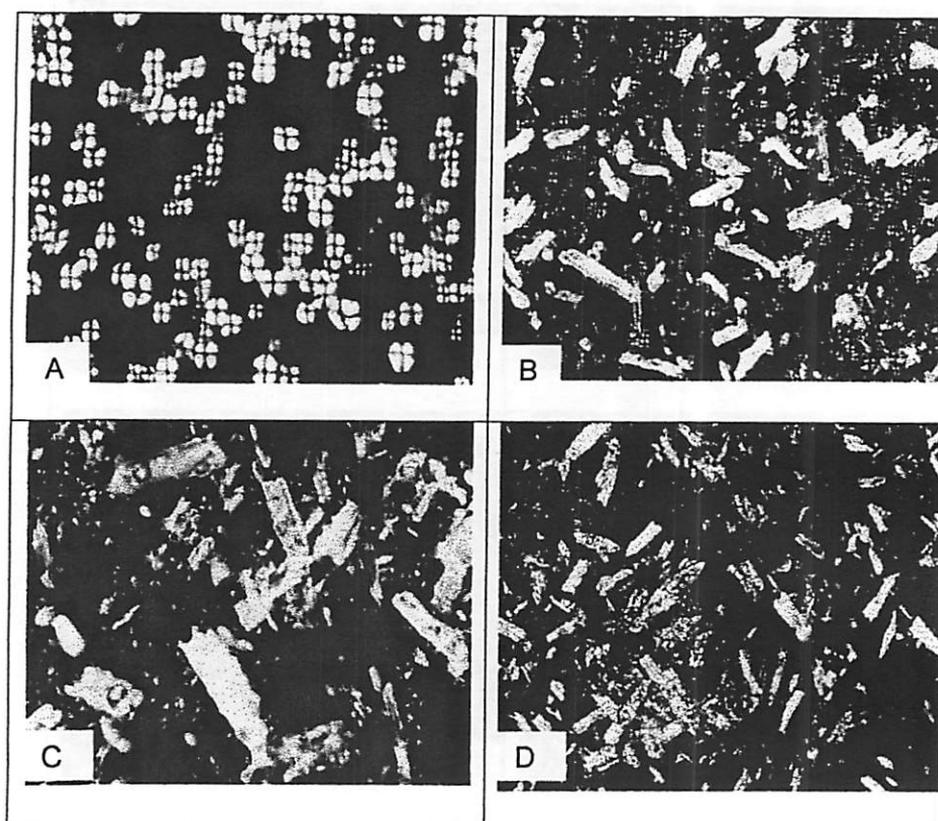


FIGURA 10 Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + maizena; B) suco de manga + maizena + celulose 3%; C) suco de manga + maizena + celulose 6%; D) suco de manga + maizena + celulose 9% (ABD: aumento 10X ; C: aumento de 20x).

4.3 Análise das partículas de pó por microscopia eletrônica

A análise da superfície das partículas dos pós de suco de manga obtidos por *spray drying* foi realizada em caráter tridimensional, por meio de microscopia eletrônica. As Figuras 11 a 14 apresentam as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica das partículas de pós de suco de manga.

Verifica-se com auxílio da Figura 11, que o tratamento utilizando como carreador malto-dextrina e adição de celulose aos níveis de 0%, 3%, 6% e 9%, apresentou diversas formas de partículas. Nos sistemas com 0% e 3% de celulose verificou-se que as partículas apresentaram-se maiores, amorfas, aglomeradas e com uma forte atração entre elas (Figuras 11A e 11B), ao passo que conforme aumentou-se a concentração de celulose existiu uma tendência das partículas se tornarem esféricas, mais dispersas. Também verifica-se, nessa Figura, alto grau de integridade das partículas apresentando poucas rachaduras e poros na superfície externas e uma forte aderência de partículas menores à superfície das partículas de maior magnitude (Figuras 11C e 11D). O fato evidenciou a ausência de superfícies cristalina e a presença de superfícies amorfas.

Em relação à microestrutura do pó obtido por *spray-drier* do tratamento utilizando como carreador goma arábica e adição de celulose (Figura 12), observou-se que as partículas obtidas apresentaram como característica geral um maior grau de uniformidade no que se refere à forma e melhor distribuição de partículas (superfícies lisas e intactas), embora apresentem vários tamanhos e raramente sejam observadas partículas deformadas. Um certo percentual de partículas com maior magnitude apresenta aderência de partículas menores na sua superfície. Isto pode ser melhor evidenciado na Figura 12D. Outra característica que pode ser notada nesses sistemas é o fato de apresentarem melhor distribuição de partículas não havendo uma forte ligação entre elas.

Entretanto, pode-se afirmar que as partículas de suco de manga em pó nestes sistemas apresentaram superfícies amorfas.

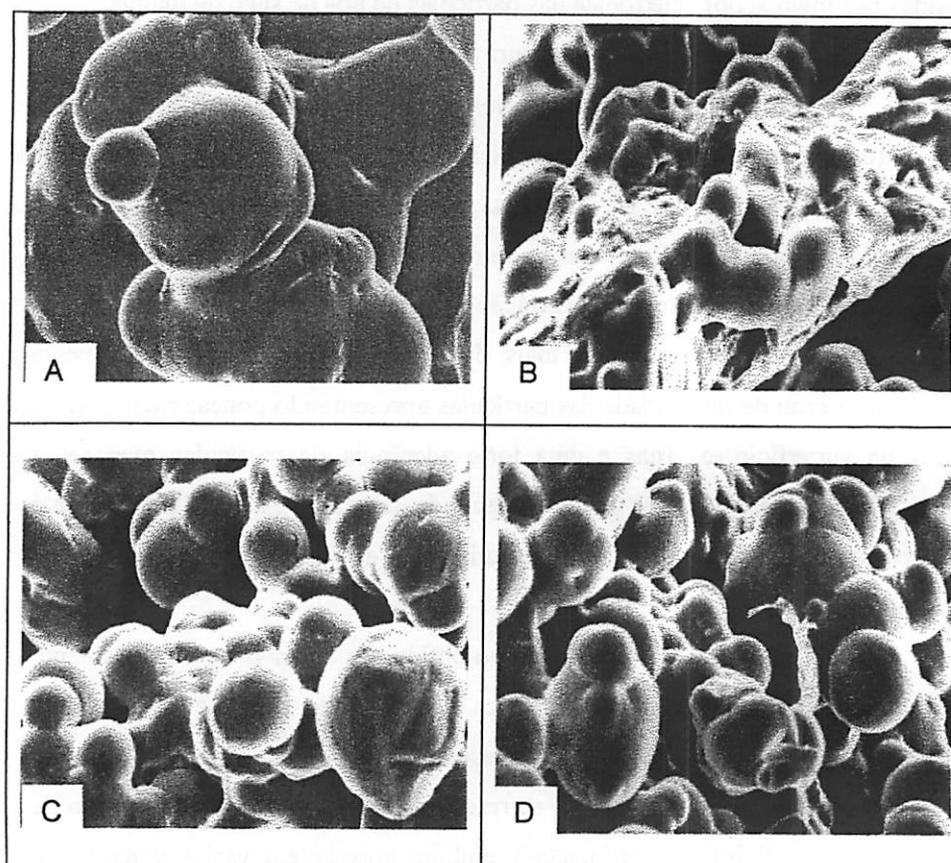


FIGURA 11 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + malto-dextrina; B) suco de manga + malto-dextrina + celulose 3%; C) suco de manga + malto-dextrina + celulose 6%; D) suco de manga + malto-dextrina + celulose 9% (aumento de x1500-10kV).

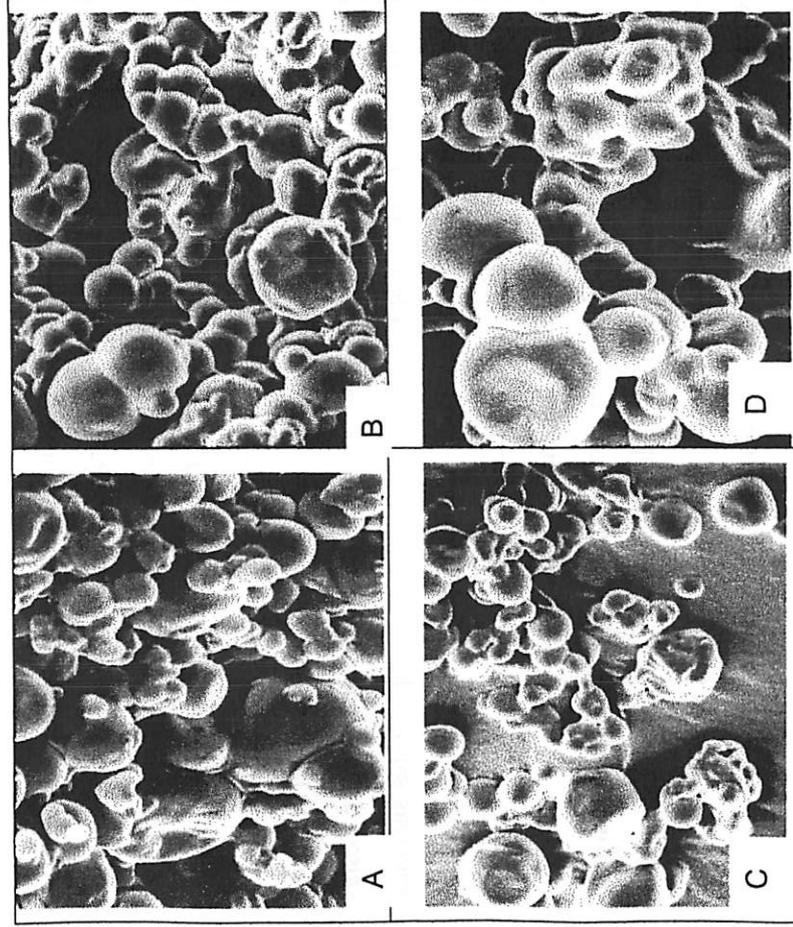


FIGURA 12 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + goma arábica; B) suco de manga + goma arábica + celulose 3%; C) suco de manga + goma arábica + celulose 6%; D) suco de manga + goma arábica + celulose 9% (aumento de x1500-10kV).

Os aspectos microestruturais obtidos sob efeito dos carreadores amido waxy e maizena são mostrados nas Figuras 13 e 14. Em todos os sistemas com e sem adição de celulose verificou-se a incidência de partículas hexagonais em meio a algumas partículas esféricas.

Em relação ao tamanho de partículas, elas apresentaram um alto grau de uniformidade, porém, sem uma forte aderência entre partículas, verificando um conjunto de partículas dispersas. Isto pode ser bem visualizado nas fotomicrografias 13C, 13D, 14C e 14D. O comportamento da microestrutura, quando utilizados como carreadores amido waxy e maisena são bem similares. Porém, no sistema formado por maisena e sem adição de celulose, verificam-se superfícies amorfas de partículas e uma forte interação entre estas (fotomicrografia 14A). De acordo com a análise de microscopia, estes sistemas apresentaram superfícies cristalinas. Pode-se afirmar que, durante a secagem por *spray drying* houve indução de cristalização e que a adição de celulose foi fundamental para a ocorrência deste fenômeno.

Durante o processo de secagem por *spray-drying* de materiais com alto teor de açúcar, o produto obtido pode apresentar superfícies amorfas e parcialmente cristalinas ou totalmente cristalinas, sendo que as características do material dependem das condições de secagem e das características do produto (Bhandari et al., 1997).

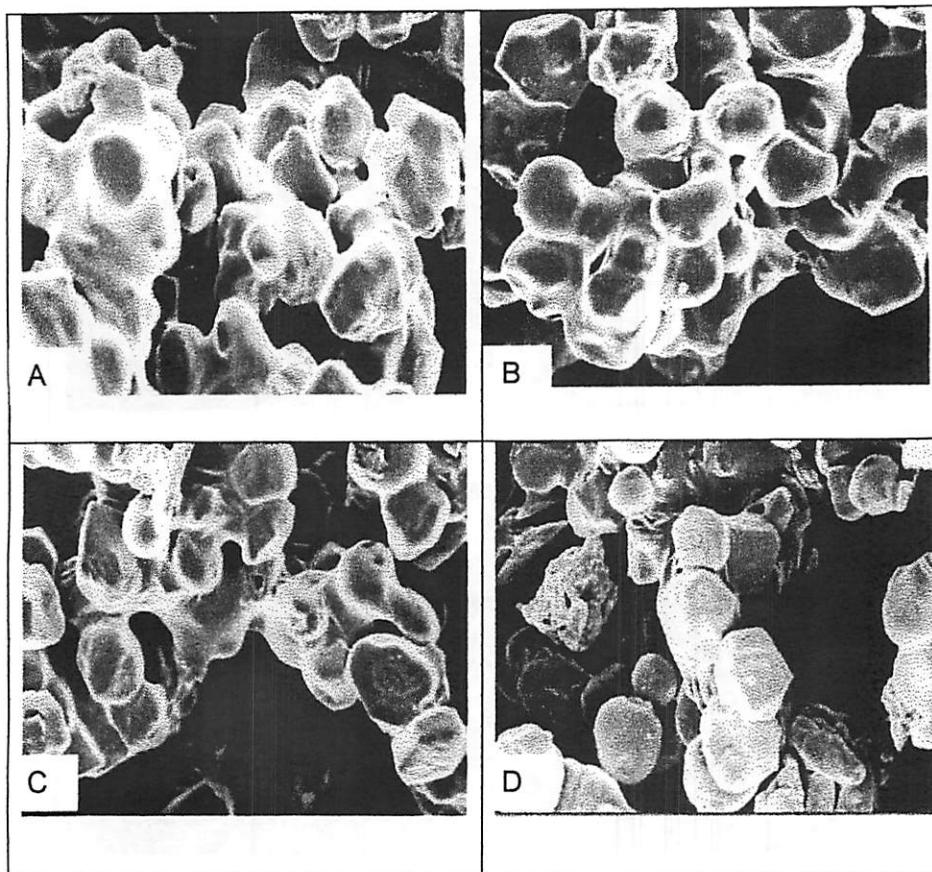


FIGURA 13 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + amido waxy; B) suco de manga + amido waxy + celulose 3%; C) suco de manga + amido waxy + celulose 6%; D) suco de manga + amido waxy + celulose 9% (aumento de x1500-10kV).

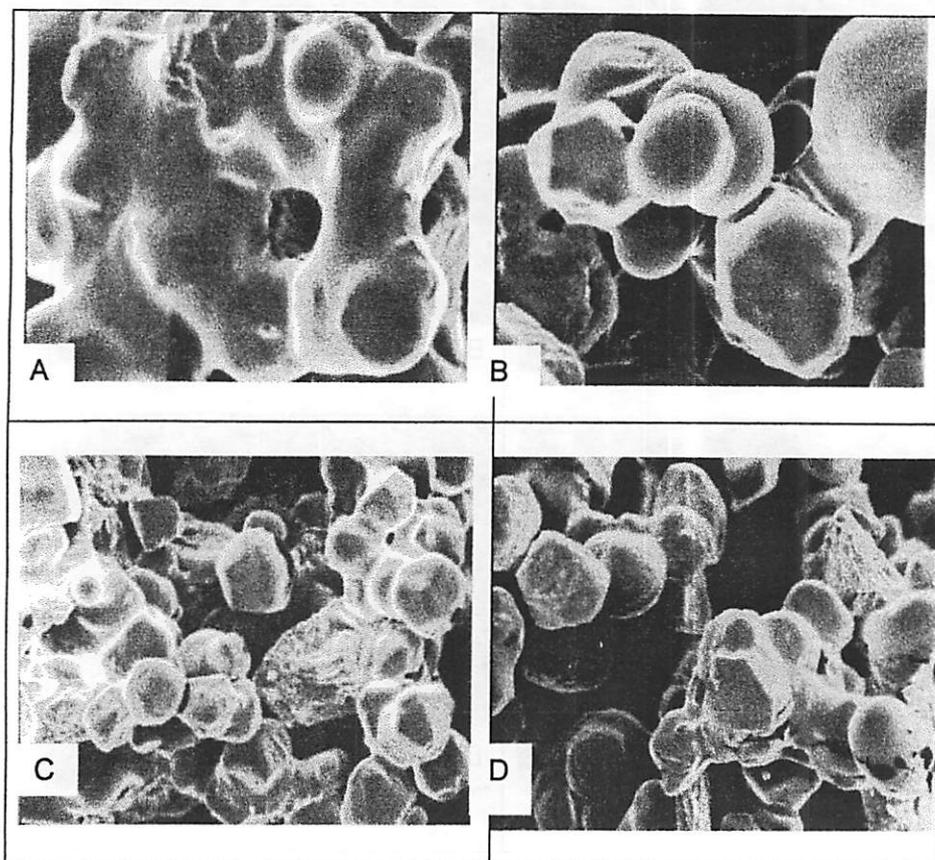


FIGURA 14 Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica das partículas de pós de suco de manga: A) suco de manga + maizena; B) suco de manga + maizena + celulose 3%; C) suco de manga + maizena + celulose 6%; D) suco de manga + maizena + celulose 9% (aumento de x1500-10kV).

4.4 Análise de difração raios-x

A cristalinidade é de grande importância para a estabilidade de sucos em pó e pode ser determinada mediante a análise de difração de raio-x. A presença de picos difusos e largos na difração de raio-x para materiais amorfos deve-se ao fato de que no estado amorfo as moléculas estão arranjadas desordenadamente produzindo bandas dispersas. Ao passo que materiais cristalinos por serem um estado altamente ordenado produzem picos afiados e definidos.

A Figura 15 mostra o perfil da análise de difração de raio-x dos padrões sacarose, celulose, glicose e frutose cristalina, utilizados para a comparação de estrutura cristalina. Observa-se, nesta Figura, que os materiais cristalinos mostraram um perfil de difração de picos bem definidos em ângulos específicos (2θ), correspondendo, para cada ângulo, picos de alta intensidade.

Nas Figuras 16 a 18 são apresentados os perfis de difração de raio-x das partículas de pó de suco de manga obtido por spray drying.

Os perfis de difração de raio-x das partículas utilizando como tratamento a malto-dextrina e adição de celulose em níveis de 0%, 3%, 6% e 9%, são mostrados na Figura 16. Verifica-se, nestas Figuras, que o sistema sem adição de celulose apresentou superfícies totalmente amorfas, como pode ser constatado pela presença de picos largos, não definidos e com abundantes ruídos (Figura 16A), ao passo que os sistemas com adição de celulose apresentaram materiais parcialmente cristalinos com pico definido em $26,4$ (2θ) e com intensidade de picos na ordem de 300 a 600 (Figuras 16B, 16C, 16D). O material parcialmente cristalino observado no difractograma foi atribuído à presença de celulose cristalina uma vez que o ângulo de difração deste foi similar ao ângulo de difração do padrão celulose (Figura 15 B).

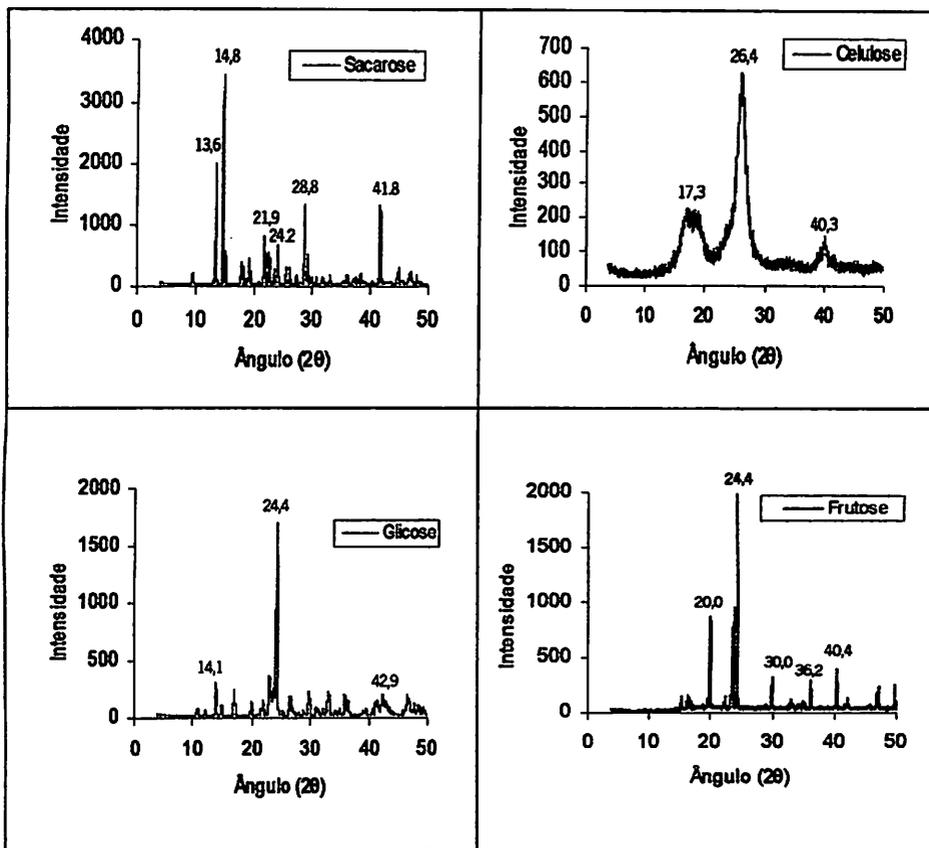


FIGURA 15 Perfil de difração de raios-x dos materiais utilizados como padrões mostrando superfícies cristalinas.

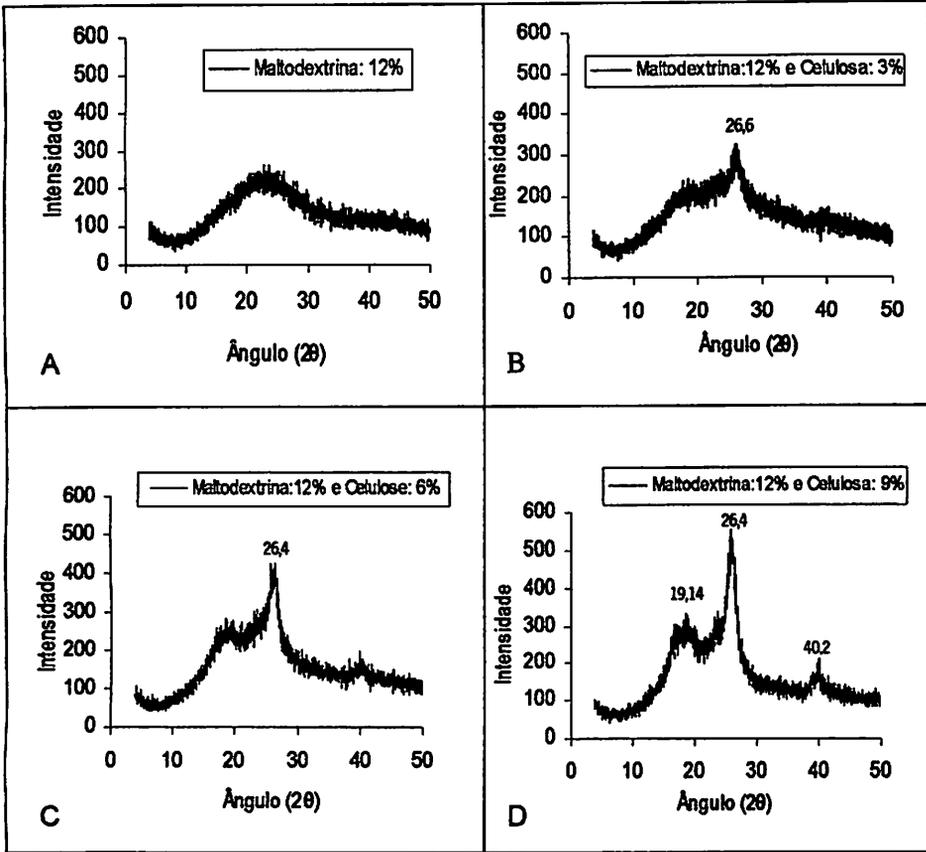


FIGURA 16 Análises de difração de raio-x, de partículas de pós de suco de manga. Sistemas formados por: A) suco de manga + malto-dextrina e BCD) suco de manga + maltodextrina + celulose.

Na Figura 17 observa-se o perfil de difração de raio-x, das partículas de pó para o tratamento utilizando como carreador goma arábica e adição de celulose. De acordo com o difractograma, todos os sistemas apresentaram materiais amorfos e parcialmente cristalinos, ou seja, há presença de picos com bastantes ruídos (Figura 17A) e picos semidefinidos (Figuras 17B, 17C e 17D),



o que significa que a adição de celulose teve influência na formação de estruturas parcialmente cristalinas. Isto pode ser atribuído ao fato de que, durante a secagem, a solução não atingiu a temperatura necessária para que ocorresse cristalização total do material. De acordo com Renicius & Risch (1995), a goma arábica apresenta alta temperatura de transição vítrea; assim, a mudança de estado amorfo para o estado cristalino ocorre acima da temperatura de transição vítrea.

Em relação às Figuras 18 e 19 verifica-se que estas apresentam picos definidos mesmo sem a adição de celulose, tanto para o tratamento utilizando como carreador amido waxy como para o tratamento utilizando maizena. Esta característica de material cristalino pode ser devido ao fato de que os amidos, em sua composição, são formados por amilose e amilopectina, sendo esta considerada como uma estrutura cristalina e que no caso da maizena a amilopectina representa 60% e no amido waxy, 90%. O comportamento do perfil de difração de raio-x deste trabalho foram similares aos observados por Elamin et al. (1995) estudando difração de raio-x para a lactose e sacarose amorfa obtida por *spray-drying*, e por Chidavaenzi et al. (2001), que estudaram o efeito de polietileno glycol 4000 sobre a cristalização de lactose durante o processo de *spray drying*.

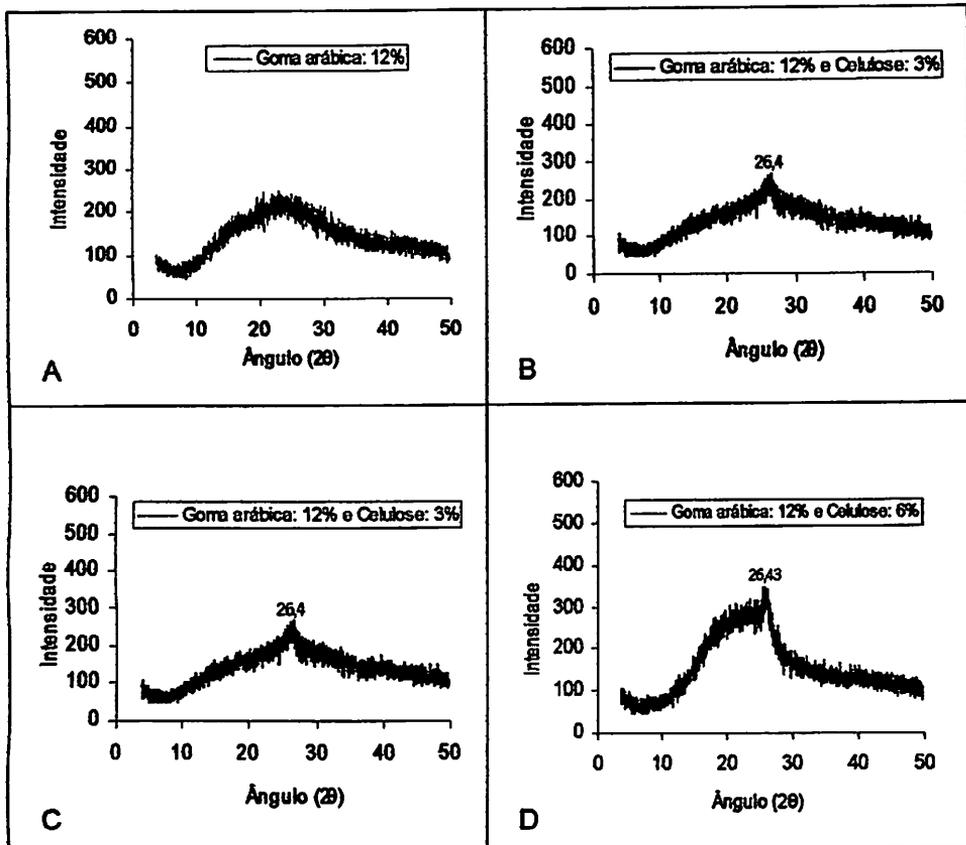


FIGURA 17 Análises de difração de raio-x de partículas de pós de suco de manga. Sistemas formados por: A) suco de manga + goma arábica e BCD) suco de manga + goma arábica + celulose.

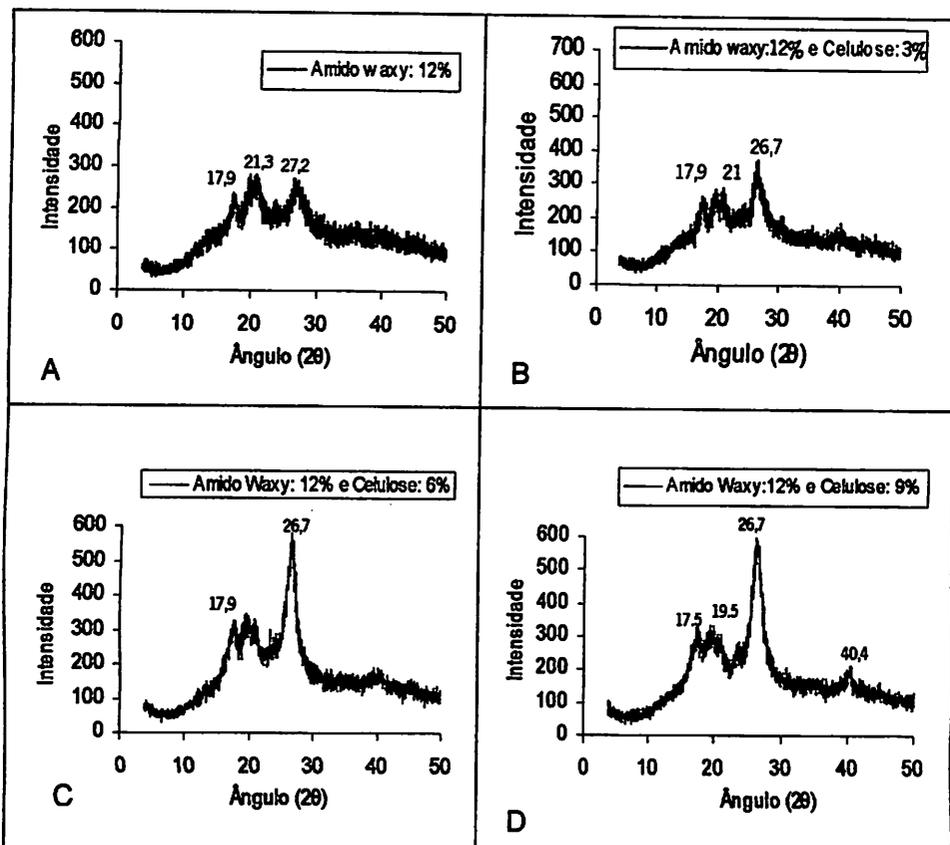


FIGURA 18 Análises de difração de raio-x de partículas de pós de suco de manga. Sistemas formados por: A) suco de manga + amido waxy e BCD) suco de manga + amido waxy + celulose.

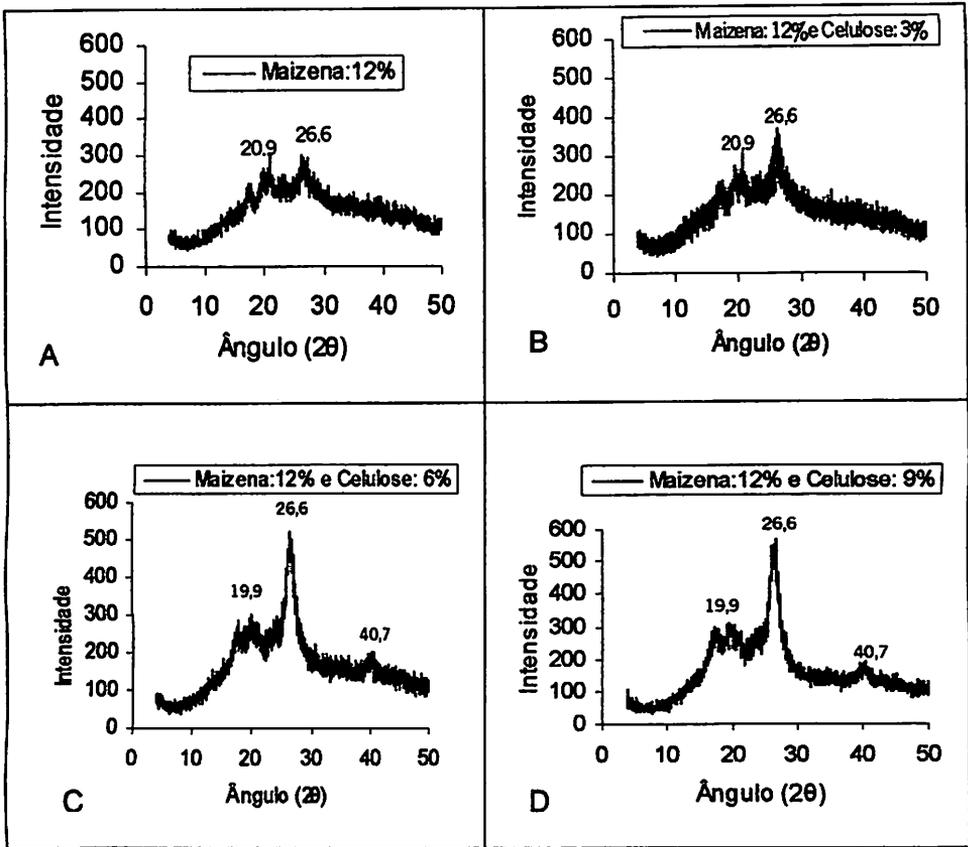


FIGURA 19 Análises de difração de raio-x de partículas de pós de suco de manga. Sistemas formados por: A) suco de manga + maizena e BCD) suco de manga + maizena + celulose.

4.5 Análise do *stickiness*

O processo por *spray drying* é um processo dinâmico e mudanças físicas podem ocorrer durante a secagem. O *stickiness* é considerado como um dos principais problemas que dificultam a secagem por *spray drying* de suco de frutas.

A Figura 20 mostra o *stickiness* em função da concentração de celulose para o suco de manga em pó nos tratamentos utilizados. Observou-se que, para a malto-dextrina o *stickiness* diminui com a concentração de celulose até atingir valores de 0,15 kg-f quando adicionam-se 9% de celulose. Os valores maiores do *stickiness* podem estar relacionados com características da microestrutura do pó, conforme ilustrado nas Figuras 11A, 11B que mostraram superfícies de partículas amorfas e fortemente ligadas umas às outras. A diminuição da força coesiva está relacionada com as características da partícula, conforme mostram as Figuras 11C e 11D, que ilustram partículas mais homogêneas, esféricas e com menor interação entre si. Estas características estruturais influenciam no *stickiness*, promovendo valores menores.

Em relação à goma arábica (carreador), o valor do *stickiness* utilizando 9% de celulose foi de 0,22 kg-f. Comportamento similar ao tratamento com malto-dextrina. Porém, apesar de ter o mesmo comportamento, o valor final da força coesiva foi menor que os reportados para a malto-dextrina. Observa-se, nessa mesma Figura, que para o tratamento com amido waxy e para o tratamento com maizena, quando adicionados 9% de celulose, o valor de *stickiness* foi de 0,11 kg-f. As similaridades de valores entre os dois carreadores podem ser devido ao fato de os sistemas terem apresentado as mesmas condições de secagem e composição química semelhante, diferenciando-se somente pelos teores de amilopectina.

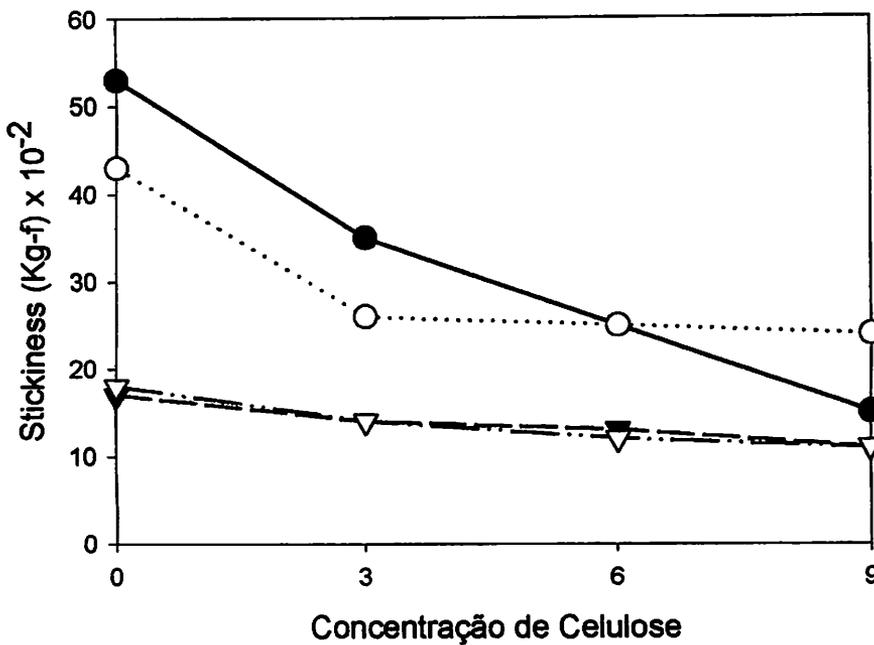


FIGURA 20 Comportamento do *stickiness* de suco de manga em pó em função da concentração de celulose, para os tratamentos utilizados (●, malto-dextrina. ○, goma arábica. ▼, amido waxy. ▽, maisena)

Na Figura 20 observa-se que o valor do *stickiness* diminui em função da concentração de celulose para os quatro carreadores utilizados, sendo mais pronunciado para os tratamentos utilizando amidos. Esse comportamento ocorre porque as partículas apresentam maior dispersão, diminuindo a força de união entre elas. De acordo com Adhikari et al. (2004), quando há uma diminuição da

força atrativa interparticular, os sistemas apresentam menores valores de *stickiness*. Este comportamento no pó pode ser explicado sob o ponto de vista da microestrutura, conforme pode ser verificado pelas Figuras 13 e 14, que ilustram superfícies de partículas aparentemente cristalinas, definidas em sua forma e tamanho, além de apresentar características bem dispersas, não apresentando uma forte ligação entre elas, o que significa que existe menor força atrativa entre elas. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que a adição de celulose nos tratamentos provocou mudanças na microestrutura do pó desidratado, influenciando sobre sua característica funcional de pegajosidade. Materiais com superfícies cristalinas apresentaram maior ordem em suas moléculas e menor afinidade pela absorção de água dificultando a formação de pontes líquidas e o surgimento do fenômeno de *stickiness*.

4.6 Análise de solubilidade

A desidratação de sucos de frutas por *spray drying* requer um conhecimento de suas propriedades e dos fatores que afetam o processo. Problemas de solubilidade são provocados quando os alimentos são submetidos a altas temperaturas e, particularmente, em produtos com alta concentração de sólidos.

A Figura 21 mostra a solubilidade do suco de manga em pó em função da concentração de celulose. Verifica-se, em todos os tratamentos, que a solubilidade da manga em pó diminui em função da concentração de celulose. Observa-se, nesta Figura, que a solubilidade para o tratamento com malto-dextrina apresenta um alto grau de solubilidade, alcançando valores acima de 90% sem adição de celulose, ao passo que, quando adicionam-se 9% de celulose, a solubilidade diminui até alcançar valores em torno de 72%.

A malto-dextrina, como carreador na desidratação de suco por *spray drying*, é bastante empregada devido às suas propriedades físicas, dentre as quais

pode-se considerar sua alta solubilidade em água. Porém, devido ao fato de haver sido adicionada celulose ao sistema, houve mudança na microestrutura, influenciando sua propriedade funcional de solubilidade. A solubilidade em pó instantâneo está diretamente relacionada à sua microestrutura. A forma e o tamanho de partículas de manga em pó mudam em função da concentração de celulose, pois quanto maior é o grau de amorfismo da superfície de partícula (Figura 11A), maior é a solubilidade do pó na água. Já uma maior ordenação de partículas como ilustram as Figuras 11C, 11D, 16C e 16D, resulta em uma menor solubilidade.

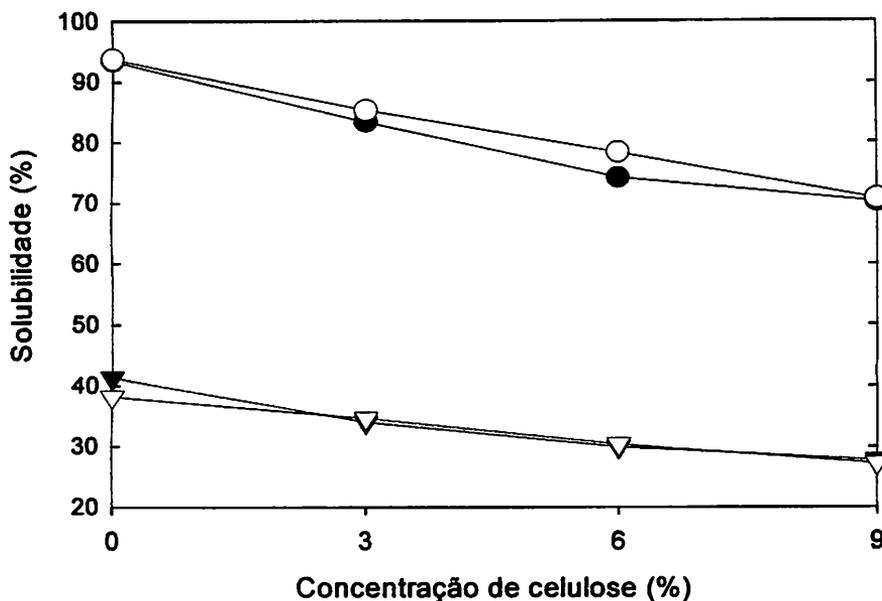


FIGURA 21 Solubilidade do suco de manga em pó, em função da concentração de celulose. (●, malto-dextrina. O, goma arábica. ▼, amido waxy. ▽, maizena).

Em relação ao tratamento com goma arábica, verificou-se que a solubilidade diminuiu até alcançar o valor de 71% quando adicionados 9% de celulose. Vários pesquisadores recomendam o uso de goma arábica como carreador em processo de sucos de frutas por *spray drying*, principalmente por suas propriedades de emulsificação, sua baixa viscosidade e por sua alta solubilidade em água. Neste tratamento as partículas de suco de manga em pó apresentaram forma e tamanhos uniformes. Porém, a análise de microscopia eletrônica (Figura 12) e a análise de difração de raio-x (Figura 17) mostraram a presença de materiais amorfos. Os dados de solubilidade encontrados para o tratamento com goma arábica e adição de diferentes níveis de celulose podem ser considerados altos. A solubilidade de um produto está relacionada com sua microestrutura. De acordo com Gombas et al. (2003), formas cristalinas e amorfas de materiais apresentam diferenças nas propriedades químicas, estabilidade química, solubilidade e higroscopicidade. Pode-se afirmar, então, que a adição de celulose provocou efeito na microestrutura e a solubilidade foi afetada.

Em relação ao tratamento com amido waxy e ao tratamento com milho verificou-se que a solubilidade atingiu valores em torno de 31% para um nível de adição 9% de celulose.

De acordo com a Figura 21, a solubilidade do suco de manga em pó diminuiu em função da concentração de celulose sendo mais pronunciada para os tratamentos com amidos. Este fato pode ser devido a dois fatores: em primeiro lugar os amidos apresentam baixa solubilidade em água fria (em torno de 35% a 40%) e outro fator pode ser devido à presença de superfícies cristalinas no material, conferido-lhes uma maior organização das partículas, conforme ilustrados nas Figuras 13 e 14.

4.7 Análise de higroscopicidade

A absorção d' água em pós ricos em carboidratos podem conduzir a mudanças nas propriedades de fluxo tendo como resultados problemas de *stickiness e caking*. Nas Figuras 28 a 31 mostrou-se o grau de absorção d' água dos pós de suco de manga em função ao tempo de armazenagem, para os quatro tratamentos, quando adicionados níveis de 0%, 3%, 6% e 9% de celulose.

Observou-se na Figura 28, que o tratamento com malto-dextrina ao cabo de 12 dias de exposição a umidade relativa de 85%, teve um ganho de água de 34, 31, 27,5 e 26g para os níveis de adição de celulose de 0%, 3%, 6% e 9%, respectivamente.

Nota-se, por esta mesma Figura, que todas as amostras tiveram um ganho de água em função ao tempo de armazenagem, porém, o sistema ao qual não foi adicionada celulose apresentou um maior ganho de água em relação aos demais. Os dados encontrados neste trabalho estão de acordo com os encontrados por De Almeida (1995), que verificou que pós contendo materiais cristalinos absorvem menor quantidade de água quando expostos a diferentes umidades relativas.

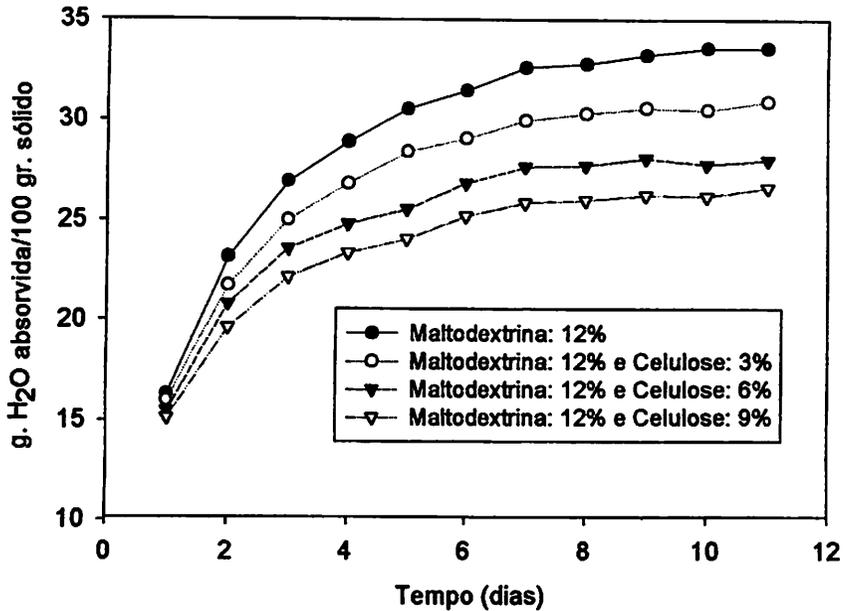


FIGURA 28 Grau de absorção d' água do pós de suco de manga + maltodextrina exposto à umidade relativa de 85% e temperatura de 20°C.

A Figura 29 mostra a absorção d' água para o tratamento com goma arábica, exposto à umidade relativa de 85%. Verificou-se que o pó de suco de manga teve valores de absorção d' água de 40; 37,5; 34,5 e 31g para os níveis de adição de celulose de 0%, 3%, 6% e 9%, respectivamente. O comportamento deste tratamento foi mais higroscópico em relação ao tratamento com a maltodextrina. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de esses sistemas terem apresentados alto grau de amorfismo, conforme pode ser verificado pela análise de difração raio-x (Figura 17), onde registra-se pico não definido, com bandas

largas e ruidos. Saltmarch & Labuza (1980), estudando a influência da umidade relativa em lactose amorfa em pó obtido por *spray drying* e lactose parcialmente cristalina, verificaram que pós amorfos são altamente higroscópicos devido ao fato de os açúcares amorfos ganharem mais facilmente umidade da atmosfera ambiente.

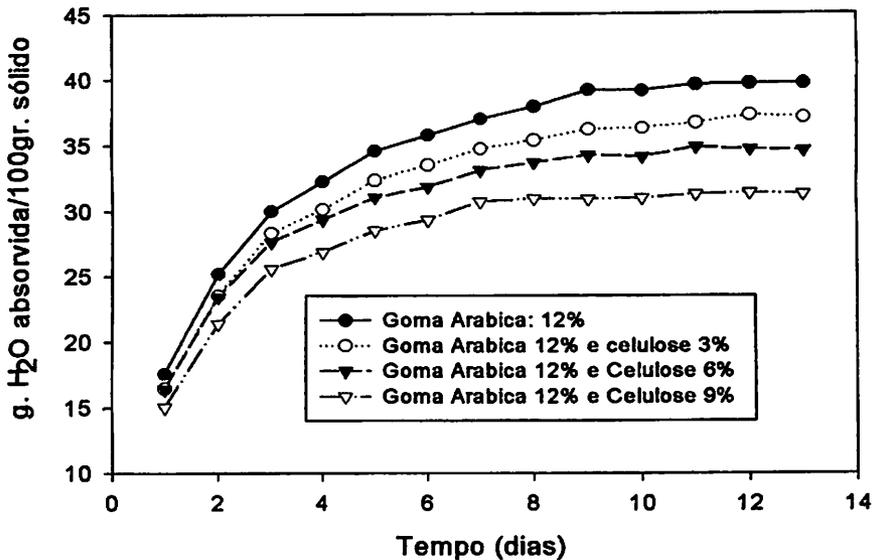


FIGURA 29 Grau de absorção d' água de pós suco de manga + goma arábica, exposto à umidade relativa de 85% e temperatura de 20°C.

A Figura 30 mostra a absorção d' água em função do tempo para o tratamento com amido waxy. Verificou-se que os sucos de manga em pó, ao cabo de 11 dias de exposição à umidade relativa de 85%, um ganho de água de

27,5; 25,8; 22,4 e 20,5 g para os níveis de adição de celulose de 0%, 3%, 6% e 9%, respectivamente. Valores similares foram encontrados para o tratamento com maizena (Figura 31). Notou-se que estes tratamentos apresentaram menor ganho quando comparados aos tratamentos com malto-dextrina e goma arábica. Observou-se ainda que quando utilizado 0% de celulose e amidos, os valores foram menores aos reportados para os tratamentos com malto-dextrina e goma arábica com adição de celulose. Isto significa que além da celulose ter um efeito na higroscopicidade cada carreador também influencia na absorção d' água , independentemente da celulose.

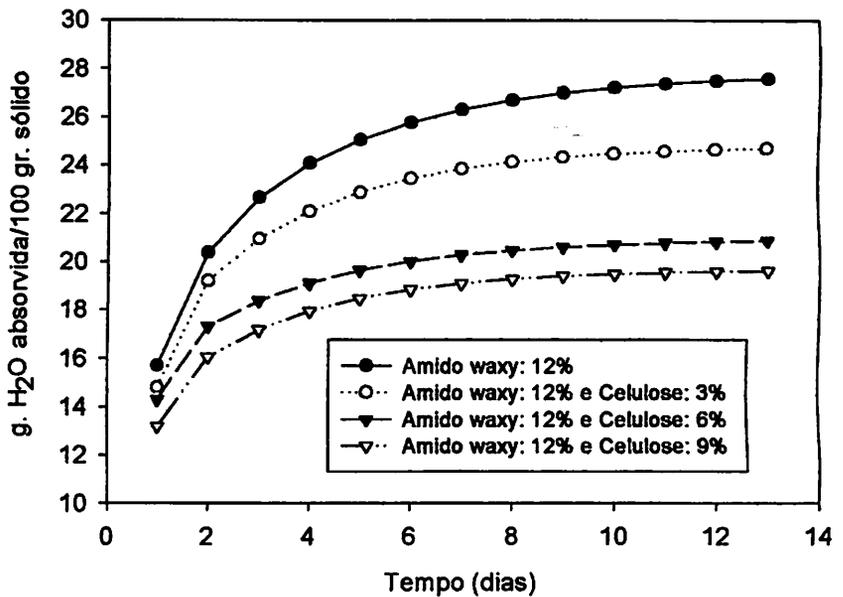


FIGURA 30 Grau de absorção d' água do suco de manga + amido waxy exposto à umidade relativa de 85% e temperatura de 20°C.

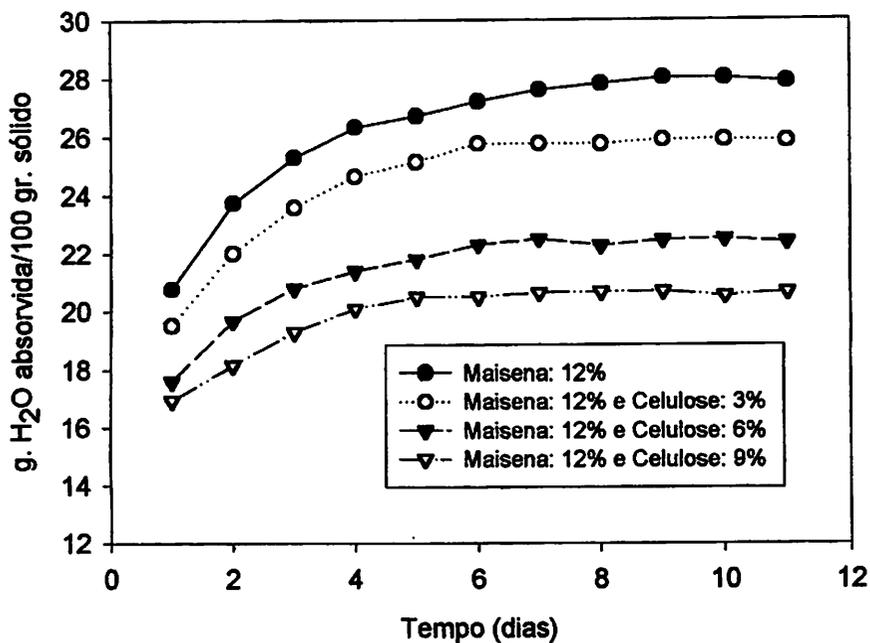


FIGURA 31 Grau de absorção d' água do pó suco de manga + maizena exposto à umidade relativa de 85% e temperatura de 20°C.

A análise de microestrutura e difração de raio-x (Figuras 13, 14, 18 e 19) pode ajudar a explicar este comportamento de absorção d' água por materiais semi cristalinos. A higroscopicidade está inversamente relacionada com o grau de cristalinidade do material. De acordo com Gombas et al. (2003), sólidos amorfos são termodinamicamente instáveis e apresentam problemas com respeito à sua estabilidade e higroscopicidade.

5 CONCLUSÕES

- A celulose como substância indutora de cristalização de açúcares não foi adequada, porém teve um efeito sobre a microestrutura do pó, influenciando nas propriedades funcionais.
- Adição de celulose no suco provoca maior estabilidade no que se refere à higroscopicidade e pegajosidade, em todos os tratamentos utilizados.
- Adição de celulose no suco provocou menor solubilidade em todos os tratamentos utilizados.
- Os carreadores utilizados na desidratação de suco de manga por *spray drying* influenciaram nas propriedades funcionais do material desidratado, independentemente da adição de celulose.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, C.; ZIEGIER, G. Lactose crystallization en spray drying milk powder exposed to isobutanol. *Food Structure*, v.12, p. 43-50, 1993.
- ADHIKARI, B. et al. Effect od addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods convective drying: Experiments and modeling. *Journal of Food Engineering*, v.62, p. 53-68, 2004.
- ASQUIERI, E.; ASSIS, E.; SERRA, G. Sucrose crystallization by secondary nucleation. *Alimentaria*, p.93-97, 1993.
- BARBOSA-CANOVAS, G.V.; RUFNER, R.; PELEG, M. Microstructure of selected binary foods powder mixture. *Journal of Food Science*, Chicago, v.50, n.2, p.473-477, 1985.
- BERMINGHAM, S. et al. **Industrial crystallization and precipitation**. São Paulo: Instituto de Pesquisa Tecnológica, 1998.120p.
- BHANDARY, S.R.; DATA, N.; HOWES, T. Problems associate with sparay drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*, v.15, n.2, p.671-684, 1997.
- BORGES, S.V. **Análise higroscópica e microestrutural de flocos de frutas desidratadas**. 1988. 152p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras.
- BUNN, C.W. **Cristais: seu papel na natureza e na ciência**. 3.ed. Tradução por William Gerson Rolim de Camargo. São Paulo: Nacional/USP, 1972. 293p. Tradução de: *Crystals: their role in nature and in science*.
- CABRAL, A.C.; ALVIM, D.D. Alimentos desidratados – conceitos básicos para sua embalagem e conservação. *Boletim do ITAL*, v.18, n.1, p.1-65, 1981.
- CAL-VIDAL, J. **Comportamento higroscópico e poder auto-aglomerante (caking) de suco de maracujá (*Passiflora edulis*; f. *flavicarpa*) liofilizado**. 1982. 205p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CASTRO-NETO, M.T. de; CUNHA, G.A.P. de. Introdução. In: MATOS, A.P. **Manga produção: aspectos técnicos**. Brasília: Embrapa, Comunicação para transferência de tecnologia, 2000. cap 1, p. 9-10. (Frutas do Brasil).

CHEFTEL, J.; CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. Zaragoza, España: Editorial Acribia, 1992. v.1, 333p.

CHIDAVAENZI, O.C.; BUCKTON, G.; KOOSHA, F. The of co-spray drying with polyethylene glycol 4000 on the crystallinity and physical form lactose. **International Journal of Pharmaceutics**, v.216, p. 43-49, 2001.

CHITARRA, M.I.F., CHITARRA, A.B. **Pós colheita de frutos e Hortaliças – Fisiologia e manuseio**. Lavras, MG: FAEPE – ESAL, 1990. 320p.

CHUY, L.E.; LABUZA, T.P. Caking and *stickiness* of dairy-based food powders as related to glass transition. **Journal of Food Science**, v.59, n.1, p. 43-46, 1994.

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

DE MELO, S.; GIAROLA, T.; CAL-VIDAL, J. Tentative of inducing fruit sugar crystallization during freezing to reduce the higroscopicity of the corresponding freeze-dried powders. In: CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 6., 1993, Makuhari Messe Chib, Japan. **Proceedings...** Makuhari Messe Chib, Japan, 1993.

DOWNTON, G.E.; FLORES-LUNA, J.; KING, C.J. Mechanism of *stickiness* in hygroscopic, amorphous powders. **Ind. Eng. Chem. Fundamental**, v.21, n.4, p.447-451, 1982.

EARLE, R.L. **Ingeniería de los alimentos**. Zaragoza, España: Editorial Acribia, 1979. 332p.

EASTMAN, J.E.; MOORE, C.O. Cold water soluble granular starch for gelled food composition . U.S. Patent 4465702, 1984.

ELAMIN , A.A.; SEBHATU, T.; AHLNECK. The use de amorphous model substances to study mechanically activated materials in the solid state. **Internacional. Journal of Pharmaceutics**, v.119, p. 25-36, 1995.

FENNEMA, O.R. **Food chemistry**. 3.ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 1069p.

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.

FLOOD, A.E.; JOHNS, M.R.; WHITE, E.T. Mutarotation of D-fructose in aqueous ethanol solutions and its influence on crystallization. **Carbohydrate Research**, v.288, p. 45-56, 1996.

FOUST, A. et al. **Principio das operações unitarias**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1980. 670p.

GARSDIE, J. General principles of crystallization. In: BLANSHARD, J.M.; LILFORD, P. (Ed.). **Food structure and behavior**. London: Academic, 1987. p. 35-49.

GENIN, N.; RENE, F. Analyse du rôle de la transition vitreuse dans les procédés de conservation agro-alimentaires. **Journal of Food Engineering**, v.26, p. 391-408, 1995.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3.ed. Mexico: Continental, 1998. 1008 p.

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

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

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

HOWELL, T.; HARTEL, R. Drying and crystallization of sucrose solutions in thin films at elevated temperatures. **Journal of Food Science**, v.66, n.7, p. 979-984, 2001.

JANCIC, S.J.; GROOTSCHOLTEN, P.A. **Industrial crystallization**. R. Reidel, 1984. 433p.

LEVINE, H.; SLADE, L. Interpreting the behaviour of low-moisture foods. In: HARDMAN, T. **Water and food quality**. London: Elsevier Applied Science, 1989. Cap.3. p.71-134.

LAKSHMINARAYANA, S. Mango. In: NAGY.; SHAW, P.E. **Tropical and subtropical fruit**. Wesport: AVI, 1980. 570p.

LIVNEY, Y.; DONOWHE, D.; HARTEL, R. Influence of temperature on crystallization of lactose in ice-cream. **International Journal of Food Science and Technology**, v.30, p. 311-321, 1995.

MAIA, M. **Influência da adição de pectina, gelatina e ácido cítrico na higroscopicidade dos pós-liofilizados de sucos cítricos**. 1988. 178p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras.

MARON, S.; PRUTTON, C. **Principles of physical chemistry**. New York: Collier-McMillan International, 1970. 498p.

MCCABE, W. **Cristalización**. In: PERRY, J. (Coord.). **Manual del ingeniero químico**. 3.ed. Tradução por Santiago Alonso. Mexico: Union Tipografica Editorial Hispano Americana, 1966. Tomo II, p. 1639-1674. Tradução de: **Chemical Engineers' Handbook**.

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

MEAD, R.E. **Combination process dries crystallisable materials**. **Food Technology**, Chicago, v.27, n.12, p.22-26, 1973.

MORR, C.; LIM, H. **Preparation and properties of an alcohol precipitated whey protein concentrate**. **Journal Dairy Science**, v.53, p. 1162-1168, 1970.

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

NATH, S.; SATPATHY, G.R. **A systematic approach for investigation of spray drying processes**. **Drying Technology**, v.16, n.6, p. 1173-1193, 1998.

NATIVIDAD FERRER, R.E. **Avaliação das características da polpa de manga (*Mangifera indica L*) para a elaboração e armazenamento de nectar**. 1987. 60p. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

- NICKERSON, T.; PATEL, K. Crystallization in solutions supersaturate with sucrose and lactose. **Journal of Food Science**, v.37, n.5, p. 693-697, 1972.
- PASLEY, H.; HALOULOS, P.; LEDIG, E. *Stickiness* a comparison of test methods and characterisation parameters. **Drying Technology**, v.13, p. 1587-1601, 1995.
- PENFIEL, P.M.; CAMPBELL, M.A. **Experimental food science**. 3.ed. New York: Academic, 1990. 541p
- REINECCIUS, G.A.; RISCH, S.J. Encapsulation and controlled release of food ingredients. **ACS Symposium Serie 590**. 1995. 211p.
- ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food Technology**, v.45, n.12, p.66-71, 1991a.
- ROOS, Y.; KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions on amorphous carbohydrates and carbohydrate ssolutions. **Journal Food Science**, v.56, p. 1676-1681, 1991b.
- ROOS, Y.; KAREL, M.; KOKINI, J. Glass transition in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. **Food Technology**, p. 95-107, 1996.
- ROSENBERG, J.L. **Química geral**. 6.ed. Tradução: Viktoria Klara Lakatos Osório; Ana Maria da Costa Ferreira; Miuaco Kawashita Kuya. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982. Tradução de: Schaum's outline of theory and problems of college chemistry.
- SAITO, Z. Particle structure in spray-dried milk and instant skim powder as related to lactose crystallization. **Food Microstructure**, v.4, p. 33-40, 1985.
- SALTMARCH, J.; LABUZA, T. Influence of relative humidity on the physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powders. **Journal of Food Science**, v.45, n.5, 1980.
- SCHUBERT, H. Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulates food systems. **Journal of Food Engineering**. Englad, v.6, p. 1-32, 1987.
- SEBHATU, T.; ANBERG, M.; AHLNECK, C. Assessment of the degree of disorder in crystalline solids. **International Journal Pharm.**, v.101, p. 237-247, 1994.

- SENOUSSI, A. Sechage par pulvérisation leaflash: application aux solution sucrées. Massy, France: ENSIA, 1991. 80 p.**
- SGUALDINO, G.; VACCARI, G.; AQUILANO, D. Implications of crystal growth theories for mass crystallization: application to crystallization of sucrose. *Crystal Growth and Charact.*, v.32, p. 225-245, 1996.**
- SHASTRY, A.V.; HARTEL, R.W. Crystallization during drying of thin sucrose films. *Journal of Food Engineering*, v.30, p. 75-94, 1996.**
- SINGH, R. et al. α -lactose monohydrate from ultra filtered whey permeate in one-step crystallization using ethanol-water mixtures. *Journal of Food Science*, v.6, n.3, p.777-781, 1991.**
- SLOAN, A.; LABUZA, T. Humectants water sorption isotherms. *Food Product Development*, v.9, n.10, p. 68-76, 1975.**
- TSOUROUFLIS, S.; FLINK, J.; KAREL, M. Loss of structure in freeze-dried carbohydrate solutions: effect of temperature, moisture content and composition. *Journal Food Science Agricultural*, v.27, p. 509-519, 1976.**
- WHITE, G.W.; CAKEBREAD, S.H. The glassy state in certain sugar-containing food products. *Journal of Food Technology*, v.1, p.73-82, 1966.**
- YU, L. Amorphous Pharmaceutical solids: Preparation, characterization and stabilization. *International Journal of Pharmaceutics*, v.48, p. 27-42, 2001.**
- ZARITZKY, N.E. Preservación III: congelación de alimentos. In: _____. *Temas en tecnología de alimentos*. México: CYTED, 1997. Cap. 4, p. 131-186.**

