



**ISIS CELENA AMARAL**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE  
ADSORÇÃO DA POLPA DE MARACUJÁ  
LIOFILIZADA E ADICIONADA DE AGENTES  
VEICULARES POR MEIO DE TÉCNICAS  
TRADICIONAIS E DO BIOSPECKLE LASER**

**LAVRAS - MG**

**2015**

**ISIS CELENA AMARAL**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO DA POLPA DE  
MARACUJÁ LIOFILIZADA E ADICIONADA DE AGENTES  
VEICULARES POR MEIO DE TÉCNICAS TRADICIONAIS E DO  
BIOSPECKLE LASER**

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

Orientador

Dr. Jaime Vilela de Resende

Coorientador

Dr. Roberto Alves Braga Júnior

**LAVRAS - MG**

**2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Amaral, Isis Celena.

Avaliação do comportamento de adsorção da polpa de maracujá liofilizada e adicionada de agentes veiculares por meio de técnicas tradicionais e do Biospeckle Laser / Isis Celena Amaral. – Lavras : UFLA, 2015.

82 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador(a): Jaime Vilela de Resende.

Bibliografia.

1. Momento de inércia. 2. Transição vítrea. 3. Microestruturas. 4. Açúcares. 5. Etanol. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**ISIS CELENA AMARAL**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE ADSORÇÃO DA POLPA DE  
MARACUJÁ LIOFILIZADA E ADICIONADA DE AGENTES  
VEICULARES POR MEIO DE TÉCNICAS TRADICIONAIS E DO  
BIOSPECKLE LASER**

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

APROVADA em 25 de fevereiro de 2015.

Dr. Roberto Alves Braga Júnior	UFLA
Dra. Heloísa Helena de Siqueira Elias	UFLA
Dra. Ellem Waleska Nascimento da Fonseca Contado	UFLA
Dr. Fabiano Freire Costa	UFJF

Dr. Jaime Vilela de Resende  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2015**

*A DEUS, que durante toda a minha vida nunca desviaste o Vosso olhar, por me  
segurar pelas mãos e fazer meus passos bem mais firmes.  
Obrigada por tornar tudo possível.*

DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por iluminar meus caminhos, por toda força e coragem que me destes nos momentos de dificuldade, ansiedade e insegurança.

Aos meus pais, Rosângela e Antônio, pelo carinho, incentivo e confiança que em mim depositaram.

Aos meus irmãos, Evelize e Antonio César, pela convivência, apoio e amizade.

Ao meu namorado Alison, pelo amor, carinho e por estar sempre ao meu lado me incentivando.

Pelos grandes momentos de felicidade compartilhados ao lado do Chamby, Binho e do Hatch.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), em especial ao Departamento de Engenharia, Ciência dos Alimentos, Química, Fitopatologia e ao Laboratório de Sementes pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

Aos professores, Jaime Vilela de Resende (DCA), Roberto Braga (DEG), Renato Lima (DEX) e Eduardo Alves (Departamento de Fitopatologia) pela orientação, apoio, dedicação e paciência.

Aos amigos do CEDIA e do Laboratório de Refrigeração pela ajuda nos trabalhos desenvolvidos, pelas palavras amigas nos momentos difíceis e pelos ótimos momentos de descontração.

Aos amigos Kleber, Baiano, Diego, Renan, Ítalo, Robledo, Douglas, Henrique, Ellem, Elisângela, D. Joselha, Sr. Antônio, Elisa, Ayssa, Alexana, Cidinha, Cris, Bárbara, Síntia, Gi, Carol, Élide, Vanelle, Josi, Dani, Mirela, Su e o namorado Ricardo, Amanda, Rafa, Lauziene e aos demais amigos pela amizade, momentos compartilhados, pelas conversas e palavras de apoio.

Enfim, agradeço a todos que pela presença, pelas palavras, pelo sorriso ou pela simples lembrança, me deram coragem e determinação para traçar um caminho em busca de meus ideais.

*Muito Obrigada!*

## RESUMO

Uma tecnologia eficaz que possa monitorar o processo de sorção com base na sensibilidade prevista é altamente desejável na indústria de alimentos, visto que a previsão matemática do comportamento de sorção é difícil em função da complexidade da estrutura e composição dos alimentos. Entre as várias tecnologias emergentes, os métodos ópticos têm o maior potencial de aplicações por serem rápidos, não destrutivos e, geralmente, de baixo custo. O biospeckle é um padrão de interferência formado quando um material biológico é iluminado por uma luz coerente. Sendo possível, por meio de métodos de tratamento de imagens, quantificar a atividade presente no material analisado. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o potencial da técnica biospeckle laser para monitorar o comportamento de sorção da polpa de maracujá liofilizada. Para isso, polpas de maracujá *in natura* e adicionadas de agentes veiculares (sacarose, frutose, maltodextrina e etanol) em diferentes concentrações e combinações foram liofilizadas e, posteriormente, monitoradas durante o comportamento de sorção em ambientes com umidades relativas 0,113; 0,529; 0,753 e 0,903 por meio de metodologia gravimétrica e por uma abordagem óptica, biospeckle laser. Também foram avaliadas a estabilidade térmica e estrutural desses pós e, para interpretação dos dados (massa de água adsorvida e momento de inércia) referentes às análises realizadas ao longo do tempo (comportamento de sorção e biospeckle laser), o delineamento fatorial com Parcelas Subdivididas no Tempo (15x4) com três repetições foi realizado. Para analisar o efeito tempo para as variáveis massa de água adsorvida e momento de inércia foi realizado o ajuste dos dados ao modelo regressão assintótica. De acordo com os resultados observados, não houve ( $P>0,05$ ) efeito de tempo na umidade relativa 0,113 para os sistemas analisados. Nas umidades relativas 0,529 e 0,753 houve comportamento de adsorção e mudança no padrão do speckle variável, ou seja, dependente do agente veicular adicionado. Enquanto que, na umidade relativa 0,903 a massa de água adsorvida e as alterações no padrão do speckle ao longo do tempo foram intensas, não sendo recomendável para o armazenamento de pós de maracujá. O etanol favoreceu o grau de organização das estruturas, atuando no processo de cristalização; no entanto, o processo de cristalização foi dependente das concentrações dos componentes envolvidos. A maltodextrina foi eficiente na estabilização dos pós de maracujá, apresentando menor potencial de adsorção de água e favorecendo o aumento na temperatura de transição vítrea. Enquanto que, a frutose promoveu pós liofilizados tipicamente amorfos.

Palavras-chave: Momento de inércia. Transição vítrea. Microestruturas. Açúcares. Etanol.



## ABSTRACT

An effective technology that can monitor the sorption process based on the expected sensitivity is highly desirable in the food industry, given that the mathematical prediction of sorption behavior is difficult due to the complexity of the structure and food composition. Among the many emerging technologies, the optical methods have the highest application potential for being fast, non-destructive and, in general, of low cost. Biospeckle is an interference pattern formed when a biological material is illuminated by chain lighting. It is possible to quantify the activity present in the analyzed material, by means of image treatments methods. This study was conducted with the objective of evaluating the potential of the biospeckle laser technique to monitor the sorption behavior of freeze-dried passion fruit pulp. To do this, *in natura* passion fruit pulps and pulp added of carrying agents (sucrose, fructose, maltodextrin and ethanol) in different concentrations and combinations, were freeze-dried and, posteriorly, monitored during the sorption behavior in environments in with relative humidity of 0.113; 0.529; 0.753 and 0.903 by means of gravimetric methodology and by an optical approach, biospeckle laser. We also evaluated thermal and structural stability of these powders and, for interpreting the data (mass of water adsorbed and moment of inertia) concerning the analyses performed over time (sorption behavior and biospeckle laser), we used the factorial scheme with Time Split Plot (15x4) with three replicates. To investigate the time effect for the variables mass of water adsorbed and moment of inertia, we adjusted the data to the asymptotic regression model. According to the results found, there was no time effect ( $P>0.05$ ) over the relative humidity of 0.113 for the analyzed systems. At relative humidity of 0.529 and 0.753, there was adsorption behavior and change in the pattern of the speckle variable, that is, dependent on the added carrying agent. At the relative humidity of 0.903, the adsorbed water mass and the changes in the speckle pattern over time were intense, not being recommendable for storing passion fruit powders. The ethanol favored the organization degree of the structures, acting in the crystallization process; nevertheless, the crystallization process was dependent on the concentrations of the components involved. Maltodextrin was efficient in stabilizing passion fruit powders, presenting lower water adsorption potential and favoring the increase in glass transition temperature. Fructose promoted typically amorphous freeze-dried powders.

Keywords: Moment of inertia. Glass transition. Microstructures. Sugars. Ethanol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Taxas generalizadas de reações em alimentos como função da atividade de água .....	24
Figura 2	Biospeckle formado por uma semente de milho.....	33
Figura 3	História Temporal do Padrão do Speckle (THSP).....	35
Figura 4	(A) THSP da amostra com baixa atividade e (B) THSP da amostra com alta atividade .....	36
Figura 5	(A) THSP e (B) MOC da amostra com baixa atividade.....	38
Figura 6	(A) THSP e (B) MOC da amostra com alta atividade.....	38
Figura 7	Coefficiente de variação dos MI durante a secagem de bananas .....	40
Figura 8	(A) Massa de água adsorvida dos sistemas na umidade relativa 0,529; (B) Massa de água adsorvida dos sistemas na umidade relativa 0,753; (C) Massa de água adsorvida dos sistemas na umidade relativa 0,903. ....	50
Figura 9	(A) Momento de inércia dos sistemas na umidade relativa 0,529; (B) Momento de inércia dos sistemas na umidade relativa 0,753 .....	58
Figura 10	Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) <i>in natura</i> ; B) 5 g de etanol/100 g de polpa; C) 10 g de etanol/100 g de polpa .....	61
Figura 11	Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de sacarose/100 g de polpa; B) 5 g de sacarose e 5 g de etanol/100 g de polpa; C) 5 g de sacarose e 10 g de etanol/ 100 g de polpa ....	63
Figura 12	Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de frutose/100 g de polpa; B) 5 g de frutose e 5 g de etanol/100 g de polpa; C) 5 g de frutose e 10 g de etanol/100 g de polpa.....	65

Figura 13	Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de maltodextrina/100 g de polpa; B) 10 g de maltodextrina/100 g de polpa .....	66
Figura 14	Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de sacarose e 5 g de maltodextrina/100 g de polpa; B) 5 g de sacarose e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa.....	67
Figura 15	Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de frutose e 5 g de maltodextrina/100 g de polpa; B) 5 g de frutose e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa .....	68
Figura 16	(A) Termograma da polpa de maracujá liofilizada <i>in natura</i> e adicionada de agentes veiculares (etanol e maltodextrina); (B) Termograma das polpas de maracujá liofilizadas e adicionadas de agentes veiculares (sacarose, sacarose e álcool, sacarose e maltodextrina); (C) Termograma das polpas de maracujá liofilizadas e adicionadas de agentes veiculares (frutose, frutose e álcool, frutose e maltodextrina) .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Descrição dos tratamentos pré-congelamento utilizados para execução do experimento .....	43
Tabela 2	Análise de Variância (ANOVA) para variável massa de água adsorvida.....	47
Tabela 3	Efeito de tempo ( $P < 0,05$ ) para variável massa de água adsorvida dos sistemas nas umidades relativas (0,113; 0,529; 0,753; 0,903)....	48
Tabela 4	Análise de Variância (ANOVA) para variável momento de inércia .....	54
Tabela 5	Efeito de tempo ( $P < 0,05$ ) para variável momento de inércia dos sistemas nas umidades relativas (0,113; 0,529; 0,753; 0,903) .....	55

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivo geral .....	16
2.2	Objetivos específicos .....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1	Maracujá .....	17
3.2	Secagem .....	18
3.2.1	Liofilização .....	19
3.2.1.1	Congelamento .....	20
3.2.1.2	Secagem primária .....	21
3.2.1.3	Secagem secundária .....	22
3.3	Atividade de água .....	22
3.4	Transição vítrea .....	25
3.5	Higroscopicidade .....	28
3.6	Comportamento de sorção .....	30
3.7	Biospeckle ou Speckle dinâmico .....	33
3.8	Técnicas de processamento das imagens do Biospeckle laser .....	35
3.8.1	História Temporal do Padrão do Speckle (THSP) .....	35
3.8.2	Matriz de Ocorrência .....	37
3.8.3	Momento de Inércia - MI .....	38
3.9	Microscopia .....	40
3.9.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.1	Obtenção e preparo das amostras .....	42
4.2	Tratamentos pré-congelamento .....	42
4.3	Liofilização .....	43
4.4	Comportamento de sorção .....	44
4.5	Biospeckle laser .....	44
4.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	45
4.7	Calorimetria diferencial de varredura .....	45
4.8	Delineamento experimental .....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1	Comportamento de sorção .....	47
5.2	Biospeckle laser .....	53
5.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	60
5.4	Transição vítrea .....	68
6	CONCLUSÃO .....	72
	REFERÊNCIAS .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

Produtos à base de frutas, como a polpa de maracujá (*Passiflora eduli f. flavicarpa*), apresentam elevado teor de água, o que os tornam susceptíveis à decomposição por microrganismos, reações químicas e enzimáticas. Para a conservação dos frutos e dos seus componentes originais, especial atenção tem sido dada as técnicas de secagem. Além de agregar valor comercial aos frutos, a secagem reduz o desperdício, perdas pós-colheita e pode permitir a sua comercialização por longos períodos com menor dependência de condições sazonais (PEDRO; TELIS-ROMERO; TELIS, 2010).

A liofilização ou secagem por congelamento é um processo de desidratação bem conhecido nas indústrias de alimentos e baseia-se no congelamento prévio e necessário para diminuição da temperatura do produto, a fim de controlar o crescimento dos cristais de gelo evitando possíveis danos à estrutura. Dessa forma, a água do produto submetida ao prévio congelamento passa diretamente do estado sólido para o gasoso (sublimação) em condições especiais de temperatura e pressão (KING, 1988).

A liofilização resulta em produtos com uma qualidade superior em comparação aos produtos secos por métodos convencionais. No entanto, o processo de secagem por congelamento faz com que certas alterações produzam estruturas amorfas e higroscópicas que reduzem a vida de prateleira e a estabilidade do produto (CEBALHOS; GIRALDO; ORREGO, 2012).

No caso da liofilização, uma alternativa para induzir a cristalização é a adição de solventes orgânicos, tais como álcoois, antes do processo de congelamento, o que pode reduzir a solubilidade do açúcar e promover sua cristalização através da supersaturação do sistema. A alternativa para ajudar a indução da cristalização é a adição de pequenos cristais de açúcar que atuam no processo de nucleação heterogênea (ALVES et al., 2010).

Uma vez que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) aumenta com o peso molecular, a adição de maltodextrina tem sido utilizada na produção de pós. Assim, a  $T_g$  pode ser tomada como um parâmetro de referência para caracterizar a estabilidade dos sistemas alimentares, tais como as alterações estruturais do tipo viscosidade, aglomeração, aglutinação e cristalização que podem ocorrer em pós alimentares amorfos quando armazenados à temperatura acima da  $T_g$  (KUROZAVA; PARK; HUBINGER, 2009). Diante disso, a medição das propriedades físicas dos pós é importante por afetar intrinsecamente o seu comportamento durante o manuseio, processamento e, principalmente, sua estabilidade durante o armazenamento.

Isotermas de sorção de umidade descrevem a relação entre o teor de umidade de equilíbrio e as atividades de água em temperatura e pressão constante, promovendo informações sobre o mecanismo de sorção e as interações dos biopolímeros alimentares com água (KAYMAK-ERTEKIN; GEDIK, 2004). No entanto, a técnica gravimétrica, método mais comum para determinar as isotermas de sorção do alimento, embora seja de baixo custo, pode levar vários dias para alcançar a umidade de equilíbrio e, conseqüentemente, a determinação de todo o conjunto de isotermas de adsorção. Além disso, não há nenhuma equação universal para dados de sorção de produtos alimentícios, o que dificulta o estudo do comportamento de sorção a partir das isotermas. Diante disso, uma tecnologia eficaz que possa monitorar o processo de sorção com base na sensibilidade prevista é altamente desejável na indústria de alimentos.

A técnica do biospeckle laser, também conhecido como speckle dinâmico, é uma técnica óptica que se baseia no acompanhamento da evolução dos padrões de interferência formados quando uma superfície é iluminada ao longo do tempo por uma luz coerente, em particular o laser, a fim de estudar e acessar a atividade presente. Existem várias técnicas para tratar as imagens provenientes do biospeckle, sendo que, quando a informação requerida é a

quantificação da mudança do padrão de speckle em um meio supostamente homogêneo, a abordagem é a numérica, sendo o Método do Momento de Inércia e suas variações uma das abordagens adotadas (RABAL; BRAGA JUNIOR, 2008).

É possível relacionar o biospeckle com diversas atividades presentes no material biológico como, por exemplo, na detecção da atividade de água em maçãs submetidas ao processo de secagem convectiva (TOSATO, 2012) e na determinação da variação da mobilidade molecular das amostras de biscoitos acondicionadas em umidades relativas diferentes, correlacionando com a taxa de sorção e o teor de água das amostras analisadas (RIBEIRO, 2006).

Portanto, neste trabalho foi desenvolvido um estudo da atividade presente nas polpas de maracujá liofilizadas e adicionadas de agentes veiculares, considerando as variações temporais do speckle dinâmico, quando submetidas ao armazenamento em diferentes umidades relativas.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Explorar a técnica do biospeckle laser e seus métodos de análises de imagens, a fim de monitorar a atividade presente durante o armazenamento da polpa de maracujá liofilizada.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Promover modificações nos sistemas que influenciem a adsorção de água e as propriedades microestruturais dos pós resultantes do processo de liofilização da polpa de maracujá *in natura* e adicionada em diferentes concentrações e interações de agentes veiculares (sacarose, frutose, etanol e maltodextrina);
- b) Avaliar a estabilidade térmica e microestrutural dos pós de maracujá;
- c) Avaliar o uso destes agentes e, determinar entre as combinações, a que resulte maior estabilidade do produto desidratado por meio do comportamento de sorção;
- d) Avaliar uma metodologia para monitorar a atividade presente nas polpas de maracujá liofilizadas por meio da técnica do biospeckle laser.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Maracujá

Dentre as frutíferas de expressão econômica no Brasil, o maracujazeiro vem se destacando como boa alternativa. Originário da América Tropical, com mais de 150 espécies nativas, o maracujazeiro-amarelo (*Passiflora edulis Flavicarpa*) é considerado como o mais importante, representando 95% dos pomares comerciais, sendo também a mais cultivada no mundo (ARAÚJO et al., 2006).

Tradicionalmente, os principais países produtores de maracujá no mundo são: Brasil, Colômbia, Equador e Peru. Dentre esses o Brasil se destaca na produção de maracujá amarelo (*Passiflora edulis Flavicarpa*), totalizando em torno de 920.158 toneladas anuais. A região nordeste é a maior produtora com um total de 699.242 toneladas, seguida da região sudeste com 127.413 toneladas, destacando-se o estado do Espírito Santo com 46.506 toneladas, seguido de Minas Gerais com 37.001 toneladas e depois São Paulo com 30.743 toneladas (ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA – AGRIANUAL, 2013).

O maracujá amarelo tem frutos com formato arredondado, ovalado ou ovoide, com peso variando de 52,5 g a 153,4 g, diâmetro de 4,9 cm a 7,8 cm e comprimento de 5,4 cm a 10,4 cm. Possui aproximadamente um terço de seu peso em suco (polpa), sendo o restante flavedo (epicarpo), albedo (mesocarpo) e sementes, considerados como resíduo industrial. Apresenta albedo com espessura variando de 0,5 cm a 4,0 cm, contém de 200 a 300 sementes, resistência às doenças e adapta-se facilmente ao meio ambiente, produzindo fruto com maior tamanho e, conseqüentemente, maior rendimento de polpa para fabricação de sucos (OLIVEIRA et al., 2002).

O fruto é rico em açúcares e considerado uma boa fonte de ácido ascórbico, além do alto teor de carotenoides e propriedades sedativas e terapêuticas, em função dos princípios ativos contidos nas folhas, tornando a cultura dessa planta ainda mais viável (LAMANTE et al., 2005). Segundo Belchior (2012), estima-se que mais de 60% da produção brasileira de maracujá-azedo sejam destinados ao consumo *in natura*, por meio de sacolões, feiras, supermercados, etc.; o restante é destinado às indústrias de processamento, sendo o suco o principal produto.

As frutas do maracujazeiro são muito valorizadas, tanto pelas suas características nutricionais como pelo seu sabor particular, constituindo uma fonte interessante para a fabricação de bebidas de sucos de frutas. A importância econômica do fruto do maracujazeiro está na produção de suco integral concentrado, natural ou congelado. Porém, outros alimentos são elaborados a partir do fruto, tais como polpa para servir de matéria-prima para a elaboração de doces e outras formulações, néctares, refrescos, concentrados para refrigerantes, xaropes, sorvetes e geleias, dentre outros produtos (BELCHIOR, 2012).

### **3.2 Secagem**

A secagem ou desidratação dos alimentos constitui uma das mais difundidas técnicas de conservação de alimentos. Por reduzir a quantidade de água presente no alimento, mais precisamente sua atividade de água, impede o desenvolvimento microbiológico e inibe a maioria das reações químicas e enzimáticas que provocam alterações nos alimentos (LOPEZ-QUIROGA; ANTELO; ALONSO, 2012).

Segundo Soares et al. (2001), a secagem de alimentos consiste em um método de conservação que impede sua deterioração e perda do valor comercial,

possibilitando redução de perdas pós-colheita. Pode ser utilizada como pré-tratamento para alguns processos complementares. Promove o refinamento do alimento, tendo em vista a colocação de um novo produto no mercado. Além de reduzir os custos energéticos, importante para o transporte, embalagem e armazenamento dos alimentos com alto teor de água (PARK; BIN; BROD, 2001).

Portanto, a secagem pode ser definida como um processo simultâneo de transferência de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, que consiste na remoção do excesso de água contida no material por meio da evaporação ou sublimação (MUJUMDAR, 2006). Segundo Strumillo e Kudra (1986), os materiais úmidos possuem diferentes propriedades físicas, químicas, mecânicas e estruturais, parâmetros que podem influenciar significativamente no processo de secagem. Porém, na prática, o mais importante são as propriedades mecânica e estrutural e o tipo de água presente no material.

Diante disso, a secagem por congelamento ou liofilização é aplicada principalmente para alimentos sensíveis ao calor, como algumas frutas e vegetais. Proporcionando características sensoriais superiores, pela maior retenção de aromas e nutrientes. Além de promover uma estrutura porosa e, por isso, ser facilmente reconstituído em água (ALVES, 2007). Sendo assim, na secagem de alimentos, é primordial a escolha do método mais adequado de secagem bem como o controle do processo para a obtenção de um produto final de alta qualidade e boa aceitabilidade.

### **3.2.1 Liofilização**

A liofilização é um processo bastante empregado e pesquisado por apresentar uma série de vantagens, tais como altas taxas de reidratação, produtos com o mínimo ou nenhum grau de encolhimento, alta porosidade e qualidade

sensorial elevada (KROKIDA; PHILIPPOPOULOS, 2006). Porém, apesar da alta qualidade apresentada pelo alimento liofilizado, este ainda é um processo muito caro, principalmente quando comparado ao processo de secagem convencional e, por isso, continua sendo um importante foco de pesquisas (RATTI, 2001; MASKAN, 2000).

A liofilização constitui um processo de desidratação em que a água do produto, submetida ao prévio congelamento, passa diretamente do estado sólido para gasoso (sublimação), em condições especiais de temperatura e pressão. Para que isso ocorra, é necessário que a pressão de vapor e a temperatura da camada de gelo sublimável estejam abaixo do ponto tríplice da água. O vapor libertado pela sublimação é captado pelo condensador, que deve estar a uma temperatura mais baixa que a temperatura do produto a ser liofilizado (KING, 1988).

O processo de liofilização pode ser dividido em três estágios: congelamento, secagem primária e secagem secundária, os quais são apresentados a seguir.

### **3.2.1.1 Congelamento**

Nessa primeira etapa ocorre uma diminuição rápida da temperatura dos alimentos que perdem calor através da superfície de transferência térmica e transferem calor do material para o meio refrigerante. A transferência de calor no alimento é realizada através da combinação da condução no sólido e da convecção no líquido refrigerante (MARQUES, 2008). A fim de controlar o crescimento do tamanho dos cristais de gelo e evitar possíveis danos ao material (LOPEZ-QUIROGA; ANTELO; ALONSO, 2012).

Durante o congelamento lento ocorre a formação de grandes cristais de gelo que, por sua vez, apresentam grandes poros e maior facilidade de transferência de massa durante o processo de liofilização. Enquanto que, durante

o congelamento rápido ocorre a formação de pequenos cristais de gelo que dificultam a transferência de massa, mas que resultam num produto com melhores qualidades por não causarem injúrias às células (CONCEIÇÃO, 2009).

### **3.2.1.2 Secagem primária**

Nesta etapa da liofilização, a estrutura do produto congelado formado de cristais de gelo é sublimada e uma estrutura porosa é obtida (BOSS, 2004). A sublimação, por requerer um fornecimento de energia ao produto para que o solvente passe do estado congelado direto para o estado de vapor, é um fenômeno essencialmente endotérmico (MARQUES, 2008).

O solvente congelado a ser removido por sublimação requer que a pressão do liofilizador no qual o produto está sendo seco seja menor, ou próxima à pressão de vapor de equilíbrio do solvente congelado. Se este solvente for água pura congelada, então a sublimação da água pura será a pressão absoluta de 4,58 mmHg (6,1 mbar), assim o material deve ser resfriado abaixo de 0°C para manter a água no estado congelado (LUCCAS, 1998). Por esta razão durante a secagem primária a temperatura da camada congelada é mantida a -10°C ou a uma pressão absoluta de 2 mmHg (2,67 mbar) ou menor. Sendo o calor latente fornecido para que ocorra a sublimação (2.840 kJ/kg gelo) conduzido através da camada de material seca e/ou da camada congelada. O momento crítico ocorre quando a frente de sublimação atinge o centro do sólido e a última estrutura de gelo desaparece. Normalmente, isso significa que 90% de água inicial do alimento já evaporaram (PINEDO, 2002).

### 3.2.1.3 Secagem secundária

Na secagem secundária, a água que ainda limitada à matriz porosa é desorvida por aumento da temperatura até um nível adequado para a estabilidade do produto (LOPEZ-QUIROGA; ANTELO; ALONSO, 2012). O conteúdo de umidade de equilíbrio no produto será dependente da temperatura do meio, da pressão parcial de vapor de água do meio e da interação química entre a composição da formulação e as moléculas de vapor de água. Para uma determinada formulação, o conteúdo de umidade final pode ser reduzido por um aumento na temperatura do meio (a uma pressão parcial constante do vapor de água) ou uma redução na pressão parcial do vapor de água sobre a superfície do meio (a temperatura de produto constante) (CONCEIÇÃO, 2009).

Assim como nas outras etapas da liofilização, a taxa de remoção de vapor sublimado é uma parte importante do processo (BOSS, 2004). Ocorre com velocidade menor que a sublimação, já que a concentração de umidade é menor e a água não está livre (5% a 10% do total de água do material). O tipo de fornecimento de calor é o mesmo que na sublimação e a temperatura não deve exceder 30 ou 50°C, dependendo do material (LUCCAS, 1998).

A finalização desta etapa somente deve ocorrer quando a umidade residual for tão pequena quanto a que o material necessita para manter sua estabilidade e qualidade por longo tempo, garantindo um processo de secagem por liofilização eficiente (MARQUES, 2008).

## 3.3 Atividade de água

A água é o componente mais importante nos sistemas alimentares, uma vez que exerce forte influência sobre as variáveis do processo, as características dos produtos e os atributos de estabilidade (PITOMBO; LIMA, 2003). De

acordo com Strumillo e Kudra (1986) e Mujundar (2006), a água pode estar disponível nos alimentos de quatro formas. Sendo que, essas formas se diferem pelas ligações químicas e físicas existentes entre os compostos e a molécula de água, e pela predominância de compostos polares e apolares.

- a) Água de constituição é removida por reações de oxidação da molécula a ela ligada somente por ligações covalentes;
- b) Água adsorvida em moléculas e macromoléculas através de forças de Van Der Waals e ligações de hidrogênio. Sendo que, esse tipo de água durante o processo e as condições de secagem são parcialmente retiradas, dependendo das características do material;
- c) Água solvente é encontrada sob tensão osmótica e retém diferentes substâncias dissolvidas nas células por meio de um grande número de ligações íon-dipolo;
- d) Água absorvida é constituída pela água de impregnação. Esse tipo de água ocorre nos capilares e nos espaços vazios, sendo retirada mecanicamente pelas forças capilares. Portanto, é bastante móvel e facilmente removida pelo processo de secagem.

Diante disso, a mobilidade da água é considerada como a chave para a estabilidade do produto. A disponibilidade de água indica como as moléculas de água livres podem participar das reações. Uma abordagem comum na medição da mobilidade da água ou disponibilidade de água nos alimentos é o da atividade de água (PITOMBO; LIMA, 2003).

Em 1887, Van't Hoff anunciou a relação entre pressão osmótica e peso molecular de solutos e Raoult mostrou que o peso molecular de solutos poderia ser determinado medindo-se a pressão de vapor de soluções. Nascia, então, o



estudo das propriedades coligativas das soluções e o conhecimento científico de “retenção” de água pelos solutos.

O principal fator na estabilidade de um alimento não é, portanto, o teor de umidade, mas sim a disponibilidade da água para o crescimento de microrganismo e reações químicas. O conceito da atividade de água é, hoje em dia, universalmente adotado, por cientistas e tecnologistas da área de alimentos, para quantificar a disponibilidade (CONCEIÇÃO, 2009).

A Figura 1 mostra que as reações têm sua velocidade relativa reduzida com a diminuição da  $A_w$ , até que, numa  $A_w$  abaixo de 0,2 todas as reações estejam praticamente inibidas, com exceção da oxidação de lipídeos. A oxidação de lipídeos passa por um mínimo e depois sofre uma rápida elevação (BERG; BRUIN, 1981).

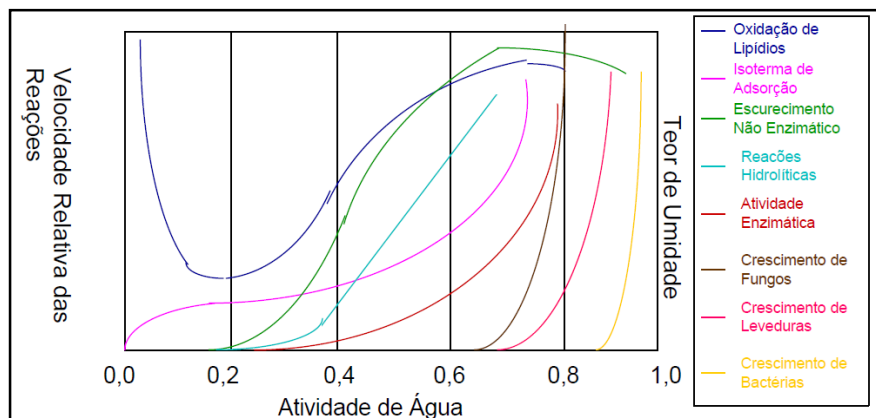


Figura 1 Taxas generalizadas de reações em alimentos como função da atividade de água

Fonte: BERG; BRUIN (1981).

### 3.4 Transição vítrea

Recentemente, os conceitos relacionados à atividade de água foram, juntamente com os da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , proporcionando uma abordagem integrada para o papel da água nos alimentos. Assim, a  $T_g$  pode ser tomada como um parâmetro de referência para caracterizar as propriedades, a qualidade, a estabilidade e a segurança dos sistemas alimentares. Além das alterações estruturais, tais como viscosidade, aglomeração, aglutinação e a cristalização podem ocorrer em pós alimentares amorfos quando armazenados a temperaturas acima da  $T_g$  (KUROZAWA; PARK; HUBINGER, 2009).

A maioria dos produtos alimentares com reduzido teor de umidade é parcialmente ou completamente de natureza amorfa. A matriz amorfa pode existir como um vidro altamente viscosa ou uma estrutura semelhante à borracha, do tipo líquido e, as mudanças a partir do estado vítreo para o estado elástico ocorrem como uma fase de transição de segunda ordem a uma temperatura conhecida como a temperatura de transição vítrea (SUNOOJ; RADHAKRISHNA; BAWA, 2009).

Estruturas amorfas ou parcialmente amorfas são formadas em vários processos como concentração, desidratação, extrusão e congelamento. Estes processos, em geral, são rápidos e as moléculas não têm tempo suficiente para se organizarem em estruturas mais estáveis, cristalinas. Conforme ocorre a remoção da água (por evaporação ou por cristalização, no congelamento) aumenta-se a viscosidade do produto e as moléculas perdem a capacidade de moverem-se. Ao atingir uma determinada condição, em que o movimento molecular torna-se restrito, um sólido vítreo amorfo é formado, sendo denominado de estado vítreo. Sob aquecimento ou presença de água, a mobilidade do polímero amorfo aumenta e o material torna-se flexível ou

gomoso. Por sua vez o estado gomoso é um estado de equilíbrio instável (CHUNG; LEE, 1991).

A maior consequência da transição vítrea é o aumento da mobilidade molecular e do volume livre acima da temperatura de transição vítrea, podendo resultar em mudanças físicas e físico-químicas significativas nos produtos (SLADE; LEVINE, 1991).

No processo de liofilização, enquanto ocorre a sublimação da umidade, o produto torna-se mais poroso em natureza e a estrutura sólida deve ser capaz de manter esta estrutura porosa. Se a temperatura do produto poroso sendo liofilizado está acima da  $T_g$ , a viscosidade do material sólido pode não ser suficiente para suportar a estrutura e colapsa, ou seja, ocorre redução do volume. Para manter o volume original, a temperatura do produto não deve estar acima da  $T_g$ . Esta redução do volume estrutural leva a uma pobre retenção de aroma, pobres características de reidratação e uma secura desigual (FENNEMA, 2001).

Alimentos que possuem teores de açúcares elevados, como sucos de frutas, irão ter valores de  $T_g$  baixos e, conseqüentemente, temperaturas de colapso baixas. Portanto é importante conhecer a temperatura de colapso para que o processo de secagem ocorra sem a perda da qualidade do produto. A temperatura de colapso de produtos ricos em açúcares pode ser aumentada pela adição de compostos moleculares de elevado peso molecular, em que o aumento da temperatura de colapso é diretamente relacionado ao aumento da temperatura de transição vítrea do material (ALVES, 2007).

Uma vez que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) aumenta com o peso molecular, a adição de maltodextrina tem sido utilizada na produção de pós. Assim, a  $T_g$  pode ser tomada como um parâmetro de referência para caracterizar a estabilidade dos sistemas alimentares, tais como as alterações estruturais do tipo viscosidade, aglomeração, aglutinação e cristalização que podem ocorrer em pós alimentares amorfos quando armazenados à temperatura acima da  $T_g$

(KUROZAVA; PARK; HUBINGER, 2009). Além disso, a maltodextrina, produto pouco higroscópico, tem aplicação nos produtos onde ganhos significantes de umidade são indesejáveis. Também pode ser usada em sistemas alimentícios para controlar a cristalização da sacaroses e dextroses, pois sua presença irá impedir que estes dois açúcares se aglomerem e formem uma estrutura endurecida (PEDRO; TELIS-ROMERO; TELIS, 2010).

O método analítico mais utilizado para determinar a  $T_g$  é a calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry ou DSC) que detecta mudanças na capacidade calorífica (CONCEIÇÃO, 2009). No caso do DSC, o método consiste em medir a diferença de absorção de energia necessária pela substância e por material de referência, de composição conhecida e que não sofre mudanças no intervalo de temperatura em que serão feitas as determinações; enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja acontecendo na amostra. Pode-se utilizar também uma cápsula de referência vazia (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O DSC pode ser definido como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições dos materiais, em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução do calor) ou mudanças na capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ). O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas como temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão e cinética de reação, entre outros (WUNDERLICH, 2000).

### 3.5 Higroscopicidade

Segundo Martins (2001) a higroscopicidade é a propriedade de absorver a umidade da atmosfera e, dependendo do tipo de produto alimentício, tal higroscopicidade pode ser benéfica, como no caso de pães e bolos, ou prejudicial como no caso das balas, açúcares e etc.

Nos alimentos desidratados, onde a água ocorre em proporções mais baixas, este componente é um dos mais importantes. A higroscopicidade é uma característica muito marcante nos alimentos em pó, sendo influenciada pelo conteúdo de umidade do próprio produto (PEREIRA, 2000). No caso de pós de frutas, os açúcares (sacarose, glicose e frutose) são responsáveis por fortes interações com a molécula de água por causa dos terminais polares presentes nessas moléculas (JAYA; DAS, 2004).

A porosidade dos alimentos contribui para o aumento da higroscopicidade e, no caso específico de um alimento liofilizado, sua alta porosidade favorece a condição de alta higroscopicidade em relação aos alimentos desidratados por outros processos. Isso porque a maior porosidade favorece uma maior difusividade do vapor de água no material. As condições ambientais (temperatura e pressão de vapor de água) também exercem consideráveis influências sobre a absorção de água. Além do tamanho das partículas que também pode influenciar na cinética de adsorção (CONCEIÇÃO, 2009).

Segundo Carlos, Resende e Cal-Vidal (2005), o caráter higroscópico dos pós com altos teores de açúcar também é atribuído ao estado amorfo desses pós. Conforme o grau de cristalinidade dos mesmos, os alimentos terão maior ou menor afinidade com a água. Sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água que sólidos cristalinos a baixas atividades de água e somente em altas atividades de água é que ambos absorvem quantidades similares de água.

O cristal constitui o estado mais estável, possuindo a menor energia livre, ou seja, a menor 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 quaisquer materiais, constantes e características dele. O processo de cristalização ocorre em 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. Na primeira etapa, ocorre uma condensação do material devido à colisão das partículas e, na segunda, verifica-se o aumento em tamanho do núcleo e a formação do cristal.

A indução da cristalização de açúcares pode ser feita mediante o uso de solventes orgânicos ou aditivos químicos. 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 (ALVES et al., 2010). Maron e Pruton (1970) citam que o etanol é completamente miscível 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 açúcares pela interação com o solvente. Almeida e Cal-Vidal (1997) induziram a cristalização de açúcares durante o congelamento em sistema-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 à formação de estruturas cristalinas e a uma conseqüente redução de higroscopicidade do material liofilizado.

Outra alternativa para auxiliar na indução da cristalização seria através da adição de pequenos cristais de açúcares, que atuariam no processo de nucleação heterogênea. A adição de açúcares em pós de frutas liofilizados também tem a função de reter compostos aromáticos durante o processamento

(ALVES et al., 2010; ALVES et al., 2008). Nesse caso podemos mencionar a sacarose, produto cristalino e de menor higroscopicidade, que reduz a concentração de açúcares amorfos formados pela secagem do produto, assim como a quantidade de água absorvida (CANO-CHAUCA et al., 2005) e a frutose, açúcar redutor, porém com grau de higroscopicidade maior que a sacarose (AUDU; LONCIN; WEISSER, 1978).

### **3.6 Comportamento de sorção**

A higroscopicidade de produtos sólidos porosos é estudada por meio de modelos matemáticos, os quais descrevem o comportamento de sorção através das isotermas de sorção de água (CORREA; MOURE, 2000). As isotermas de sorção estabelecem a relação de equilíbrio, a uma dada temperatura constante, entre o teor de umidade do produto e a umidade relativa do ambiente que o envolve (LABUZA, 1968). Dessa forma, fornecem informações relevantes para a adequação de diversos fatores, tais como a estrutura física da superfície do material, a composição química e a afinidade com a água (KUROZAWA; PARK; HUBINGER, 2009).

O termo “isoterma de sorção” pode ser utilizado para designar tanto as isotermas de adsorção – obtidas quando o material completamente seco é progressivamente hidratado em atmosferas de umidades relativa sucessivamente crescente – quanto as isotermas de dessorção – obtidas quando o material inicialmente saturado de água é colocado sob umidades relativas decrescentes (LABUZA, 1968; ROOS, 1995). Então, quando um material é exposto a certa umidade, ele perde ou ganha água para ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isso ocorre quando a pressão de vapor d'água na superfície do material se iguala à pressão de vapor d'água do ar que o envolve (TREYBALL, 1968).

A umidade de equilíbrio pode ser definida como a quantidade de água por unidade de massa da amostra, podendo ser expressa em base úmida ou em base seca, que um produto atinge quando é submetido, por um tempo suficientemente longo, a condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar. Ou seja, quando a pressão de vapor da água do material for igual à pressão parcial de vapor da água do ar ambiente, o produto está higroscopicamente em equilíbrio com o ar ambiente onde se encontra (RIBEIRO, 2006).

As curvas de umidade de equilíbrio podem ser obtidas experimentalmente por meio dos métodos dinâmico e estático. No método dinâmico, o material é submetido a fluxos de ar sob condições controladas de temperatura e umidade relativa, até que seja atingido o equilíbrio. No método estático, o equilíbrio higroscópico entre o material e o ambiente sob condições controladas é atingido sem movimentação do ar (CHEN, 2000). No entanto, a metodologia de controle de umidade mais utilizada é a que utiliza compostos químicos, tais como soluções saturadas de sais.

A técnica gravimétrica, método mais comum para determinar as isotermas de sorção do alimento, envolve a utilização de soluções salinas saturadas a fim de manter um ambiente de umidade conhecida e controlada em condição de temperatura fixa. As amostras de alimentos são mantidas até que o teor de umidade dos alimentos atinja o equilíbrio termodinâmico com o ambiente circundante. Se por um lado este método tem baixo custo, por outro lado, o equilíbrio de umidade pode levar vários dias a ser alcançado e a determinação de todo o conjunto de isotérmicas de adsorção (STAUDT et al., 2013). Só para citar alguns exemplos, o trabalho de Muhtaseb, Mcminn e Magee (2002) envolveu um período de 3 semanas para determinar cada isoterma de sorção para pós de amido. Cassini, Marczak e Norena (2006) levaram 20 dias para determinar a umidade de equilíbrio da proteína de soja texturizada. Goula et



al. (2008) utilizaram 3 semanas para determinar a isoterma de adsorção da polpa de tomate desidratada.

Além disso, vários modelos com base na atividade de água são propostos para descrever as isotermas de sorção para vários produtos agrícolas. No entanto, não encontraram nenhuma equação universal para dados de sorção de produtos agrícolas, o que dificulta o estudo do comportamento de sorção a partir das isotermas (CHEN, 2006).

Tal fato justifica a importância de uma metodologia óptica para monitorar o comportamento de sorção. Na literatura encontram-se algumas metodologias ópticas que ainda estão em estudo, mas que mostram relevância dos métodos para as pesquisas científicas.

Menlik, Ozdemir e Kirmaci (2010) determinaram o comportamento de secagem de maçãs durante o processo de liofilização por meio de redes neurais artificiais. Li-Qiang, Hai-Quan e Wolfgang, (2006) utilizaram a espectroscopia de guia de ondas óptico para caracterizar películas finas de polímero, por meio do comportamento dos filmes em várias temperaturas e pressões.

Bronlund e Paterson (2004) utilizaram a ressonância magnética nuclear para a previsão da transição vítrea presente na lactose em pó, propondo uma abordagem para medir o teor de lactose amorfa do pó (FOSTER; BRONLUND; PATERSON, 2005).

Estudo com adsorção de polímero foi realizado com base na reflectometria óptica, onde um feixe de laser é refletido pela superfície resultando em uma intensidade. Resultados nos índices de refração próximos à superfície devido à adsorção de partículas de polímeros dará origem às alterações nas proporções dessas intensidades. Para interpretação em razão da intensidade um modelo também é necessário, sendo que o modelo é definido com base no tamanho de partículas (BOHMER; ZEEUW; KOPER, 1998).

### 3.7 Biospeckle ou Speckle dinâmico

Os métodos de análise que utilizam técnicas não destrutivas têm sido de grande importância na avaliação e monitoramento de propriedades biológicas. É por isso que biospeckle laser tornou-se, ao longo dos anos, uma aplicação cada vez mais eficiente para a atividade de monitoramento, particularmente nas áreas da agricultura (ZDUNEK; CYBULSKA, 2011).

O speckle laser dinâmico, também conhecido como biospeckle laser, é o resultado da geração de padrões de interferência formados quando uma amostra biológica é irradiada por uma luz coerente, como uma fonte de laser, permitindo o monitoramento de atividades relacionadas aos diversos fenômenos físico-químicos presentes em um tecido biológico (RABAL; BRAGA JUNIOR, 2008). Na Figura 2 é possível observar o padrão estático do biospeckle laser, que no tempo apresenta uma mudança de intensidade e de posição dos grãos de speckle, cuja dinâmica apresenta um fervilhamento que é o alvo das medidas de atividade.



Figura 2 Biospeckle formado por uma semente de milho  
Fonte: Braga Júnior (2000).

O termo em inglês, speckle se refere ao granulado presente nas imagens que se formam a partir das interferências dos raios que retornam da superfície iluminada por uma luz coerente. Esse espalhamento é resultante da rápida absorção e reemissão da energia do campo eletromagnético da luz pelos átomos do material (BRAGA JUNIOR, et al., 2009). Caso os elementos espalhadores ou dispersores (estruturas microscópicas do material iluminado) encontrem em movimento, o padrão de interferência formado também será dinâmico e suas características estarão correlacionadas às propriedades dinâmicas da superfície iluminada. O speckle irá variar com o tempo, originando como resultado um ferverilhamento, conhecido como speckle dinâmico, ou biospeckle, se a superfície em questão for de origem biológica. Nesse caso é possível avaliar o grau de atividade biológica da superfície por meio das características dinâmicas do biospeckle.

Várias aplicações desta técnica são encontradas na literatura, como o monitoramento de maturidade e bruising em frutos (PAJUELO et al., 2003; RABELO et al., 2005), predição e identificação de danos internos em batatas (COSTA, 2011), determinação de mudanças fisiológicas em cenoura minimamente processada (ALVES, 2012), identificação de fungos em sementes (BRAGA JÚNIOR et al., 2005), monitoramento da mobilidade em sêmen animal (CARVALHO et al., 2009), acompanhamento do crescimento de raízes em cultura de tecidos (BRAGA JÚNIOR et al., 2009), avaliação de processos transientes em sorvetes (SILVA et al., 2010) e determinação de fenômenos biológicos relacionados à maturação da carne bovina (AMARAL et al., 2013).

### 3.8 Técnicas de processamento das imagens do Biospeckle laser

O biospeckle laser por ser um método dinâmico deve ser analisado com técnicas de processamento de imagem, uma vez que a observação visual direta não permite quantificá-lo (RABAL; BRAGA JUNIOR, 2008).

#### 3.8.1 História Temporal do Padrão do Speckle (THSP)

Para obter informações de níveis de atividade em um material iluminado pelo laser, uma ferramenta útil é a História Temporal do Padrão de Speckle (THSP do inglês “Time History Speckle Pattern), que é uma matriz formada por uma coleção de pixels no tempo representada pela Figura 3 (OULAMARA et al., 1989; XU et al., 1995; ARIZAGA et al., 1999). Essa imagem consiste na coleta da mesma fileira de pixels na imagem em instantes sucessivos montando uma imagem intermediária com a colocação dessas linhas lado a lado (THSP).

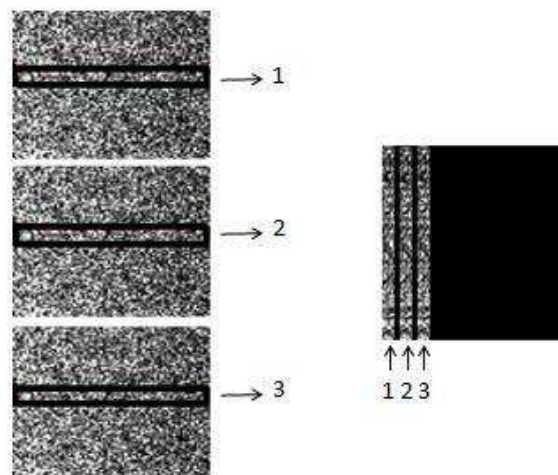


Figura 3 História Temporal do Padrão do Speckle (THSP)

Fonte: Arizaga et al. (1999).

No THSP, as linhas representam diferentes pontos no objeto e suas colunas, o nível de intensidade de cada pixel no tempo (OULAMARA et al., 1989; XU et al., 1995). Nesse caso, se ocorreu alguma mudança no material, essa mudança será transmitida para a dinâmica do speckle formado e, conseqüentemente, a linha observada será diferente da anterior. Portanto, se o resultado apresentar uma figura completamente distorcida é sinal que o movimento está intenso (Figura 4b). Por outro lado, se a figura formada for composta por linhas bem definidas, significa que não está ocorrendo mudança na formação do speckle (Figura 4a).

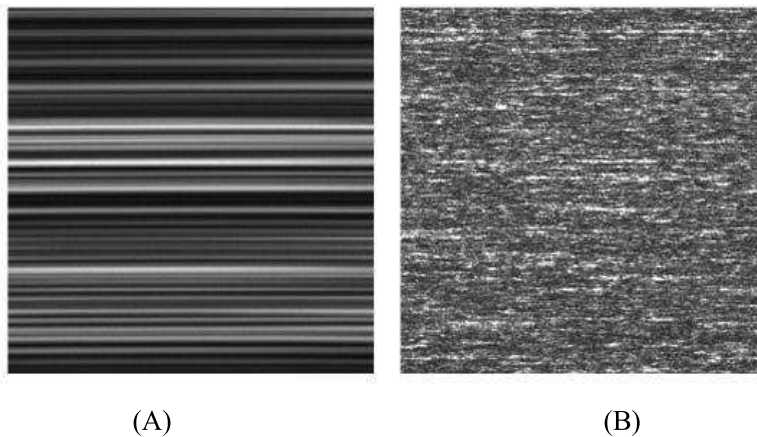


Figura 4 (A) THSP da amostra com baixa atividade e (B) THSP da amostra com alta atividade

Fonte: Nieri (2005).

Considerando que o THSP carrega informações da atividade do material em estudo, cada tipo de material pode apresentar um THSP diferente. Isso pode ser percebido por meio de inspeção visual, porém valores numéricos são necessários para efeito de comparação por meio de processos artificiais objetivos. Dessa forma, torna-se necessário transformar essa imagem em um

número ou índice de quantificação, por meio do método do Momento de Inércia (ARIZAGA et al., 1999).

### 3.8.2 Matriz de Ocorrência

O cálculo do Momento de Inércia transforma o THSP em uma Matriz de ocorrências denominada "cooccurrence matrix" (MOC) que é definida pela Equação (1):

$$MOC = [N_{ij}] \quad (1)$$

Onde:

$MOC$ : Matriz de ocorrências;

$N_{ij}$ : número de ocorrências de intensidades;

$i$ :  $i$ -ésima linha da MOC, com valores de intensidade entre 0 e 255;

$j$ :  $j$ -ésima coluna da MOC, com valores de intensidade entre 0 e 255.

A equação representa uma lógica que identifica quantas vezes ocorreu a intensidade  $i$ , seguida da intensidade  $j$ , que permite construir uma matriz de 256 x 256 representando os níveis de cinza em 8 bits que variam de 0 a 255, onde se faz o cômputo de todas as ocorrências. Uma vez montada a MOC, observa-se que a diagonal principal está relacionada a intensidades que não variaram no tempo, enquanto fora da mesma aparecem as ocorrências que caracterizam uma mudança no tempo (ARIZAGA et al., 1999).

Essa observação pode ser facilitada com a representação gráfica das ocorrências como mostra as Figuras 5 e 6.

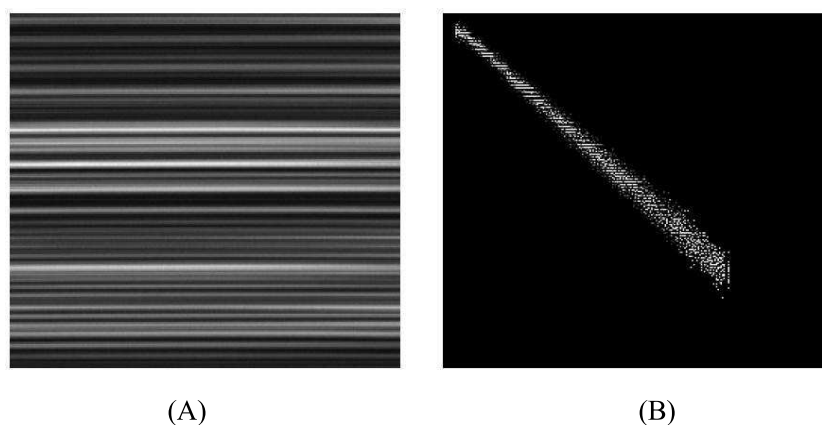


Figura 5 (a) THSP e (b) MOC da amostra com baixa atividade

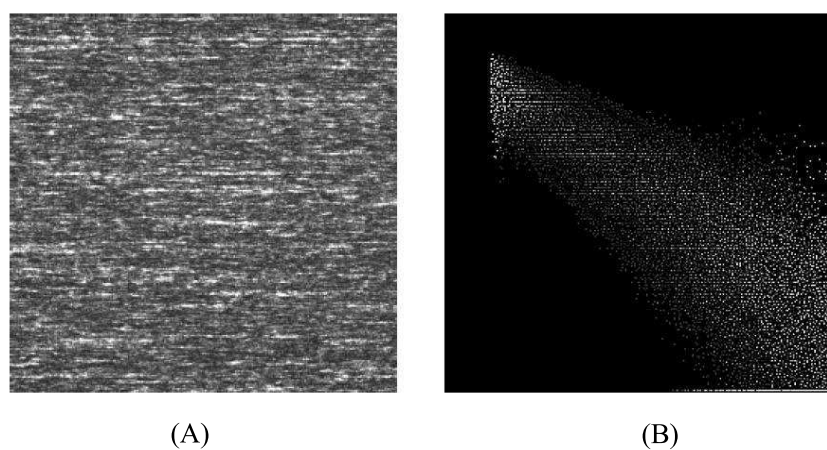


Figura 6 (a) THSP e (b) MOC da amostra com alta atividade

Fonte: Nieri (2005)

### 3.8.3 Momento de Inércia - MI

Segundo Arizaga et al. (1999), uma maneira de quantificar a medida da dispersão dos valores ao redor da diagonal principal pode ser construída como a soma dos valores da MOC vezes o quadrado da distância do ponto da MOC em

análise até a diagonal principal. Este é um momento de segunda ordem particularmente chamado de Momento de Inércia (MI). O valor do MI pode, então, ser encontrado de acordo com a Equação 2:

$$MI = \left( MOC[i, j] \times (i - j)^2 \right) \quad (2)$$

Onde:

$MI$  : valor do Momento de Inércia;

$MOC[i, j]$  : matriz de ocorrência;

$i$  :  $i$ -ésima linha da MOC, com valores de intensidade entre 0 e 255;

$j$  :  $j$ -ésima coluna da MOC, com valores de intensidade entre 0 e 255.

Dessa maneira, as ocorrências na diagonal principal não contribuem para aumentar o valor do Momento de Inércia (MI), enquanto que as ocorrências mais distantes da diagonal influenciam no valor final do MI (ARIZAGA et al., 1999).

Cardoso e Braga Júnior (2011) apresentam como proposta, uma nova normalização cuja matriz de ocorrência (MOC) inteira é igual a um, como mostra a equação 3.

$$MOC[i, j] = \frac{MOC_{ij}}{\sum_{i,j} MOC_{ij}} \quad (3)$$

De acordo com o experimento proposto por esses autores, pode-se observar que MI com nova normalização apresentou baixo e estável coeficiente de variação (Figura 7). O MI e suas variantes como é o caso do Valor Absoluto das Diferenças (AVD) podem ser adotados para se obter o nível de atividade a



partir do biospeckle, e a escolha da melhor abordagem precisa ser realizada em forma conjunta e relativizada. Sendo que a capacidade de manter a repetibilidade dos dados deve ser testada de acordo com o material analisado (CARDOSO; BRAGA JÚNIOR, 2011).

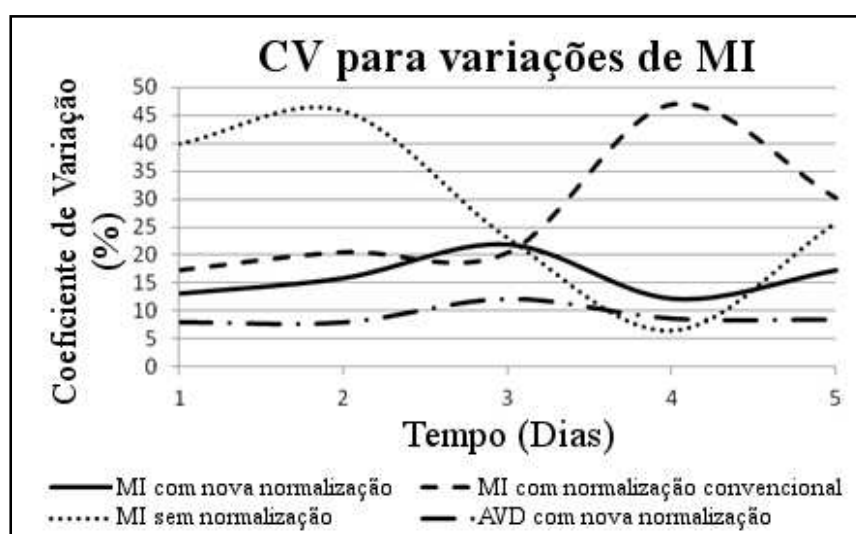


Figura 7 Coeficiente de variação dos MI durante a secagem de bananas  
Fonte: Cardoso e Braga Júnior (2011).

### 3.9 Microscopia

A microscopia está presente nas pesquisas a fim de estudar as influências das condições de processamento e da adição de ingredientes sobre a estrutura dos alimentos. Microscopia óptica e eletrônica é frequentemente usada para detectar mudanças microestruturais durante o amadurecimento, armazenamento refrigerado, adição de pré-tratamentos, secagem e congelamento no tecido vegetal (RENO; PRADO; RESENDE, 2011).

Fenômeno de recristalização de açúcares, influenciado pela temperatura ambiental e atividade de água em alimentos desidratados, é de grande significância econômica e vem sendo objeto de estudos em microscópios.

### **3.9.1 Microscopia eletrônica de varredura**

Na microscopia eletrônica de varredura, a imagem é formada pelos elétrons secundários emitidos da superfície do espécime irradiado pelo feixe de elétrons primários ou pelos elétrons retroespalhados (que geram imagens de pior qualidade, mas que podem indicar diferenças na composição elementar da amostra) (ALVES, 2006).

Apesar do fato de o microscópio eletrônico de varredura (Scanning electron microscope) envolver certa complexidade de mecanismos para a aquisição da imagem, o resultado final proporcionado consiste em imagens com uma aparência tridimensional característica de fácil interpretação, de grande utilidade para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. Todavia, a grande vantagem do microscópio eletrônico de varredura em relação ao microscópio de luz consiste em seu alto poder de resolução que se situa na ordem de 2 a 5 nm.

Portanto, o microscópio eletrônico de varredura tem como vantagem a capacidade de apresentar exames de alta resolução tridimensional da topologia da superfície do material analisado. Sendo adequado para avaliação da morfologia das partículas em pó, podendo oferecer importantes conclusões sobre a influência da composição, parâmetros de processamento e armazenamento (ALVES, 2007).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Obtenção e preparo das amostras**

Os maracujás (*Passiflora eduli f. flavicarpa*) obtidos no município de Lavras MG foram previamente higienizados, sanificados, cortados para a retirada da polpa juntamente com a semente e, posteriormente, processados em despolpador de frutas (Tomasi - modelo DPT-50), obtendo, dessa maneira, polpa necessária para execução do trabalho.

### **4.2 Tratamentos pré-congelamento**

As polpas passaram por tratamentos pré-congelamento adicionando sacarose ou frutose na concentração de 5 g/100 g de polpa, além de etanol e maltodextrina nas concentrações 5 e 10 g/100 g de polpa, obtendo dessa maneira os seguintes sistemas, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 Descrição dos tratamentos pré-congelamento utilizados para execução do experimento

Sistemas	Concentrações
0	Polpa de maracujá <i>in natura</i>
1	5 g de etanol/100 g de polpa
2	10 g de etanol/100 g de polpa
3	5 g de maltodextrina/100 g de polpa
4	10 g de maltodextrina/100 g de polpa
5	5 g de sacarose/100 g de polpa
6	5 g de sacarose e 5 g de etanol/100 g de polpa
7	5 g de sacarose e 10 g de etanol/ 100 g de polpa
8	5 g de sacarose e 5 g de maltodextrina/100 g de polpa
9	5 g de sacarose e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa
10	5 g de frutose/100 g de polpa
11	5 g de frutose e 5 g de etanol/100 g de polpa
12	5 g de frutose e 10 g de etanol/100 g de polpa
13	5 g de frutose e 5 g de maltodextrina/100 g de polpa
14	5 g de frutose e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa

### 4.3 Liofilização

As polpas de maracujá foram colocadas em potes de vidro com capacidade de 100mL, utilizando apenas 50% do volume do pote e, submetidas ao congelamento em ar estático em congelador (deep freezer; REVCO, Asheville, USA), à temperatura de -80 °C.

Posteriormente, foram conduzidas a um liofilizador piloto (Liobras - L101, Brasil) à temperatura de -40 °C e pressão de vácuo de 0.998 mbar. O tempo para a liofilização das amostras foi de 96 horas.

Após o término da liofilização, as amostras foram armazenadas em dessecadores contendo pentóxido de fósforo até o momento das análises.

#### **4.4 Comportamento de sorção**

Para determinação do comportamento de sorção, foram pesadas em placas de Petri, aproximadamente 1,5 gramas de sólidos seco referente a cada sistema. Estes foram colocados em dessecadores herméticos, utilizando soluções saturadas de sais com diferentes atividades de água: LiCl, 0.113; Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.529; NaCl, 0.753; BaCl<sub>2</sub>, 0.903.

As soluções saturadas de sais foram acondicionadas à temperatura de 19 °C e a massa de água adsorvida foi determinada por meio da pesagem em balança analítica. As amostras permaneceram nesses ambientes até atingir o equilíbrio.

As análises foram feitas inicialmente a cada 12 horas (2° e 3° dia), 24 horas (3° ao 10° dia) e, 48 horas até atingir o equilíbrio (28° dia).

#### **4.5 Biospeckle laser**

Ao mesmo tempo em que as amostras eram pesadas para determinação do comportamento de sorção, estas foram iluminadas com uma luz coerente e os padrões de interferência formados pela interação da luz com o material estudado foram capturados por uma câmera CCD de 640 x 486 pixels, com uma velocidade de obturador de 1/60 s. A luz coerente utilizada foi um laser de HeNe, comprimento de onda de 632 nm, potência de 10 mW, ampliadas por um conjunto de lentes suficientes para cobrir toda a amostra. Em cada sessão de iluminação foi armazenado um conjunto de 128 imagens em níveis de cinza (8 bits), relativas aos speckle dinâmico em intervalos de 0,08s.

A análise das imagens, provenientes da iluminação das amostras pelo laser, foi realizada por meio da construção da História Temporal do Padrão do Speckle (THSP) e obtenção do Momento de Inércia por meio do software MATLAB (ARIZAGA et al., 1999).

Foi avaliada a influência da normalização da matriz de ocorrência (MOC) nos resultados e, definida a normalização que melhor ajustou ao comportamento de sorção da polpa de maracujá liofilizada.

#### **4.6 Microscopia eletrônica de varredura**

Para análise da microscopia eletrônica de varredura, os pós liofilizados foram colocados com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio (stubs), recobertos com ouro em um evaporador (Bal-tec - SCDA50, Balzers, Liechtenstein) e visualizados em um microscópio eletrônico de varredura (Mevleo-Evo40xvp - Carl Zeiss, Oberkochen, Germany), a uma tensão de aceleração de 20KV. As eletromicrografias foram processadas utilizando o software Corel Draw Photo paint X5.

#### **4.7 Calorimetria diferencial de varredura**

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi determinada por calorimetria diferencial de varredura utilizando um DSC-60A (Shimadzu) acoplado a um computador para aquisição e tratamento dos dados. Foi empregado um sistema para controle de temperatura utilizando nitrogênio líquido.

O instrumento foi calibrado para temperatura e fluxo de calor com (T=156,6 ± 6 °C e  $\Delta H$ = -30,25 J/g) e zinco (T=28,5 ± 1,5 °C e  $\Delta H$ = 104,71 J/g).

Amostra desidratada de cada formulação com cerca de 5mg foi transferida para uma panela, que foi pesada e selada imediatamente. Sendo utilizada como referência uma panela similar vazia.

As amostras foram resfriadas a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a varredura foi feita por aquecimento, a  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de  $-80$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por meio de um declínio endotérmico foi determinada a transição vítrea.

#### 4.8 Delineamento experimental

Para interpretação dos dados (massa de água adsorvida e momento de inércia) referentes às análises realizadas ao longo do tempo (comportamento de sorção e biospeckle laser), o delineamento Fatorial com Parcelas Subdivididas no Tempo ( $15 \times 4$ ) com três repetições foi realizado. Sendo os sistemas pré-congelamento, fator A e, as umidades relativas (LiCl, 0.113;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 0.529; NaCl, 0.753;  $\text{BaCl}_2$ , 0.903), fator B. Os resultados foram interpretados pela Análise de Variância (ANOVA) considerando 5% de significância por meio do software SAS.

Para analisar o efeito tempo para as variáveis massa de água adsorvida e momento de inércia foi realizado o ajuste dos dados ao modelo de regressão assintótica (Equação 4) (PINHEIRO; BATES, 2000).

$$Y(X) = \varphi_1 + (\varphi_2 - \varphi_1) \text{EXP}[-\text{EXP}(\varphi_3)X] \quad (4)$$

Onde:

$Y$  = massa de água adsorvida; momento de inércia;

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  = parâmetros estimados pelo software SAS;

$X$  = tempo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Comportamento de sorção

Os resultados da Análise de Variância (ANOVA) para o comportamento de adsorção da polpa de maracujá liofilizada adicionada de agentes veiculares estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Análise de Variância (ANOVA) para variável massa de água adsorvida

<b>Efeito</b>	<b>GL/num</b>	<b>GL/den</b>	<b>Valor F</b>	<b>Pr&gt;F</b>
Sistemas	14	114	4,27	<,0001
Umidades Relativas	3	114	1549,87	<,0001
Sistemas*Umidade	42	114	1,69	0,0153
Tempo	20	40	544,43	<,0001
Sistemas*Tempo	280	2273	3,36	<,0001
Umidade*Tempo	60	2274	1048,62	<,0001
Sistemas*Umidade*Tempo	840	2273	1,46	<,0001

O comportamento de adsorção dos pós de maracujá é um processo dinâmico, sendo assim, a Tabela 3 mostra um estudo da interação (sistemas\*umidade\*tempo) em relação ao efeito tempo ( $P<0,05$ ).



Tabela 3 Efeito de tempo ( $P < 0,05$ ) para variável massa de água adsorvida dos sistemas nas umidades relativas (0,113; 0,529; 0,753; 0,903)

<b>Concentração/100 g de polpa</b>	<b>0,113</b>	<b>0,529</b>	<b>0,753</b>	<b>0,903</b>
Polpa de maracujá <i>in natura</i>	0,9074	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de etanol	0,9903	<,0001	<,0001	<,0001
10 g de etanol	0,9798	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de maltodextrina	0,9887	<,0001	<,0001	<,0001
10 g de maltodextrina	0,9998	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de sacarose	0,9986	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de sacarose e 5 g de etanol	0,9371	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de sacarose e 10 g de etanol	0,9548	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de sacarose e 5 g de maltodextrina	1,0000	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de sacarose e 10 g de maltodextrina	1,0000	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de frutose	0,9886	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de frutose e 5 g de etanol	0,9856	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de frutose e 10 g de etanol	0,8691	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de frutose e 5 g de maltodextrina	0,9995	<,0001	<,0001	<,0001
5 g de frutose e 10 g de maltodextrina	1,0000	<,0001	<,0001	<,0001

Nos sistemas analisados, não houve ( $P > 0,05$ ) efeito de tempo para a umidade relativa 0,113. Independente do agente veicular adicionado à polpa de

maracujá, a sorção de água dos pós apresenta comportamento semelhante ao longo do tempo para uma baixa umidade relativa (0,113). De acordo com Marques, Ferreira e Freire (2007), em baixas atividades de água, a água pode ser adsorvida apenas com os grupos hidroxila da superfície do açúcar cristalino. Portanto, a quantidade de água adsorvida é baixa na região. A dissolução do açúcar ocorre nas altas atividades de água, quando o açúcar cristalino é convertido em um açúcar amorfo. A quantidade de água adsorvida aumenta acentuadamente após esta transição, devido ao aumento do número de sítios de adsorção mediante a ruptura da estrutura cristalina.

Enquanto que, nas umidades relativas 0,529; 0,753 e 0,903 houve ( $P < 0,05$ ) efeito de tempo para todos os sistemas. Ou seja, dependendo da umidade relativa de armazenamento, porém independente do tipo de agente veicular adicionado, todos os sistemas apresentaram em algum momento do período de armazenamento, significativa massa de água adsorvida.

As Figuras 8 (A, B, C) mostram as curvas obtidas pelo ajuste ao modelo de regressão assintótica, representando o comportamento de adsorção dos sistemas em estudo nas umidades relativas 0,529; 0,753 e 0,903 respectivamente.

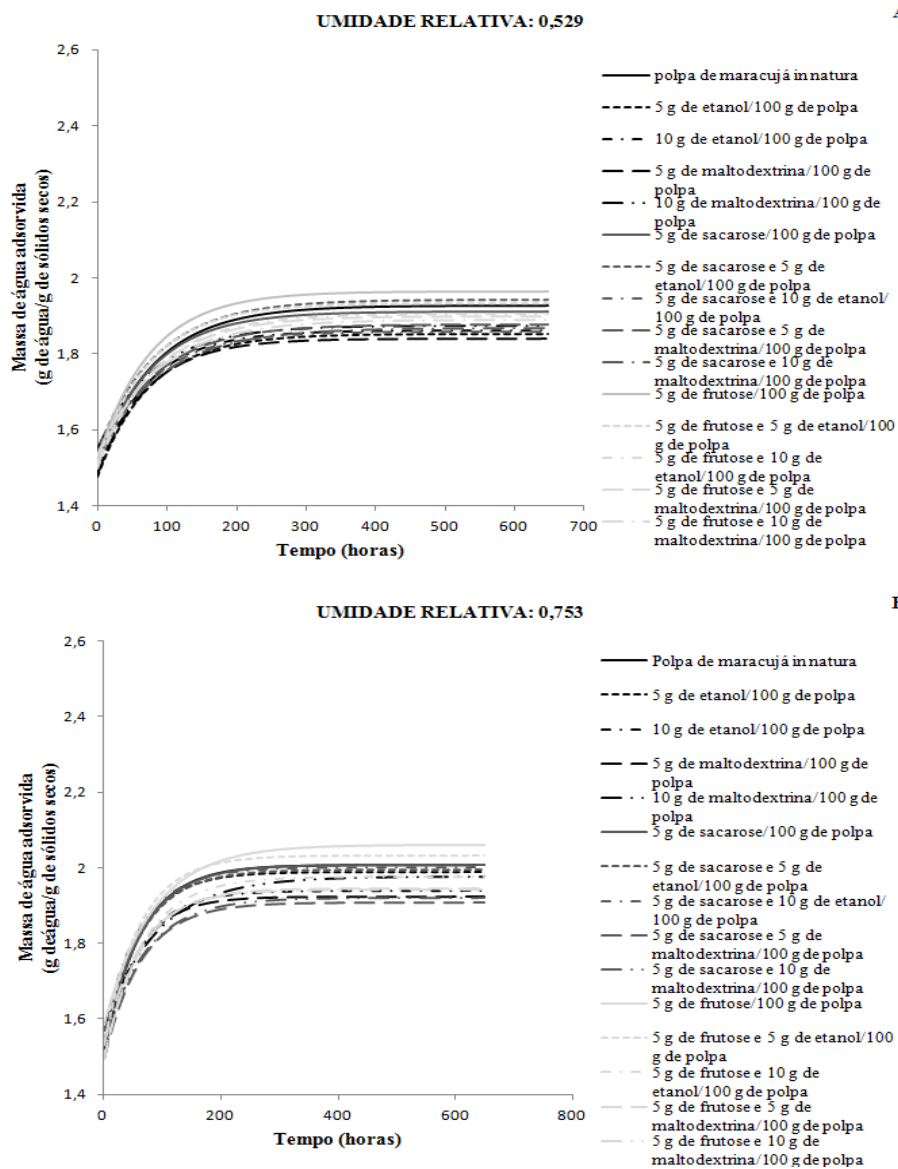
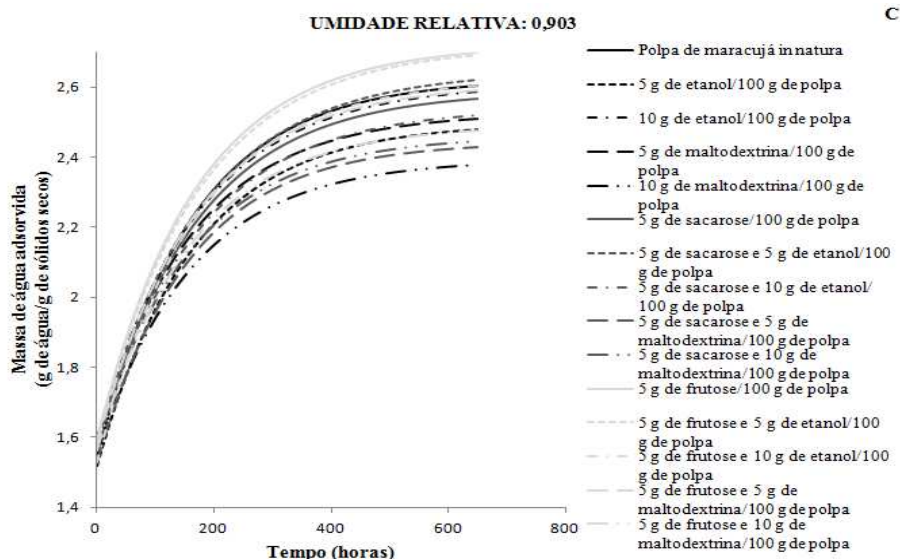


Figura 8 (A) Massa de água adsorvida dos sistemas na umidade relativa 0,529;  
(B) Massa de água adsorvida dos sistemas na umidade relativa 0,753;  
(C) Massa de água adsorvida dos sistemas na umidade relativa 0,903.

(...continua..)

“Figura 8, conclusão”



As Figuras 8 (A, B, C) mostram que o teor de umidade em equilíbrio é proporcional ao aumento da umidade relativa em temperatura constante de armazenamento, fenômeno comum de ocorrer em materiais alimentares, pois a pressão de vapor da água presente nos alimentos aumenta em ambientes com umidades relativas crescentes (YU; LI, 2012).

Na umidade relativa intermediária 0,529 (Figura 8A), tanto o sistema com adição de etanol, quanto o sistema com adição de maltodextrina se destacam por apresentar menor adsorção de água ao longo do tempo. Enquanto que, nas umidades relativas 0,753 e 0,903 (Figura 8B e 8C), o sistema envolvendo maltodextrina e, os sistemas envolvendo sacarose e maltodextrina mostram menor potencial de adsorção de água ao longo do tempo.

Em relação ao etanol, a forte interação com a água, proveniente da formação de pontes de hidrogênio, acarreta supersaturação do sistema e cristalização das moléculas de açúcares (ALVES et al., 2010). Comportamento

semelhante foi verificado no trabalho de Carlos, Resende e Cal-Vidal (2005) que, ao verificarem a influência da adição de álcoois ao sistema modelo antes do processo de liofilização apresentaram maior organização da estrutura cristalina e, conseqüentemente, adsorção de água menos pronunciada quando expostos às condições controladas de temperatura e umidade relativa.

Em relação à presença da maltodextrina, Rodríguez-Hernández et al. (2005) em seu trabalho com secagem por atomização do suco de palma forrageira também observaram que os pós produzidos com maltodextrina tiveram índice de umidade mais baixa. Além de favorecer o aumento da temperatura de transição vítrea, as diferenças na adsorção de água também podem ser explicadas pela estrutura química do agente. O fenômeno de adsorção de água por um carboidrato é atribuído às ligações entre o hidrogênio presente nas moléculas de água e os grupos hidroxila disponíveis nas regiões amorfas do substrato, bem como na superfície das regiões cristalinas, ou seja, quanto menos hidrolisada a maltodextrina, menos grupos hidrofílicos e menor adsorção de água.

O sistema constituído por frutose apresenta alta capacidade de adsorção tanto na umidade relativa intermediária (0,529), quanto nas altas umidades relativas (0,753 e 0,903) analisadas. Isso porque sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água que sólidos cristalinos a baixas umidades relativas e somente em altas umidades relativas é que ambos absorvem quantidades similares. Além disso, a frutose é mais higroscópica que a sacarose nas mesmas condições de umidade relativa e temperatura (ALVES, 2007).

Na umidade relativa de 0,903 as curvas apresentaram íngremes ao longo do tempo com estabilização da massa detectada a partir de 600 horas de armazenamento (Figura 8C). Portanto, para armazenamento de pós que apresentam um caráter higroscópico, como a polpa de maracujá liofilizada, este

valor de umidade relativa do ambiente circundante não é recomendável, mesmo com adição de agentes veiculares.

## **5.2 Biospeckle laser**

O Momento de Inércia (MI) com a nova normalização proposta por Cardoso (2011) apresentou melhor ajuste aos dados representativos do comportamento de adsorção, sendo definido para interpretação dos resultados. No entanto, a capacidade de manter a repetibilidade dos dados deve ser testada de acordo com o material analisado.

Os resultados da Análise de Variância (ANOVA) do padrão do speckle da polpa de maracujá liofilizada e adicionada de agentes veiculares estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Análise de Variância (ANOVA) para variável momento de inércia

<b>Efeito</b>	<b>GL/num</b>	<b>GL/den</b>	<b>Valor F</b>	<b>Pr&gt;F</b>
Sistemas	14	114	3,03	0,0005
Umidade	3	114	209,48	<,0001
Sistemas *Umidade	42	114	5,61	<,0001
Tempo	20	39,3	25,28	<,0001
Sistemas *Tempo	280	2258	1,65	<,0001
Umidade*Tempo	60	2261	26,21	<,0001
Sistemas *Umidade*Tempo	840	2258	1,34	<,0001

O padrão do speckle dos pós de maracujá é variável ao longo do tempo de armazenamento em diferentes umidades relativas. Sendo assim, a Tabela 5 mostra um estudo da interação (sistemas\*umidade\*tempo) em relação ao efeito tempo ( $P < 0,05$ ).

Tabela 5 Efeito de tempo ( $P < 0,05$ ) para variável momento de inércia dos sistemas nas umidades relativas (0,113; 0,529; 0,753; 0,903)

<b>Concentração/100 g de polpa</b>	<b>0,113</b>	<b>0,529</b>	<b>0,753</b>	<b>0,903</b>
Polpa de maracujá <i>in natura</i>	0,9739	0,0431	0,2387	0,1187
5 g de etanol	1,0000	0,6838	0,0353	0,3430
10 g de etanol	1,0000	0,1010	0,0002	0,0431
5 g de maltodextrina	0,3118	0,0108	0,2958	<,0001
10 g de maltodextrina	0,9997	<,0001	0,0001	<,0001
5 g de sacarose	0,0390	0,0012	0,0522	<,0001
5 g de sacarose e 5 g de etanol	0,9757	0,0006	0,0003	<,0001
5 g de sacarose e 10 g de etanol	0,9843	0,8676	0,8186	<,0001
5 g de sacarose e 5 g de maltodextrina	0,7533	<,0001	0,0104	<,0001
5 g de sacarose e 10 g de maltodextrina	0,9990	0,0023	0,0004	<,0001
5 g de frutose	<,0001	0,7394	0,1894	<,0001
5 g de frutose e 5 g de etanol	1,0000	0,0001	0,4661	<,0001
5 g de frutose e 10 g de etanol	0,3685	0,7616	0,9186	<,0001
5 g de frutose e 5 g de maltodextrina	0,9989	0,0228	0,0080	<,0001
5 g de frutose e 10 g de maltodextrina	0,9984	0,0340	0,1524	<,0001

Existe efeito de tempo ( $P < 0,05$ ) na umidade relativa 0,113 somente para os sistemas constituídos por 5 g de sacarose/100 g de polpa e, 5 g de frutose/100



g de polpa. Possivelmente uma mudança no padrão de atividade do speckle foi observado em função da reorganização estrutural do sistema.

Sistemas constituídos por sacarose ou frutose, em baixas umidades relativas, apresentam um aumento inicial da atividade de água seguido de redução e nivelamento dessa atividade. Esse fenômeno é atribuído à transformação do estado amorfo dos açúcares presentes nas polpas desidratadas para o estado cristalino, devido à quantidade de sítios adsorvidos na estrutura amorfa (ALVES et al., 2010).

Para o sistema constituído por 5 g de etanol/100 g de polpa houve efeito ( $P < 0,05$ ) de tempo na umidade relativa 0,753, ou seja, uma mudança no padrão do speckle foi observada nessa umidade. Enquanto que, para o sistema constituído por 10 g de etanol/100 g de polpa, o mesmo efeito ( $P < 0,05$ ) foi observado tanto na umidade relativa de 0,753 quanto na umidade relativa de 0,903.

A adição de solventes orgânicos como agentes veiculares, tais como alcoóis, antes do congelamento, reduz significativamente a solubilidade do açúcar constituinte e promove a sua cristalização pela supersaturação do sistema (ALVES et al., 2010; ALVES et al., 2008, CARLOS; RESENDE; CAL-VIDAL, 2005).

Quando existe a formação de estrutura cristalina no sistema, uma mudança no padrão de atividade do speckle é percebida somente nas altas umidades relativas. Quanto maior o grau de cristalinidade presente no material desidratado, menor a higroscopicidade do mesmo, menor a difusividade de água do ambiente para o material desidratado e menor a sensibilidade do speckle que detecta a movimentação da água.

O aumento da concentração de etanol diminui a temperatura de congelamento ( $T_c$ ) do sistema, entretanto essa temperatura pode não ser atingida na prática e, conseqüentemente, interferir no processo de cristalização. Tal fato é

justificado pelo efeito ( $P < 0,05$ ) de tempo para o sistema constituído por 10 g de etanol/100 g de polpa, onde a mudança no padrão do speckle é perceptiva tanto na umidade relativa 0,753 quanto na umidade relativa 0,903.

A combinação de etanol e açúcares (sacarose e frutose) nos pós obtidos da polpa de maracujá faz com que as moléculas de água e etanol tenham maior interação, promovida por intermédio das ligações de hidrogênio. Com isso, a interação da água com a sacarose, que pode ser tanto dipolo-dipolo como ligação de hidrogênio, fica enfraquecida, pois ocorre um tipo de “competição”, devido ao “fortalecimento” das interações água-etanol em relação à água e ao açúcar, o que diminui, parcialmente, a solubilidade desse carboidrato, facilitando a sua cristalização e redução da higroscopicidade (ALVES et al., 2010). De acordo com os resultados de momento de inércia, a redução no potencial higroscópico desses sistemas é dependente da concentração de etanol, pois nos sistemas constituídos por 5 g de sacarose e 10 g de etanol/100 g de polpa e, 5 g de frutose e 10 g de etanol/100 g de polpa houve efeito ( $P < 0,05$ ) de tempo somente na umidade relativa 0,903. Enquanto que, nos sistemas constituídos por 5 g de sacarose e 5 g de etanol/100 g de polpa e, 5 g de frutose e 5 g de etanol/100 g de polpa houve efeito ( $P < 0,05$ ) de tempo em umidades intermediárias.

Todos os sistemas envolvendo o agente veicular maltodextrina apresentaram mudança no padrão do speckle a partir da umidade relativa 0,529. Comportamento semelhante ao observado pela variável massa de água adsorvida indica possível uso da metodologia óptica na substituição do método gravimétrico para simulação do comportamento de adsorção de pós adicionados de maltodextrina. No entanto, para esses sistemas analisados, não houve uma mudança de padrão que possa inferir sobre cada sistema.

A incorporação de maltodextrina à polpa reduz a capacidade de absorção de água do pó, devido a sua natureza menos higroscópico. Porém, de acordo com o trabalho de Fabra et al. (2011), o teor de água em equilíbrio de pós

contendo maltodextrina a uma dada umidade relativa foi menor que o que corresponde à maltodextrina livre. Este efeito foi mais pronunciado à medida que a proporção de maltodextrina/polpa é aumentada e a partir da umidade relativa 0,5. A diminuição na proporção de sólidos solúveis de baixo peso molecular nos pós contendo maltodextrinas reduziu o efeito de solvente da água, o qual atua em umidade relativa  $> 0,5$  responsável pelo aumento acentuado da capacidade de retenção de água do material, aumentando a mobilidade e a capacidade de reação do substrato molecular.

A Figura 9 (A) e a Figura 9 (B) mostram as curvas obtidas pelo ajuste ao modelo de regressão assintótica, representando o comportamento do padrão do speckle dos sistemas nas umidades relativas 0,529 e 0,753 respectivamente.

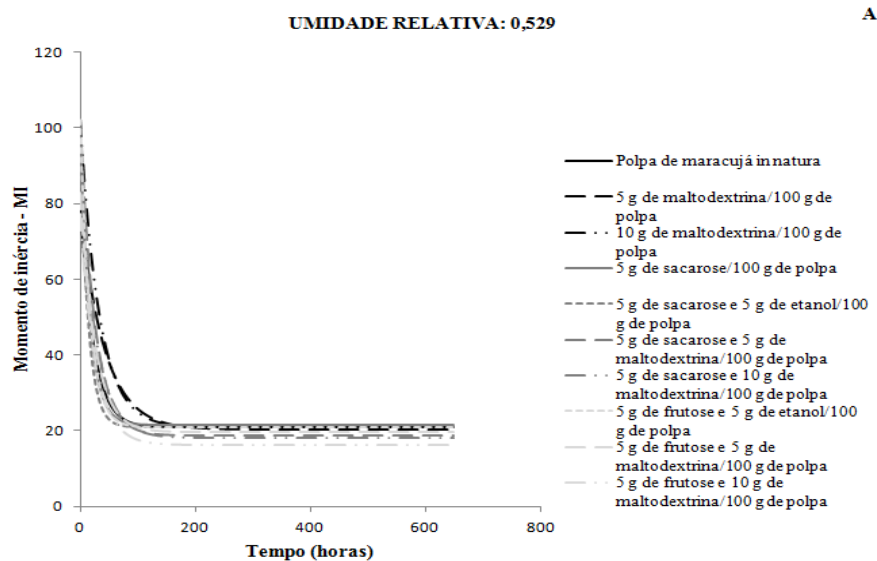
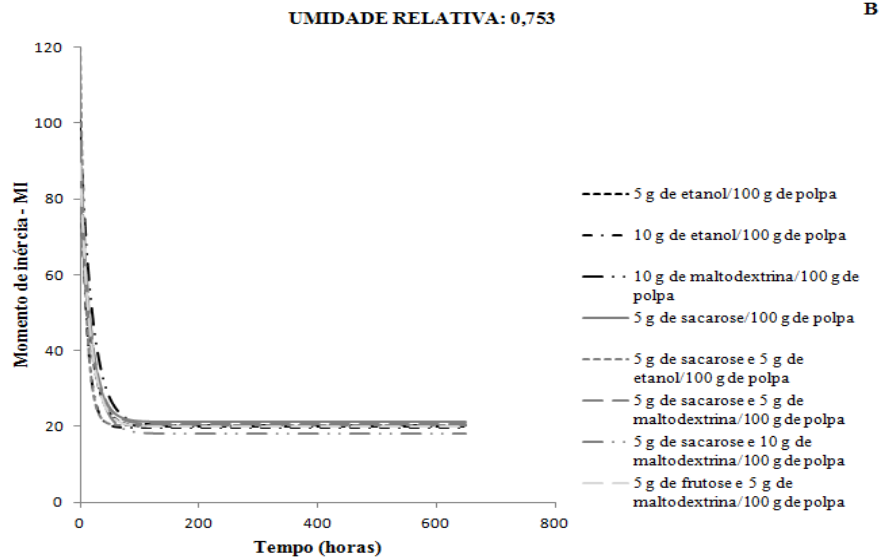


Figura 9 (A) Momento de inércia dos sistemas na umidade relativa 0,529; (B) Momento de inércia dos sistemas na umidade relativa 0,753

(...continua...)

“Figura 9, conclusão”



Por meio das análises gráficas foi possível verificar que o comportamento do speckle ao longo do tempo se assemelha ao comportamento padrão de adsorção, tal fato é justificado pelo bom ajuste ao modelo representativo desse comportamento padrão de adsorção. No entanto, para a umidade relativa 0,903, devido à sensibilidade da ferramenta óptica, o mesmo comportamento não é observado. Possivelmente, nessa umidade o material em estudo está saturado e trocas com o ambiente começam a ocorrer durante as análises, comprometendo o resultado e, conseqüentemente a eficiência da ferramenta óptica.

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura mostra o exame da superfície dos pós de maracujá *in natura* e, adicionado de agentes veiculares (sacarose, frutose, álcool e maltodextrina), em caráter tridimensional.

O sistema constituído por polpa *in natura* de maracujá liofilizada (Figura 10A) e os sistemas submetidos ao pré-tratamento com adição de etanol (Figura 10B e 10C) mostram que o etanol atua como meio de indução para o processo de cristalização dos açúcares. No entanto, a velocidade de crescimento do cristal e o processo de cristalização dependem das concentrações dos componentes envolvidos. Comportamento semelhante foi verificado no trabalho sobre polpa de pequi liofilizada de Alves et al. (2010) que observaram estruturas com elevado grau de porosidade.

De acordo com os resultados da ferramenta óptica, biospeckle, a estrutura cristalina promove menor absorção e, conseqüentemente, menor difusividade de água. Sendo possível a detecção da mudança no padrão do speckle somente nas altas umidades relativas.

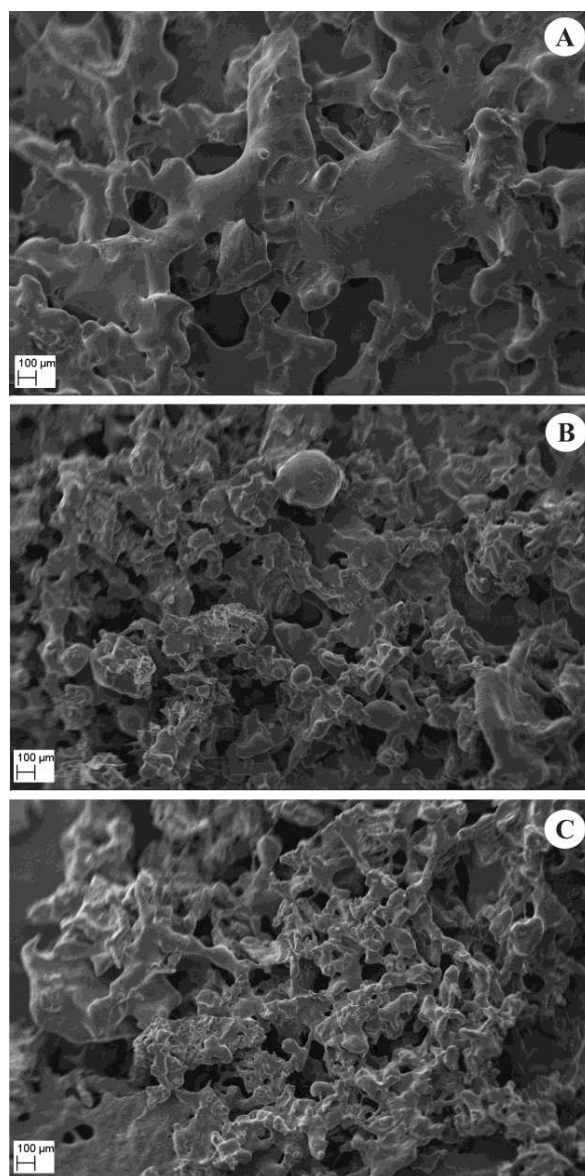


Figura 10 Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) *in natura*; B) 5 g de etanol/100 g de polpa; C) 10 g de etanol/100 g de polpa

No sistema constituído por sacarose na concentração de 5 g de sacarose/100 g de polpa (Figura 11A) observam-se estruturas em que não há existência de qualquer simetria e a predominância de formas arredondadas características da sacarose amorfa. Enquanto que, nos sistemas submetidos ao pré-tratamento com sacarose e etanol observam-se um maior grau de organização das estruturas (Figura 11B e 11C), pois, neste caso, a sacarose atuou como núcleo no processo de cristalização. Segundo Alves et al. (2010), a combinação de sacarose e etanol é eficaz para induzir a formação de estruturas cristalinas caracterizadas por uma baixa porosidade e uma forte interação entre as partículas. Estas características indicam que a cristalização foi induzida durante o processo de liofilização e foi dependente da combinação de etanol e sacarose.

O biospeckle mostrou que variações intensas no padrão do speckle são facilmente perceptíveis, tanto nas baixas quanto nas altas umidades relativas, em estruturas tipicamente amorfas, como no caso dos sistemas constituídos por sacarose ou frutose. Nos sistemas constituídos por sacarose e etanol, a predominância de estruturas cristalinas promove mudanças no padrão do speckle nas altas umidades relativas, sendo tal fato dependente da concentração de etanol.

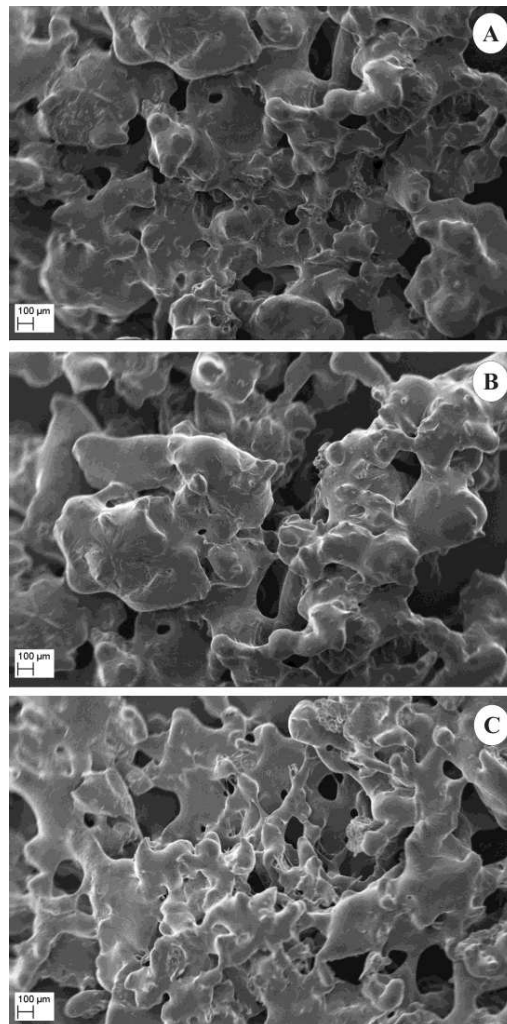


Figura 11 Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de sacarose/100 g de polpa; B) 5 g de sacarose e 5 g de etanol/100 g de polpa; C) 5 g de sacarose e 10 g de etanol/ 100 g de polpa

Observa-se no sistema constituído por frutose (Figura 12A), a formação de aglomerados e superfícies rugosas (pequenas depressões), apresentando estrutura tubular com bordas arredondadas, em que são evidentes as pontes líquidas formadas entre as partículas do pó liofilizado (fenômeno caking).



Mesmo adicionando etanol (Figura 12B e 12C), o aspecto pegajoso definido como um estado gomoso é evidente.

O estado gomoso é um estado transitório. Conforme ocorre a remoção da água, aumenta-se a viscosidade do produto e as moléculas perdem a mobilidade. Este estado conduz às modificações nas propriedades de fluxo e às mudanças na retenção de voláteis. Este tipo de comportamento em alimentos em pó dificulta a sua fluidez, bem como a solubilidade desses produtos. Como a frutose é um açúcar altamente higroscópico, ao ser armazenado, o pó liofilizado de maracujá absorve umidade resultando na ocorrência do estado gomoso. Isso dificulta a cristalização, mesmo com a adição de solventes orgânicos como os álcoois.

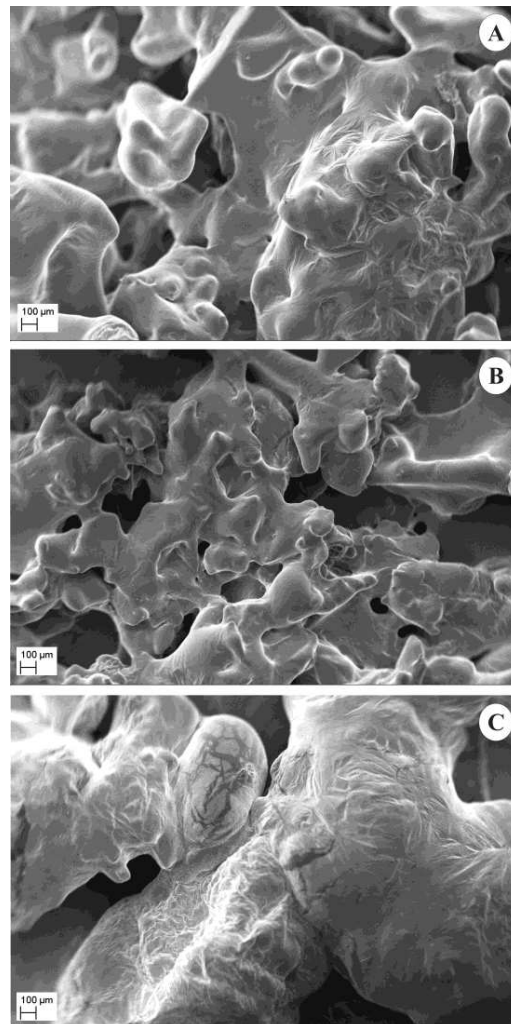


Figura 12 Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de frutose/100 g de polpa; B) 5 g de frutose e 5 g de etanol/100 g de polpa; C) 5 g de frutose e 10 g de etanol/100 g de polpa

Nos sistemas com adição de maltodextrina (Figura 13A e 13B), pode-se observar que a ação da maltodextrina melhora a estabilização da estrutura dos pós liofilizados, o que pode ser atribuído a diferentes mecanismos, incluindo o efeito sobre o processo de sorção de água e a temperatura de transição vítrea.

Resultados semelhantes podem ser observados no trabalho de Mosquera, Moraga e Martínez-Navarrete (2010), no qual a adição da maltodextrina em polpa de borojó antes da liofilização contribui para a estabilidade dos pós, diminuindo a higroscopicidade dos mesmos.

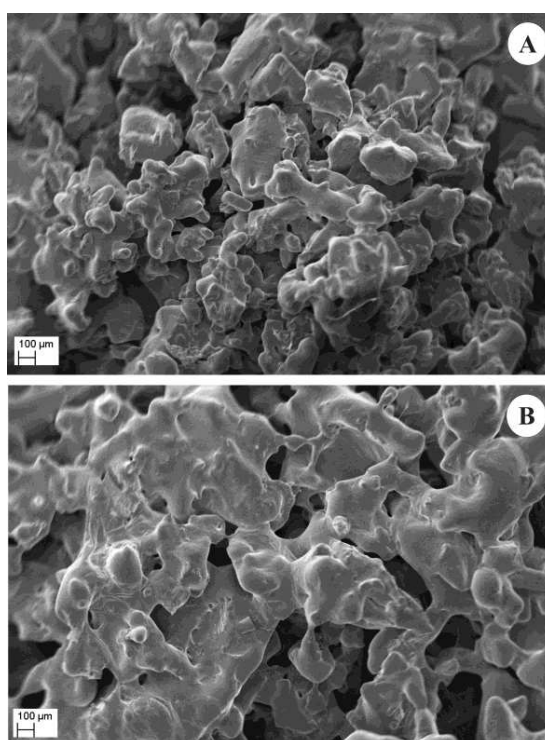


Figura 13 Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de maltodextrina/100 g de polpa; B) 10 g de maltodextrina/100 g de polpa

A presença de maltodextrina impede que açúcares como a sacarose (Figura 14A e 14B) se aglomerem formando uma estrutura endurecida, controlando dessa forma a cristalização dos pós. A combinação maltodextrina e sacarose reduz a concentração de açúcares amorfos e a quantidade de água absorvida, contribuindo de forma acentuada para a cristalização dos pós.

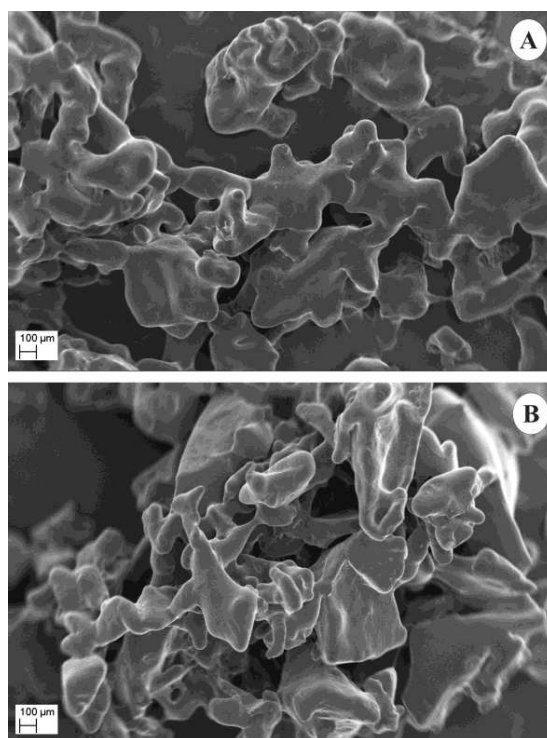


Figura 14 Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de sacarose e 5 g de maltodextrina/100 g de polpa; B) 5 g de sacarose e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa

Nos sistemas envolvendo frutose e maltodextrina (Figura 15A e 15B), observa-se menor efeito na cristalização, justamente pela alta higroscopicidade da frutose. De acordo com Audu, Loncin e Weisser (1978), os açúcares redutores, principalmente a frutose, são mais higroscópicos que a sacarose.

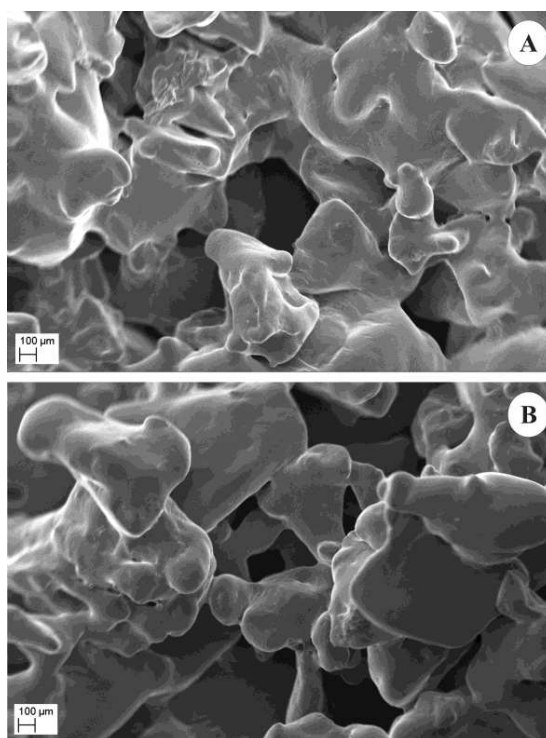


Figura 15 Eletromicrografias da polpa de maracujá liofilizada: A) 5 g de frutose e 5 g de maltodextrina/100 g de polpa; B) 5 g de frutose e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa

#### 5.4 Transição vítrea

Por meio dos termogramas da calorimetria diferencial de varredura para os sistemas constituídos por polpa de maracujá *in natura*, 5 e 10 g de etanol/100 g de polpa, 5 e 10 g de maltodextrina/100 g de polpa (Figura 16A); 5 g de sacarose/100 g de polpa, 5 g de sacarose + (5 e 10) g de etanol/100 g de polpa, 5 g de sacarose + (5 e 10) g de maltodextrina/100 g de polpa (Figura 16B); 5 g de frutose/100 g de polpa, 5 g de frutose + (5 e 10) g de etanol/100 g de polpa, 5 g de frutose + (5 e 10) g de maltodextrina/100 g de polpa (Figura 16C) é possível

observar que a presença dos agentes veiculares influenciam as capacidades térmicas específicas dos sistemas.

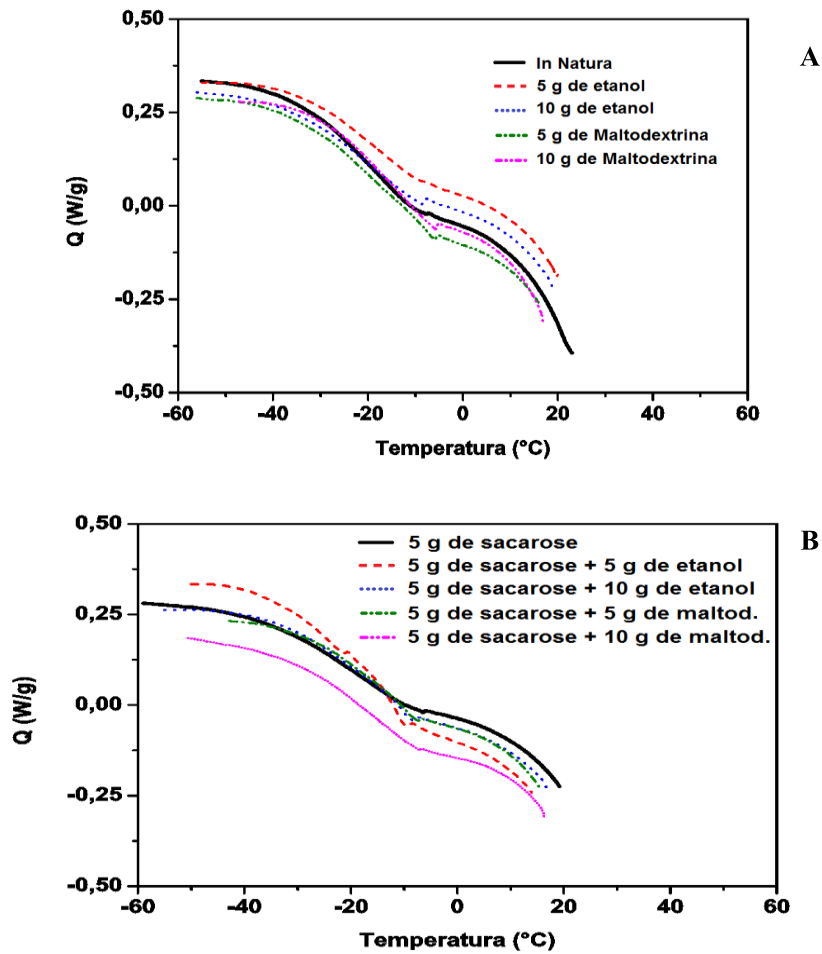
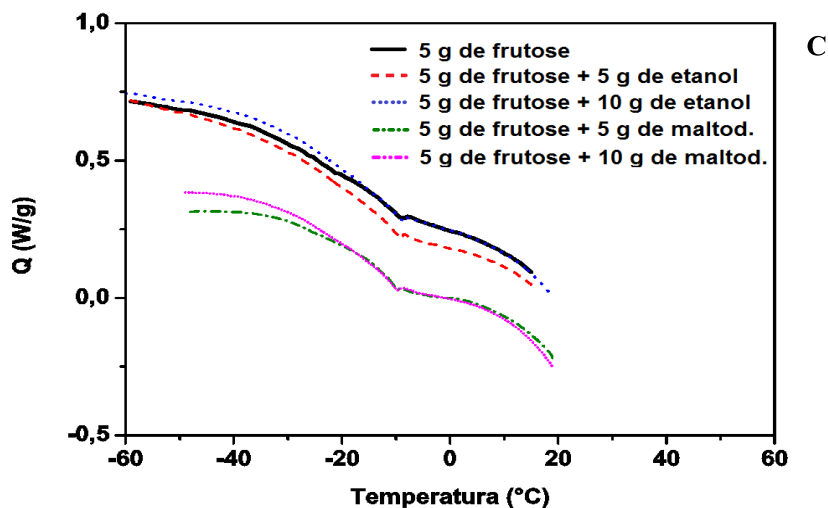


Figura 16 (A) Termograma da polpa de maracujá liofilizada *in natura* e adicionada de agentes veiculares (etanol e maltodextrina); (B) Termograma das polpas de maracujá liofilizadas e adicionadas de agentes veiculares (sacarose, sacarose e álcool, sacarose e maltodextrina); (C) Termograma das polpas de maracujá liofilizadas e adicionadas de agentes veiculares (frutose, frutose e álcool, frutose e maltodextrina) (...continua...)

“Figura 16, conclusão”



Segundo Shrestha et al. (2006), a temperatura de transição de vítrea de um hidrato de carbono é inversamente proporcional ao seu peso molecular. Sendo assim, as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de açúcares de baixos pesos moleculares, como a sacarose e a frutose, são baixas e por esse motivo os pós tornam-se pegajosos. A pegajosidade dos pós produzidos a partir de produtos ricos em açúcares pode ser reduzida e a estabilidade pode ser aumentada adicionando-se compostos com valores mais altos de  $T_g$ . Materiais de alto peso molecular, tais como a maltodextrina, são geralmente utilizados para aumentar a  $T_g$ , entretanto, esse aumento está vinculado à quantidade de maltodextrina, bem como à umidade relativa de armazenamento (SABLANI; SHRESTHA; BHANDARI, 2008; FABRA et al., 2011).

Tal fato pode ser observado tanto nos dados do comportamento de adsorção, quanto nos dados dos momentos de inércia, em que os sistemas que apresentaram maltodextrina em sua composição mostraram redução do potencial

higroscópico vinculado à concentração de maltodextrina e à umidade relativa de armazenamento.

A pegajosidade de pós amorfos deve-se ao mecanismo e teor de umidade. Um material vítreo se transforma em gomoso quando a viscosidade da superfície reduz a níveis baixos de 108 Pas e com esta viscosidade superficial o material se torna pegajoso. Uma consequência imediata do fenômeno é que as partículas se tornam autodesivas (coesivas) e lentamente fluem sob gravidade, para formarem um leito sinterizado (SABLANI; SHRESTHA; BHANDARI, 2008).

Al-Muhtaseb, Mcminn e Magee (2002) consideram a água o plastificante mais importante para o componente alimentar hidrofílico, ou seja, o seu baixo peso molecular leva a um grande aumento da mobilidade, devido ao aumento do volume livre e diminuiu a viscosidade local.

A água também é considerada um excelente solvente polar para compostos orgânicos polares de baixo peso molecular, como metanol, etanol e isopropanol, dentre outros. Possuindo um dipolo bastante acentuado, atrai, por eletrostática, o dipolo da outra molécula, de forma a potencializar a solubilização. Porém, essas moléculas orgânicas possuem uma parte polar, solúvel em água e uma parte apolar, insolúvel em água. Na medida em que se aumenta o número de carbono dos grupos dos álcoois, a solubilidade, em meio aquoso vai diminuindo. No entanto, este efeito pode ocorrer de maneiras diferentes conforme o açúcar utilizado no sistema (ALVES et al., 2010).



## 6 CONCLUSÃO

Observou-se, de forma geral, um aumento na adsorção de água pelas formulações de polpa de maracujá liofilizada com o aumento da umidade relativa do ambiente de armazenamento. Por ajustar ao modelo matemático do comportamento padrão de adsorção, a ferramenta biospeckle laser associada à análise do momento de inércia mostra-se capaz de monitorar a atividade presente nos pós de maracujá nas umidades relativas 0,113; 0,529 e 0,753.

Dentre as umidades relativas analisadas no presente trabalho, a umidade relativa 0,113 apresentou lento comportamento de adsorção e mudanças no padrão do speckle, independente do agente veicular adicionado. Sendo considerada boa umidade relativa para o armazenamento de pós de maracujá. As umidades relativas 0,529 e 0,753 apresentaram comportamento de adsorção e mudança no padrão do speckle variável, ou seja, dependente do agente veicular adicionado. Enquanto que, na umidade relativa 0,903 a massa de água adsorvida e as alterações no padrão do speckle ao longo do tempo foram intensas, não sendo recomendável para o armazenamento de pós de maracujá.

A presença dos agentes veiculares interferiu no processo de adsorção de água. O etanol adicionado à polpa de maracujá proporcionou menor adsorção de água em ambiente com umidade relativa intermediária (0,529). O sistema adicionado de maltodextrina e os sistemas envolvendo sacarose e maltodextrina mostraram menor potencial de adsorção de água ao longo do tempo.

O etanol favoreceu o grau de organização das estruturas, atuando no processo de cristalização. A maltodextrina foi eficiente na estabilização dos pós de maracujá por influenciar na temperatura de transição vítrea, além da própria estrutura química promover menor potencial de adsorção de água. Enquanto que, a frutose promoveu pós liofilizados tipicamente amorfos.

As análises de microscopia eletrônica de varredura e calorimetria diferencial de varredura mostraram modificações na estrutura e na temperatura de transição vítrea dos pós adicionados de agentes veiculares, as quais foram evidenciadas pelo comportamento de adsorção visto pelo biospeckle laser.

## REFERÊNCIAS

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Trans IChemE**, [S. l.], v. 80, Part C, p. 118-128, June 2002.

ALMEIDA, L.; CAL-VIDAL, J. Fruit sugar crystallisation during freezing to reduce the hygroscopicity of freeze-dried products in powder forms. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 7., 1997, Brighton. **Proceedings...** Brighton, UK: [s. n.], 1997. v. I, p. 9-12.

ALVES, C. C. O. et al. Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenoides de pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) liofilizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 830-839, out. 2008.

ALVES, C. C. O. et al. The effects of added sugars and alcohols on the induction of crystallization and the stability of the freeze-dried peki (*Caryocar brasiliense Camb.*) fruit pulps. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 43, p. 934-941, 2010.

ALVES, C. C. O. **Pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) liofilizada: higroscopicidade e microestrutura**. 2007. 168 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

ALVES, E. **Microscopia eletrônica e análise ultra-estrutural**. Lavras: UFLA, 2006. 43 p. (Apostila).

ALVES, J. A. **Aplicação da técnica do biospeckle laser com abordagem espectral em cenoura minimamente processada**. 2012. 74 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

AMARAL, I. C. et al. Application of biospeckle laser technique for determining biological phenomena related to beef aging. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 119, n. 1, p. 135-139, Nov. 2013.

ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA – **AGRIANUAL**. São Paulo: FNP Consultoria e Comércio, 2013. 480 p.

ARAÚJO, R. C. et al. Quality of yellow passionfruit (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*) as affected by potassium nutrition. **Fruits**, Paris, v. 61, n. 2, p. 109-115, Feb. 2006.

ARIZAGA, R. et al. Speckle time evolution characterization by the co-occurrence matrix analysis. **Optics and Laser Technology**, Surrey, v. 31, n. 2, p. 163-169, Mar. 1999.

AUDU, T. O. K. L.; LONCIN, M.; WEISSER, H. Sorption isotherms of sugars. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, [S. l.], v. 11, p. 31-34, 1978.

BELCHIOR, N. C. **Transferência de calor no congelamento de polpa de maracujá**. 2012. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

BERG, C. VAN DER; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. WATER. **Activity**: influences on food quality. London: Academic, 1981. p. 1-61.

BOHMER, M. R.; ZEEUW, E. A. VAN DER; KOPER, G. J. M. Kinetics of particle adsorption in stagnation point flow studied by optical reflectometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 197, n. 2, p. 242-250, Jan. 1998.

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

BRAGA JÚNIOR, R. A. **Biospeckle**: uma contribuição para o desenvolvimento de uma técnica aplicada à análise de sementes. 2000. 150 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

BRAGA JÚNIOR, R. A. et al. Detection of fungi in beans by the laser biospeckle technique. **Biosystems Engineering**, Amsterdam, v. 91, n. 4, p. 465-469, Aug. 2005.

BRAGA JÚNIOR, R. A. et al. Live biospeckle laser imaging of root tissue. **Biosystems Engineering**, London, v. 38, n. 5, p. 679-686, May 2009.

BRONLUND, J.; PATERSON, T. Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. **International Dairy Journal**, Barking, v. 14, n. 3, p. 247–254, Mar. 2004.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Inovative Food Science & Emerging Technologies**, New York, v. 6, n. 4 p. 420-428, Dec. 2005.

CARDOSO, R. R. **A análise do speckle laser dinâmico**: uma releitura. 2011. 34 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

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

CARVALHO, P. H. A. et al. Motility parameters assessment of bovine frozen semen by biospeckle laser (BSL) system. **Biosystems Engineering**, London, v. 102, n. 1, p. 31-35, Jan. 2009.

CASSINI, A.; MARCZAK, L.; NORENA, C. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, n. 1, p. 194-199, 2006.

CEBALHOS, A. M.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 111, n. 2, p. 360-365, July 2012.

CHEN, C. Factors which effects equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transaction of the American Society of Agricultural Engineers**, Saint Joseph, v. 43, n. 3, p. 673-683, May 2000.

CHEN, C. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 74, n. 2, p. 178-185, May 2006.

CHUNG, K. H.; LEE, C. M. Water binding and ingredient dispersion pattern effect on surimi gel texture. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 56, n. 5, p. 1263-1266, Sept. 1991.

CONCEIÇÃO, M. C. **Efeito da concentração de sacarose e pectina sobre a estabilidade da polpa de goiaba (Psidium guajava L.) liofilizada**. 2009. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

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

COSTA, A. G. **Predição e identificação de danos internos em batatas por meio do biospeckle laser**. 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

FABRA, M. J. et al. Effect of maltodextrins in the water-content–water activity–glass transition. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 103, n. 1, p. 47-51, Mar. 2011.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2001. 1095 p.

FOSTER, K. D.; BRONLUND, J. E.; PATERSON, A. H. J. The prediction of moisture sorption isotherms for dairy powders. **International Dairy Journal**, v. 15, n. 4, p. 411–418, Jan. 2005.

GOULA, A. M. et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 85, n. 1, p. 73-83, Mar. 2008.

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

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms andisosteric heat of sorption for grapes,apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, London, v. 37, p. 429-438, 2004.

KING, C. J. Spray drying of food liquids and volatiles retention. In: BRUIN (Ed.). **Preconcentration and drying of food materials**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p. 147-162.

KROKIDA, M. K.; PHILIPPOPOULOS, C. Volatility of apples during air and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 73, n. 2, p. 135-141, Apr. 2006.

KUROZAWA, L. E.; PARK, K. J.; HUBINGER, M. D. Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 91, p. 287-296, 2009.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 15-24, July 1968.

LAMANTE, A. C. B. et al. Obtenção de geleia “diet” elaborada com suco de maracujá. **Revista Uniara**, Araraquara, n. 16, p. 189-196, 2005.

LI-QIANG, C.; HAI-QUAN, M.; WOLFGANG, K. In situ characterization of moisture sorption/desorption in thin polymer films using optical waveguide spectroscopy. **Polymer**, v. 47, n. 21, p. 7406-7413, Oct. 2006.

LOPEZ-QUIROGA, E.; ANTELO, L. T.; ALONSO, A. A. Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 111, n. 4, p. 655-666, Aug. 2012.

LUCAS, P. **Influência do congelamento no processo de liofilização do sangue Bovino**. 1998. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.

MARON, S. H.; PRUTON, C. F. **Fundamentos da fisicoquímica**. México: Editorial Limusa Wiley, 1970.

MARQUES, L. G.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra L.*). **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 46, n. 5, p. 451-457, May 2007.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. 293 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MARTINS, M. Açúcar invertido: propriedades e aplicações. **FIB: Food Ingredients Brasil: guia 2001 de fornecedores**, v. 2, n. 10, p. 1-97, jan./fev. 2001.

MASKAN, M. Microwave/air and microwave finish drying of banana. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 44, n. 2, p. 71-78, May 2000.

MENLIK, T.; OZDEMIR, M. B.; KIRMACI, V. Determination of freeze-drying behaviors of apples by artificial neural network. **Expert Systems with Applications**, New York, v. 37, n. 12, p. 7669-7677, Dec. 2010.

MOSQUERA, L. H.; MORAGA, G.; MARTINEZ-NAVARRETE, N. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojó (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 97, p. 72-78, 2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica materiais**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2009. v. 1, 324 p.

MUJUNDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**: principles, classification, and selection of dryers. Singapore: Taylor & Francis, 2006. 1287 p.

NIERI, T. M. **Modelo experimental para o estudo do comportamento óptico da parede abdominal e sua interação com um material protético por biospeckle**. 2005. 125 p. Tese (Doutorado em Ciências Médicas) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

OLIVEIRA, L. F. et al. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* F. *Flavicarpa*) para produção de doce em calda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 259-262, jul./set. 2002.

OULOMARA, G. et al. Biological activity measurements on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle. **Journal of Moderns Optics**, London, v. 36, n. 2, p. 136-179, Feb. 1989.

PAJUELO, M. et al. Bio-speckle assessment of bruising in fruits. **Optics and Lasers Engineering**, London, v. 40, n. 2, p. 13-24, 2003.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorcao e modelagem matematica para a pera bartlett (*Pyrus* sp.) com e sem desidratacao osmotica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n.1, p. 73-77, jan./abr. 2001.

PEDRO, M. A. M.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp



powder. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 4, p. 993-1000, out./dez. 2010.

PEREIRA, A. **Avaliação microestrutural de pós de suco de maracujá obtidos por spray drying**. 2000. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

PINEDO, R. A. **Manutenção dos atributos de qualidade do camu-camu (*Myrciaria dúbia* H.B.K. (Mc Vaugh) desidratado, durante o armazenamento**. 2002. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

PINHEIRO, J. C.; BATES, D. M. **Mixed-Effects Models in Sand S-PLUS**. New York: Springer, 2000. (Statistics and Computing).

PITOMBO, R. N. M.; LIMA, G. Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in Pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 58, n. 1, p. 59-66, June 2003.

RABAL, H. J.; BRAGA JUNIOR, R. A. **Dynamic laser speckle and applications**. Boca Raton: CRC, 2008. 304 p.

RABELO, G. F. et al. Laser speckle techniques in quality evaluation of orange fruits. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 4, p. 570-575, out./dez. 2005.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 49, n. 4, p. 311-319, Sept. 2001.

RENO, M. J.; PRADO, M. E. T.; RESENDE, J. V. Microstructural changes of frozen strawberries submitted to pre-treatments with additives and vacuum impregnation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 1, p. 247-256, jan./mar. 2011.

RIBEIRO, K. M. **Efeito da composição nas isotermas de sorção e características do biscoito de polvilho**. 2006. 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, G. R. et al. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 4, p. 955-973, 2005.

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

SABLANI, S. S.; SHRESTHA, A. K.; BHANDARI, B. R. A new method of producing date powder granules: physicochemical characteristics of powder. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 87, n. 3, p. 416-421, Aug. 2008.

SHRESTHAA, A. K. et al. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 40, n. 9, p. 1593-1560, Nov. 2006.

SILVA, E. et al. Transient process in ice creams evaluated by laser speckles. **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 5, p. 1470-1475, Apr. 2010.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recent advances bases on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 30, n. 2-3, p. 115-360, 1991.

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

STAUDT, C. P. et al. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET mode. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 114, n. 1, p. 139-145, Jan. 2013.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. New York: Gordon and Breach Science, 1986. v. 3, 98 p.

SUNOOJ, K.V.; RADHAKRISHNA, K.; BAWA, A.S. Factors influencing the calorimetric determination of glass transition temperature in foods: a case study using chicken and mutton. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 91, p. 347-352, 2009.

TOSATO, P. G. **Influência do etanol na secagem de maçã Fuji**. 2012. 153 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

TREYBALL, R. B. **Drying: mass transfer operations**. New York: McGraw-Hill, 1968. 575 p.

XU, X. L. et al. Time-delay estimation using wavelet transform for pulsed-wave ultrasound. **Annals of Biomedical Engineering**, New York, v. 23, n. 5, p. 612-621, Sept./Oct. 1995.

YU, H.; LI, Y.; Sorption isotherms and thermodynamic properties of freeze-dried colostrum whey powders with different additives. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 47, n. 3, p. 613-619, Mar. 2012.

ZDUNEK, A.; CYBULSKA, J. Relation of biospeckle activity with quality attributes of apples. **Sensors**, v. 11, n. 6, p. 6317-6327, June 2011.

WUNDERLICH, B. Temperature-modulated calorimetry in the 21 st century. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 355, n. 1/2, p. 43-57, July 2000.