

VILSON ALVES DE GÓIS

**COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DO MAMÃO LIOFILIZADO COM
VISTAS AO ESTABELECIMENTO DO SEU POTENCIAL DE "CAKING"**

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos para obtenção do grau de 'MESTRE'.

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS
LAVRAS - MINAS GERAIS

1 9 8 1

12

VILSON ALVES DE GÓIS

**COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DO MAMÃO LIOFILIZADO COM
VISTAS AO ESTABELECIMENTO DO SEU POTENCIAL DE "CAKING"**

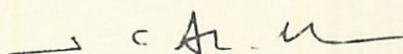
Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos para obtenção do grau de 'MESTRE'.

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS
LAVRAS - MINAS GERAIS

1 9 8 1

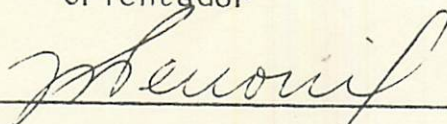
COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DO MAMÃO LIOFILIZADO COM VISTAS AO ESTABELECIMENTO DO SEU POTENCIAL DE "CAKING"

Aprovada:

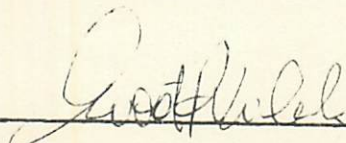


Prof. José Cal-Vidal

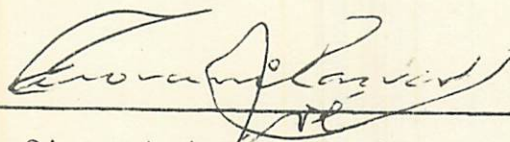
Orientador



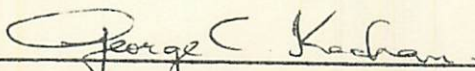
Prof. Joaquim dos Santos Penoni



Prof. Evódio Ribeiro Vilela



Prof. Giovani José Carvalho



Prof. George C. Kachan

Aos meus pais, Luiz e Francisca
como gratidão

Aos meus irmãos como homenagem

À ELZA, minha esposa, pela
compreensão, paciência e
estímulo e as nossas
filhas
VERUSKA e PALMYRA

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Escola Superior de Agricultura de Mossoró-ESAM, pela oportunidade concedida para a realização do curso, bem como ao Plano Institucional de Capacitação de Docentes-PICD, pela concessão da Bolsa de Estudos.

À Escola Superior de Agricultura de Lavras - ESAL, especialmente ao seu Departamento de Ciência dos Alimentos, (DCA) e ainda aos Departamentos de Ciências do Solo e Fitossanidade por terem facilitado instalações durante a execução do trabalho experimental.

Ao Professor e Pesquisador José Cal-Vidal, pela dedicada e competente orientação, de capital importância para a realização deste trabalho.

Ao pesquisador do ITAL, Antônio Carlos Dantas Cabral e ao Professor José Vitor Silveira, do Centro de Processamento de Dados da ESAL, pela contribuição na execução deste trabalho.

Aos Professores Evódio Ribeiro Vilela, George C. Kachan, Joaquim dos Santos Penoni e Giovani José Carvalho pelas valiosas sugestões.

À LIOTECNICA QUÍMICA LTDA, na pessoa da Dra. Lídia Mayumi Okade, Assessora de Produção, que possibilitou a liofilização do mamão utilizado na pesquisa.

Ao CNPq pela concessão de auxílio para a aquisição de equipamentos e instrumentação que possibilitou a realização deste projeto.

À Fundação de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão, FAEPE, na pessoa do Secretário Executivo, Prof. Luiz Carlos Gonçalves Costa, pelo apoio financeiro para edição deste trabalho.

À biblioteconomista Marília Ferreira de Carvalho pelos esclarecimentos e ajuda nas citações bibliográficas.

Aos professores Jerônimo Vingt-un Rosado Maia e Pedro Almeida Duarte, da ESAM, pelo estímulo e ajuda no início de minha vida profissional.

À colega Angela Singui Guimarães, pela amizade, incentivo e proveitosas discussões.

Aos professores e funcionários do DCA, e aos colegas de curso pelo saudável convívio.

Enfim, à todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

VILSON ALVES DE GÓIS, filho de Luis Julião de Góis e Francisca Alves de Góis, nasceu no município de Felipe Guerra, Estado do Rio Grande do Norte.

Cursou o Colégio Agrícola de Jundiá (Macaíba, RN), pelo qual diplomou-se Técnico Agrícola em 1973. Em dezembro de 1977 recebeu o grau de Engenheiro Agrônomo pela Escola Superior de Agricultura de Mossoró-ESAM.

Em janeiro de 1978 foi contratado para exercer atividades didáticas junto ao Departamento de Química e Tecnologia da mesma Escola.

Em janeiro de 1979 foi selecionado para o curso de Mestrado em Ciência dos Alimentos, no DCA, ESAL.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. A natureza química do mamão	4
2.2. A natureza do processo de liofilização	6
2.3. O fenômeno de absorção em alimentos desidratados	10
2.3.1. Modelo físico de absorção d'água por maté- rias de estrutura porosa	12
2.4. Isotermas de absorção d'água	13
2.5. O efeito da temperatura sobre o equilíbrio hi- groscópico	16
2.6. A forma da isoterma e o estado físico-químico da água no alimento	17
2.7. Efeito do tamanho da partícula sobre a isoterma de absorção d'água	19
2.8. O fenômeno de histerese	20
2.9. Nível ótimo de umidade residual para alimentos desidratados	22

2.10. Termodinâmica da absorção de vapor d'água por alimentos desidratados	25
2.11. Modelos matemáticos para descrever o comportamento de absorção d'água de produtos alimentícios	26
2.12. O fenômeno de "caking" em frutos em pó.....	28
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. Generalidades	33
3.1.1. Obtenção do mamão em pó e em grânulos ...	33
3.2. Análises químicas	33
3.3. Conteúdo de umidade de mamão liofilizado	34
3.4. Determinação da umidade de equilíbrio	34
3.4.1. Secagem das amostras	34
3.4.2. Ambientes de umidade relativa controlada	34
3.4.3. Absorção de umidade	37
3.4.4. Dessorção de umidade.....	37
3.5. Determinação da cinética de absorção.....	38
3.6. Determinação da umidade adsorvida na forma de camada monomolecular.....	38
3.7. Determinação do calor de adsorção e dessorção ..	39
3.8. Determinação do grau de 'caking'	39
3.9. Determinação do tempo necessário para formação de "caking" do mamão em pó exposto a diferentes umidades relativas	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Composição química do mamão liofilizado em pó ..	41
4.2. Cinética de absorção d'água	41
4.3. Efeito do tamanho da partícula na isoterma de absorção.....	62

	Página
4.4. Isotermas de absorção e dessorção (histerese)...	67
4.5. Efeito da temperatura no equilíbrio higroscópico	67
4.6. Utilização de modelos matemáticos para predição do comportamento isotérmico de absorção	80
4.7. Efeito da atividade d'água sobre o grau e tempo de "caking" do mamão em pó	86
4.8. Observações gerais	93
5. CONCLUSÕES	96
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7. RESUMO	99
8. SUMMARY	101
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
10. ANEXOS	111

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Composição química média do mamão no estado natural.....	5
2	Composição química média do mamão desidratado (1,8% de umidade) tomando-se por base os dados da tabela 1	5
3	Caracterização das soluções utilizadas e suas respectivas atividades d'água nas diferentes temperaturas	35
4	Composição química do mamão em pó liofilizado	42
5	Valores das constantes b e p obtidas pela aplicação da equação de Iglesias & Chirife aos dados experimentais de absorção d'água do mamão liofilizado	87

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representação esquemática do processo de <u>liofilização</u> de uma substância em forma de placa retangular, com transferência de calor através da camada seca.....	8
2	Representação esquemática de um liofilizador do tipo utilizado industrialmente.....	11
3	Isotermas típicas para diferentes grupos de alimentos, SALWIN (63).....	15
4	Diferentes tipos de isotermas de absorção d'água, KAREL (28).....	18
5	Isoterma mostrando o fenômeno de histerese em <u>maçã</u> , WOLF et alii (75).....	21
6	Ilustração da "teoria do tinteiro" para explicar o fenômeno de histerese, RAO (56).....	23
7	Efeito da temperatura sobre o tempo de caking da cebola em pó obtido dos dados encontrados por PELEG & MANNHEIM (49).....	29
8	Efeito da temperatura e do teor de umidade sobre o tempo de "caking" de abacaxi em pó, obtido dos dados encontrados por NOTTER et alii (47).....	31

Figura		Página
9	Efeito da temperatura e do teor de umidade sobre o tempo de "caking" da laranja em pó, obtido dos dados encontrados por NOTTER et alii (48).....	32
10	Representação esquemática do ambiente simulado utilizado para obtenção das isoterms de absorção d'água	36
11	Grau de absorção d'água de mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 53%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 23°C	43
12	Grau de absorção d'água de mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 53%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 33°C.....	44
13	Grau de absorção d'água de mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 53%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 43°C.....	45
14	Grau de absorção d'água de mamão em grânulos (2-3mm) liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 51%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 33°C.....	46
15	Grau de absorção d'água de mamão em grânulos (2-3mm) liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 49%; ■ 73%; ▲ 82%; ○ 88%, na temperatura de 43°C.....	47
16	Cinética de absorção do mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa,	

Figura		Página
	na temperatura de 23°C.....	49
17	Cinética de absorção d'água do mamão em pó liofi- lizado exposto a diferentes níveis de umidade re- lativa, na temperatura de 33°C.....	50
18	Cinética de absorção d'água do mamão em pó liofi- lizado exposto a diferentes níveis de umidade re- lativa, na temperatura de 43°C.....	51
19	Cinética de absorção d'água do mamão em grânulos liofilizado exposto a diferentes níveis de umida- de relativa, na temperatura de 33°C.....	52
20	Cinética de absorção d'água do mamão em grânulos liofilizado exposto a diferentes níveis de umida- de relativa, na temperatura de 43°C.....	53
21	Efeito da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, na temperatura de 23°C.....	54
22	Efeito da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em grânulos liofilizado, na temperatura de 33°C.....	55
23	Efeito da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó e em grânulos lio- filizado, na temperatura de 43° C.....	56
24	Efeito do inverso da umidade relativa sobre a ve- locidade de absorção d'água do mamão em pó liofi- lizado, na temperatura de 23°C.....	57
25	Efeito do inverso da umidade relativa sobre a ve- locidade de absorção d'água do mamão em pó liofi-	

Figura		Página
	lizado, na temperatura de 33°C.....	58
26	Efeito do inverso da umidade relativa a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, na temperatura de 43°C.....	59
27	Efeito de temperatura sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, em diversos níveis de umidade relativa, para um teor d'água de 0%.....	60
28	Efeito da temperatura sobre a velocidade de absorção d'água, em diversos níveis de umidade relativa, para um teor d'água de 5%.....	61
29	Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 13°C.....	63
30	Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 23°C.....	64
31	Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 33°C.....	65
32	Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 43°C.....	66
33	Isotermas de absorção e dessorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó mostrando o fenômeno de histerese à temperatura de 13°C.....	68

Figura		Página
34	Isotermas de absorção e dessorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó mostrando o fenômeno de histerese à temperatura de 33°C.....	69
35	Isotermas de absorção e dessorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó mostrando o fenômeno de histerese à temperatura de 43°C.....	70
36	Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado em pó, mostrando o efeito da temperatura....	71
37	Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado em grânulos, mostrando o efeito da temperatura	72
38	Isosteres de absorção do mamão em pó para diversos níveis de teor d'água.....	74
39	Isosteres de absorção do mamão liofilizado em grânulos para diversos níveis de teor d'água...	75
40	Calores de adsorção e dessorção para o mamão liofilizado na forma de pó e grânulos	76
41	Isotermas de dessorção do mamão em pó mostrando o efeito da temperatura	78
42	Isosteres de dessorção do mamão em pó para diversos níveis de teor d'água.....	79
43	Representação gráfica da equação BET utilizada para o cálculo do conteúdo de umidade adsorvida na forma de camada monomolecular.....	81
44	Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife para a temperatura de 13°C.....	82

Figura		Página
45	Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife, para a temperatura de 23°C	83
46	Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife, para a temperatura de 33°C	84
47	Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife, para a temperatura de 43°C	85
48	Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 13°C	88
49	Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 23°C	89
50	Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 33°C	90
51	Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 43°C	91
52	Efeito da atividade d'água no grau de "caking" do mamão em pó à temperatura ambiente (25°C).....	92
53	Efeito da atividade d'água no tempo mínimo de "caking" do mamão em pó à temperatura ambiente (25°C).....	94

Figura		Página
54	'Dependência linear do tempo de "caking" do mamão em pó com a atividade d'água	95

1. INTRODUÇÃO

O uso de alimentos desidratados tem se expandido nos últimos anos. Desde que suas qualidades sejam mantidas, tais alimentos apresentam diversas vantagens, como menor custo de transporte e armazenamento, maior vida de prateleira e fácil preparação. Podem ser utilizados na formulação de diversos alimentos, encontrando múltiplas aplicações, como na preparação de "baby foods", ingredientes para sorvetes, produtos de panificação e confeitaria. No caso específico do mamão, recentemente DE MICHELE (15) fez uma avaliação das possibilidades do seu uso como agente auxiliar da digestibilidade, podendo ser utilizado em formulações farmacológicas. O autor reforça seus argumentos citando o fato de que uma empresa farmacêutica atualmente já produz e comercializa uma pastilha digestiva composta exclusivamente da polpa liofilizada de tal fruto.

Atualmente uma crescente atenção vem sendo dada às propriedades de absorção d'água de alimentos com baixo conteúdo de umidade. Tais propriedades têm sido examinadas especialmente à luz dos seus efeitos sobre a estabilidade durante o armazenamento e levando-se em conta particularmente as alterações físicas que ocorrem em tais produtos. De acordo com KAREL (29), a determinação de isotermas de absorção é um dos meios mais aproprios ao estudo da influência da água em alimentos, pois é da aná

lise da variação da umidade de equilíbrio higroscópico de um produto alimentício com a atividade d'água, que pode encontrar-se o meio ou condição ideal para a sua preservação, visto que a forma como o teor de equilíbrio é afetado pela umidade relativa do ambiente poderá sugerir o tipo de embalagem ou acondicionamento a ser utilizado para a preservação do produto em determinadas condições climáticas, RASEKH et alii (57), ROCKLAND (59), SINCH & OJHA (69), e LANDROCK & PROCTOR (34). A determinação do conteúdo de umidade de equilíbrio para alimentos desidratados também proporciona valiosa informação para o estabelecimento de relações termodinâmicas de absorção d'água, pois a partir das teorias existentes tais funções podem ser calculadas lançando mão da isoterma de absorção, KAPSALIS et alii (26), IGLESIAS & CHIRIFE (21), IGLESIAS et alii (23), e CHUNG & PFOST (12). As funções termodinâmicas permitem uma interpretação teórica dos resultados experimentais. Por exemplo, a energia livre necessária para a transferência de moléculas d'água do estado de vapor para a superfície sólida do alimento pode ser usada como medida quantitativa da afinidade entre a água e o alimento seco. A energia livre também serve para medir a espontaneidade da reação. A entalpia ou calor de adsorção ou dessorção de umidade é de grande importância, pois oferece subsídios para estimar o grau de interação das moléculas d'água aos sólidos adsorventes e tem estreita relação com o balanço de energia nas operações de congelamento e secagem. O calor de adsorção pode ser determinado aplicando-se a equação de Clausius-Clayperon aos dados obtidos das isotermas em diferentes temperaturas.

Frutos desidratados na forma de pó se caracterizam por possuírem um alto teor de sólidos solúveis na sua maioria no estado amorfo, característica que os torna altamente higroscópicos e sujeitos a mudanças físicas, normalmente manifes

tas por uma perda de fluidez e formação de agregados de alta rigidez (caking). Segundo PELEG et alii (50) tais transformações se constituem num sério problema para a indústria de alimentos que produz ou utiliza frutos em pó. Tal justifica plenamente o estudo do comportamento higroscópico de tais produtos nas diversas condições ambientais, notadamente em níveis diversos de temperatura e umidade relativa.

Em vista destas considerações, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- 1- Estudar o comportamento higroscópico do mamão liofilizado em pó, através da análise das isotermas de absorção correspondentes em diferentes temperaturas.
- 2- Estabelecer a termodinâmica de absorção d'água do mamão em pó.
- 3- Estimar o nível crítico de umidade residual que confere maior estabilidade de armazenamento ao produto.
- 4- Verificar a aplicabilidade da equação de IGLESIAS & CHIRIFE (24) para a predição da umidade de equilíbrio do mamão em pó em diferentes atividades d'água.
- 5- Verificar a influência da umidade relativa sobre o tempo mínimo de formação e grau de "caking" de mamão liofilizado em pó.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A natureza química do mamão

O mamão é um fruto tropical de exótico sabor e aroma, muito apreciado tanto no estado natural como na forma de produto industrializado. Sua composição química está apresentada na tabela 1. Quando alcança a completa maturação, este fruto se caracteriza por seu alto teor de sólidos solúveis, principalmente açúcares redutores. A sacarose se encontra apenas em quantidades mínimas (traços) e segundo LASSOUDIÉRE (35) isto se deve ao fato de que a mesma vai se transformando em açúcares redutores à medida que ocorre a maturação do fruto.

Para o mamão liofilizado, tomando-se por base um teor d'água de 1,80% (umidade do mamão em pó utilizado nesta pesquisa) pode-se estabelecer a composição indicada na tabela 2. Verifica-se que o produto é praticamente constituído de açúcares, provavelmente uma mistura de glicose e frutose, considerando-se os resultados encontrados por DRAETTA et alii (16) que usando a técnica de cromatografia em camada delgada constataram a presen-

TABELA 1. Composição química média do mamão no estado natural.

Componente	%
Água	88,70 ^a
Açúcares totais	7,60 ^b
Açúcares redutores	7,18 ^b
Proteínas	0,60 ^b
Lipídeos	0,17 ^a
Acidez (em ácido cítrico)	0,07 ^a
Cinza	0,56 ^a

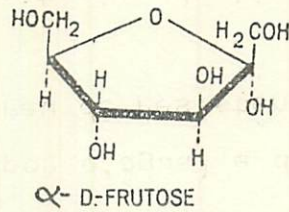
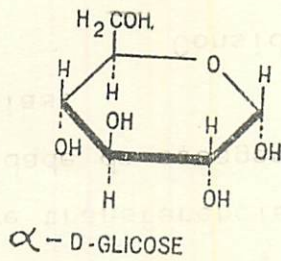
Fonte: a - LASSOUDIÉRE (35)

b - CZYHRINCW (14)

TABELA 2. Composição química média do mamão desidratado (1,8% de umidade) tomando-se por base os dados da tabela 1.

Componente	%
Água	1,80
Açúcares totais	66,04
Açúcares redutores	62,40
Proteínas	5,21
Lipídeos	1,48
Acidez (em ácido cítrico)	0,60
Cinza	4,86

ça apenas destes dois açúcares no mamão. Suas fórmulas estruturais estão apresentadas a seguir:



Estes componentes presentes no mamão em pó possuem grupamentos hidroxílicos e um átomo de oxigênio no anel, pontos de polaridade apropriados à interação com moléculas d'água e a consequência disso responsáveis pela alta capacidade higroscópica do produto.

2.2. A natureza do processo de liofilização

A liofilização é um processo de desidratação constituído de duas etapas principais através das quais o produto é congelado e a seguir tem sua água sublimada, mediante o estabelecimento de um alto vácuo. Para que ocorra a sublimação é necessário que a pressão de vapor e a temperatura da superfície do gelo estejam abaixo do ponto tríplice da água.

Cada grama d'água que se sublima na superfície congelada requer um fornecimento de energia que corresponde ao calor latente de sublimação (ΔH_s) e precisa ser transportada até um sistema de condensação. Assim, a liofilização é uma operação que envolve transferência de massa (vapor d'água) e de calor, e a velocidade de secagem depende do grau de resistência a estas transferências.

Consideremos um caso típico de liofilização no qual o material a ser liofilizado é aquecido por radiação à su

perfície seca e que a temperatura da camada congelada interna é determinada pelo balanço entre a transferência de massa e calor. Para maior simplicidade, consideremos uma placa com geometria retangular, da forma mostrada na figura 1. Segundo KAREL (30) deve-se supor que a máxima temperatura admissível na superfície seca (T_s) é alcançada instantaneamente e permanece constante durante toda a operação. Outra suposição é a de que a pressão parcial da água na câmara de secagem (p_s) é constante e que todo o calor fornecido é usado para sublimação do vapor d'água. Sob estas condições, a transferência de calor em qualquer instante é dada por:

$$q = A \cdot k (T_s - T_i) x^{-1} \quad (1)$$

onde:

A = área de sublimação (cm^2)

k = condutividade térmica de camada seca
($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

T_s = temperatura da camada seca ($^\circ\text{C}$)

T_i = temperatura da superfície do gelo

x = espessura da camada seca (cm)

A velocidade de sublimação é dada por:

$$G = \frac{dw}{dt} = A \cdot b (p_i - p_s) x^{-1} \quad (2)$$

onde:

w = peso de água na placa (kg)

t = tempo em horas

b = permeabilidade da camada seca ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$)

p_i = pressão de vapor na superfície do gelo (mmHg)

p_s = pressão de vapor na superfície da camada seca.

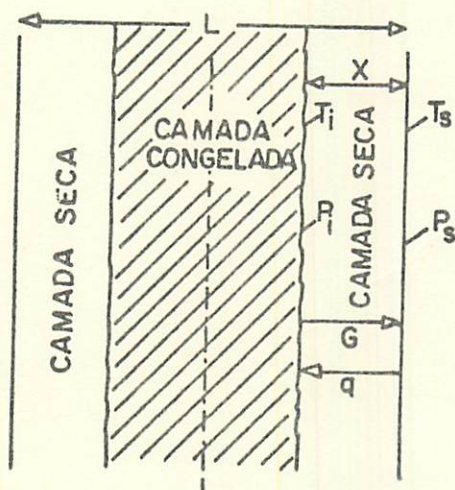


FIGURA 1. Representação esquemática do processo de liofilização de uma substância em forma de placa retangular, com transferência de calor através da camada seca.

Ainda segundo KAREL (30), a velocidade de transferência de calor é igual à velocidade de sublimação multiplicada pelo calor latente de sublimação, ou seja:

$$A_s k (T_s - T_i) x^{-1} = A_s b (p_i - p_s) x^{-1} \cdot \Delta H_s \quad (3)$$

e após simplificação, teremos a relação entre pressão e temperatura:

$$p_i = p_s + \frac{k_s T_s}{b \Delta H_s} - \frac{k_s T_i}{b \Delta H_s} \quad (4)$$

Supondo que p_s , b , ΔH_s , k e T_s são constantes, temos uma equação linear relacionando p_i com T_i . Tal relação condiciona a velocidade de secagem, tendo em vista que para aumentarmos a velocidade de sublimação é necessário um aumento de pressão e consequentemente um aumento de T_i , que pode provocar o descongelamento do produto.

Durante a liofilização ocorrem eventos que contribuem para a formação da estrutura característica do produto liofilizado. O congelamento geralmente provoca a separação do alimento em duas fases, uma mistura de cristais de gelo e uma solução aquosa concentrada. A composição do alimento e a temperatura da superfície do gelo são de grande importância para o sucesso da liofilização, segundo BELLOWS & KING (4). De acordo com estes autores, quando a liofilização é conduzida em temperaturas abaixo de valores críticos, a mobilidade da solução concentrada é tão lenta que não ocorre nenhuma mudança estrutural. Todavia, quando a temperatura ultrapassa tais valores, ocorre liquefação do material congelado e consequente formação de espuma que dificultam a operação e fornecem um produto de inferior qualidade, notadamente em virtude da pobre capacidade de reidratação, perda de cor do produto e baixa retenção de compostos aromáticos. A

temperatura na qual ocorrem tais problemas é denominada "temperatura de coláps". Esta deve ser inferior à máxima temperatura admitida pelo material congelado. O ideal é que tal material se mantenha a uma temperatura abaixo do seu ponto eutético. Este varia de acordo com o produto. Quanto a este aspecto, deve-se salientar que às vezes é difícil a liofilização de frutos tropicais devido aos seus altos teores de sólidos solúveis e a existência de baixos pontos eutéticos nestes produtos. A temperatura de coláps para tais frutos é muito baixa, variando entre -30 a 45°C , conforme BELLOWS & KING (4).

A liofilização de alimentos líquidos, como sucos de frutas, vem sendo realizada industrialmente em liofilizadores descontínuos, onde o material a ser seco é colocado numa série de bandejas dentro da câmara de secagem. O calor é fornecido por condução através de placas em contato com as bandejas ou por radiação. Neste caso, o vapor pode ser usado como meio de aquecimento. O vapor d'água sublimado pode ser removido por ejetores de vapor ou pela formação de gelo no condensador de placas metálicas. A figura 2 mostra esquematicamente um liofilizador do tipo utilizado industrialmente.

2.3. O fenômeno de absorção em alimentos desidratados

A higroscopicidade constitui uma característica muito importante nos alimentos desidratados. Por isto, quando estes produtos são expostos ao vapor d'água é comum o fenômeno de absorção d'água. Normalmente, a quantidade d'água absorvida ou desorvida depende da pressão de vapor do ambiente, da temperatura e de outras variáveis intrínsecas ao produto.

O fenômeno de absorção d'água, em si, tem natureza diversa. O grau de associação das moléculas d'água com a

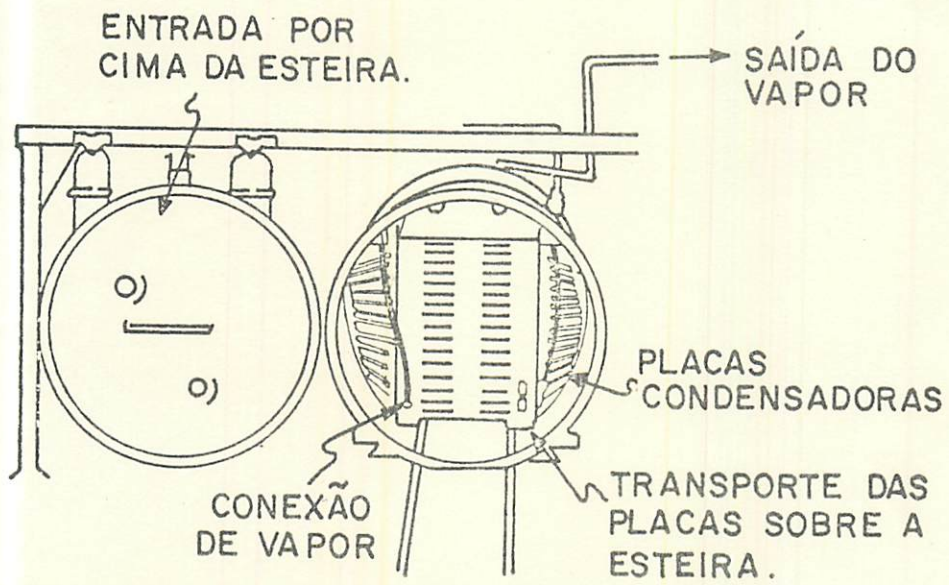


FIGURA 2. Representação esquemática de um liofilizador do tipo utilizado industrialmente.

substância absorvente irá depender da própria natureza química dos diversos componentes orgânicos do produto, da existência de forças intermoleculares do tipo de van der Waals (responsáveis pela adsorção física), ligações quimicamente possíveis, e às devidas a efeitos indutivos, decorrentes da mobilidade de nuvens eletrônicas capazes de atrair íons ou dipolos do tipo presentes na água, conforme KAREL (29) e CAL-VIDAL (9).

Pelo exposto acima, observa-se que a própria natureza química dos componentes desempenha importante papel nas características higroscópicas dos mesmos. No caso específico de frutos, os açúcares glicose e frutose constituem os seus componentes principais, caracterizando-se pela posse dos cinco grupos polares hidroxílicos-OH, terminais apropriados à interação de moléculas d'água por meio de pontes de hidrogênio. Como se sabe, a molécula d'água possui um dipolo permanente, tem pequenas dimensões e como consequência, um grande momento dipolar por unidade de superfície que lhe permitem uma forte aderência a substâncias polares.

2.3.1. Modelo físico de absorção d'água por matérias de estrutura porosa

A absorção de vapor d'água por um material poroso pode ser imaginada como um processo pelo qual os poros são isotermicamente cheios de água sob a influência de forças ativas presentes na superfície das paredes do poro. Entre os fatores que exercem maior influência sobre a velocidade de absorção de materiais porosos destacam-se a temperatura e a pressão de vapor, as quais têm efeito sobre a difusão do vapor d'água dentro da massa porosa e as forças ativas de superfície, NGODDY & BAKKER-ARKEMA (44).

SARAVACOS (65) mostrou que alimentos desidratados por liofilização absorvem muito mais vapor d'água do que os desidratados por outros métodos, em virtude da textura altamente porosa de tais produtos favorecer uma maior difusibilidade do vapor d'água. Ainda de acordo com o mesmo autor, supõe-se que a secagem ao ar normalmente gera uma estrutura membranosas compacta que não pode ser facilmente penetrada pelas moléculas d'água. A velocidade de absorção d'água em alimentos desidratados é importante para a análise dos processos de reidratação e reconstituição de tais produtos.

2.4. Isotermas de absorção d'água

O potencial de absorção d'água de alimentos desidratados pode ser melhor estudado fazendo uso de curvas isotérmicas. Uma isoterma descreve a quantidade d'água absorvida por uma substância, a uma dada temperatura constante, em função da pressão de vapor de equilíbrio ou da atividade d'água, ou ainda da umidade relativa. No caso de alimentos, é mais empregada a atividade d'água ou umidade relativa que é definida como:

$$\text{Atividade d'água} = A_w = p/p_o = \% \frac{\text{umidade relativa}}{100} \quad (1)$$

onde:

p = pressão de vapor exercida pela água contida no alimento

p_o = pressão de vapor d'água para a mesma temperatura.

Atualmente, dada a crescente demanda de alimentos com baixo teor de umidade -notadamente para o mercado de exportação- torna-se cada vez mais necessária a determinação da umidade

de equilíbrio para estes alimentos. A importância do conhecimento das características de absorção d'água por alimentos desidratados é reconhecida por diversos autores, PRUTHI et alii (52) ROCKLAND (59), LABUZA (21, 32), KAREL (29), BOSIN & EASTHOUSE (8), VARSHNEY & OJHA (73), SIDDAPPA & NANJUNDASWAMY (67), TEIXEIRA NETO & QUAST (72), QUAST & TEIXEIRA NETO (55). Segundo GAL (17), o interesse crescente pelo assunto decorre principalmente do fato amplamente aceito de que a melhor forma de se avaliar a presença d'água em alimentos, com vistas a estabelecer suas propriedades físico-químicas e o seu potencial de preservação, não é através de sua percentagem, mas por meio de sua atividade d'água. Esta caracteriza a disponibilidade de água no alimento para as alterações físicas, químicas e biológicas, potencialmente possíveis de ocorrer.

As isotermas de absorção d'água em alimentos podem ser interpretadas a partir de seus constituintes básicos, isto é, conhecendo-se o comportamento de altos polímeros (proteínas, amidos, pectina) e de sólidos solúveis (açúcares e ácidos orgânicos). Em faixas de menor umidade relativa a absorção é devida principalmente aos polímeros, uma vez que os sólidos solúveis absorvem muito pouca água nestas umidades, SARAVACOS & STINCHFIELD (64). Estas diferenças de absorção se refletem na forma da isoterma encontrada para alimentos em cuja composição predomina um ou outro grupo de tais componentes. Normalmente os alimentos ricos em proteínas ou amido, apresentam uma isoterma com forma sigmoide, mostrando uma convexidade em relação ao eixo da ordenada na região de baixa atividade d'água. Já os produtos ricos em açúcares, dos quais os frutos são os exemplos mais comuns, apresentam isotermas com a convexidade para o eixo da abcissa até níveis intermediários de atividade d'água, passando a uma forma quase exponencial em regiões de alta ativida-

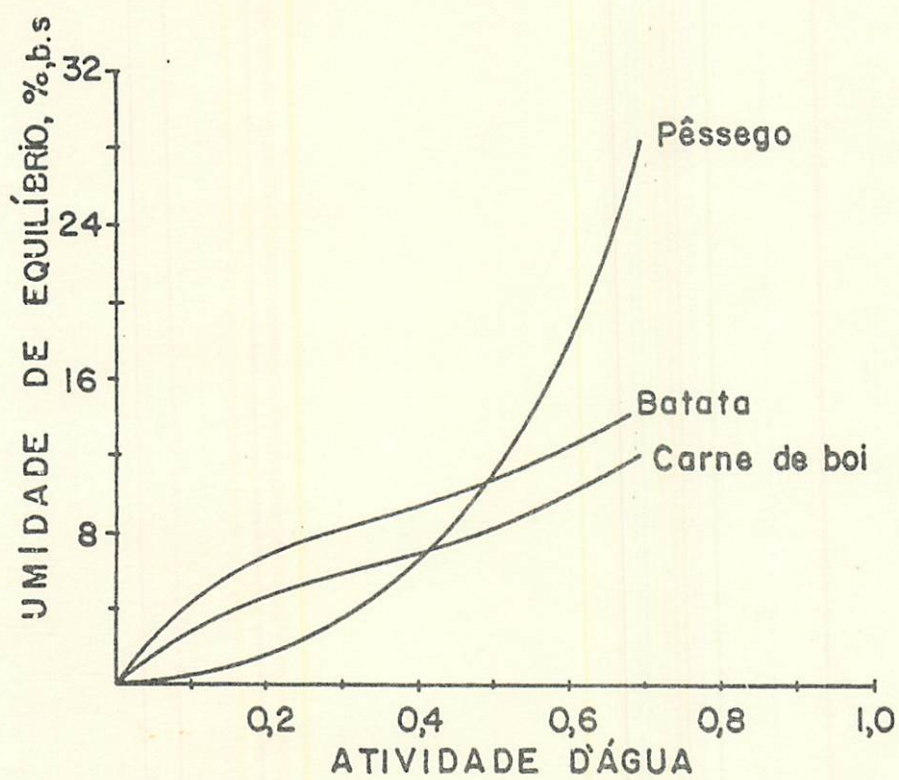


FIGURA 3. Isoterma típica para diferentes grupos de alimentos, SALWIN (63).

de d'água, conforme mostra a figura 3, SALWIN (63), IGLESIAS & CHIRIFE (21), propuseram uma teoria para explicar a grande capacidade de absorção d'água de alimentos ricos em açúcares quando expostos a altas umidades relativas. Segundo eles, à medida que o produto vai absorvendo umidade, são criados novos sítios (locais) de absorção num processo cooperativo típico, isto é, as moléculas já absorvidas facilitariam a absorção de novas moléculas d'água.

2.5. O efeito da temperatura sobre o equilíbrio higroscópico

Os efeitos da temperatura sobre as isotermas de absorção d'água tem sido estudados para inúmeros produtos. Uma modificação na temperatura quase sempre resulta numa alteração da umidade de equilíbrio, estabelecendo-se uma relação inversa entre a quantidade d'água absorvida e a temperatura do produto. Segundo RASEKH et alii (57) isto ocorre porque a cada alteração na temperatura corresponde uma modificação na pressão de vapor, refletindo-se conseqüentemente na umidade relativa de equilíbrio.

Para MAKOWER & DEHORITY (39), a mudança na capacidade de absorção d'água com um aumento de temperatura pode ser devida às mudanças físicas ou químicas no produto em temperaturas mais elevadas. Segundo AYREST (3) o efeito da temperatura sobre a umidade de equilíbrio é da ordem de 3% para cada elevação ou redução de 10°C na faixa de umidade relativa de 40-90%. O efeito da temperatura parece variar em diferentes regiões da isoterma, dependendo do tipo de produto. SARAVACOS & STINCHFIELD (64) estudando a influência da temperatura sobre a absorção d'água de alimentos desidratados verificaram que a temperatura pouco afetou a absorção d'água de pêssego em baixas atividades d'água, ocorrendo o contrário em batatas. Os mesmos auto

res notaram que houve absorção d'água máxima entre 10 e 30°C. MAKOWER & DEHORITY (39) verificaram que até atividades d'água iguais a 0,3 há pouca influência da temperatura no conteúdo de umidade de equilíbrio da cenoura. Já BERLIN et alii (5) em estudo semelhante com leite em pó, observaram um comportamento diferente para diferentes regiões da isoterma. Em níveis de atividade de d'água de até 0,2 deu-se o efeito esperado, isto é, numa maior temperatura verificou-se um menor valor para a umidade de equilíbrio. Para valores entre 0,2 e 0,5 obteve-se o efeito inverso, e acima de 0,5 houve pouca influência da temperatura. Recentemente AUDU et alii (2) e SMITH et alii (70) verificaram que a temperatura exerceu grande influência sobre as isotermas de absorção d'água de diversos açúcares em toda a faixa de atividade d'água estudada.

2.6. A forma da isoterma e o estado físico-químico da água no alimento

A forma da isoterma reflete a maneira como a água está ligada ao alimento, ACKER (1), WOLF et alii (75), KAREL & NICKERSON (27). A isoterma típica encontrada para a maioria dos alimentos desidratados é do tipo II (mostrada na figura 4) de forma sigmoide e esta tem sido atribuída a diferenças qualitativas na afinidade da água por sólidos higroscópicos, ROCKLAND(60).

Neste tipo de isoterma a água ligada ao alimento pode ser caracterizada em três regiões:

- (1) Região monomolecular, com uma atividade d'água em torno de 0,3, onde aparece a primeira inflexão. Neste caso a água está ligada em sítios polares de energia relativamente eleva-

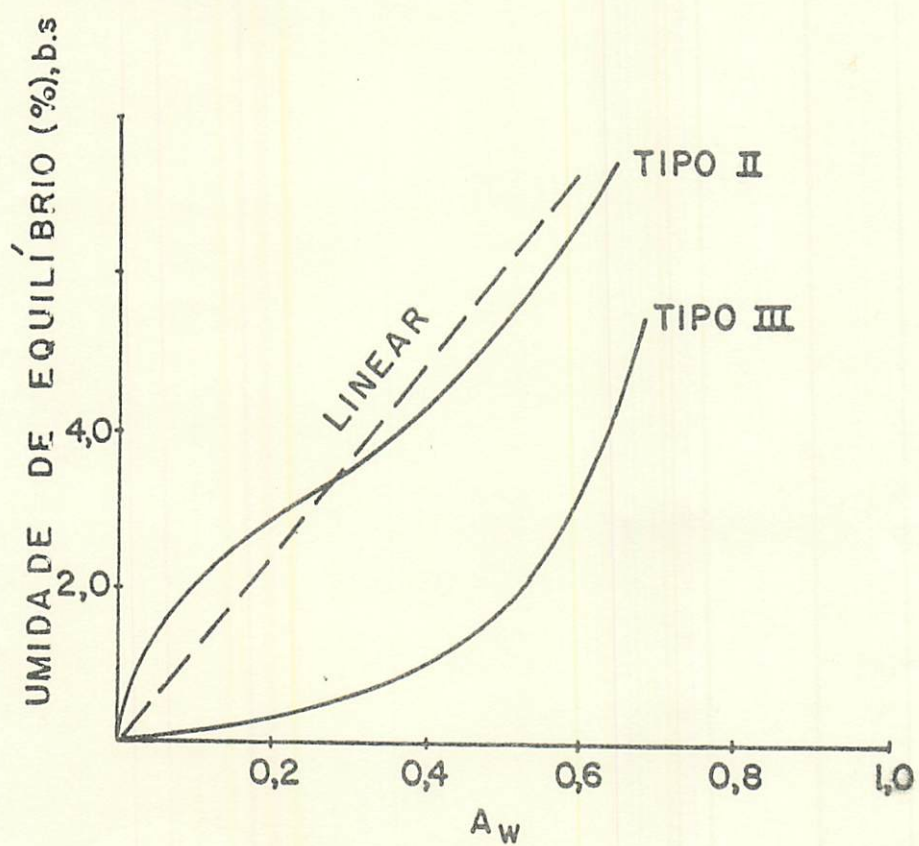


FIGURA 4. Diferentes tipos de isoterms de absorção d'água, KAREL (28).

da, tais como grupos iônicos do tipo carboxílico e amínico. A absorção d'água nesta região é mais convenientemente representada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) descrita na seção de material e métodos. A remoção desta água requer energia bem superior ao calor latente de vaporização.

- (2) Região multimolecular, com atividade d'água entre 0,3 a 0,7, WOLF et alii (75). A água está ligada por pontes de hidrogênio a grupos hidroxílicos e amídicos.
- (3) Região de condensação, a água é considerada livre e se condensa na estrutura porosa do alimento, onde as forças capilares e sólidos solúveis (açúcares, aminoácidos e sais) provocam a diminuição da pressão de vapor de acordo com a lei de Raoult, LABUZA (30). Nesta região a água atua como solvente para diversos solutos.

2.7. Efeito do tamanho da partícula sobre a isoterma de absorção d'água

O efeito do tamanho da partícula sobre a velocidade da absorção d'água e o conteúdo de umidade de equilíbrio tem sido objeto de estudo por alguns pesquisadores, embora nenhuma conclusão significativa tenha sido obtida. BERRY Jr. & DICKERSON Jr. (7) trabalhando com ração para galinhas, constataram que a umidade de equilíbrio para a ração na forma de peletes foi cer

ca de 0,5% superior à da ração na forma de pó. Estudos realizados por LLÁDSER & PIÑAGA (38) com abacate desidratado, mostraram que o tamanho da partícula afetou a cinética de absorção d'água (partículas menores absorveram mais rapidamente o vapor d'água) mas não exerceu maior influência sobre os valores de equilíbrio final, enquanto que RASEKH et alii (57) não encontraram nenhum efeito do tamanho da partícula sobre a absorção d'água de concentrado proteico de peixe. Recentemente, LIMA (37) trabalhando com banana liofilizada, também não encontrou grandes diferenças.

2.8. O fenômeno de histerese

A isoterma de absorção d'água para um produto alimentício é obtida em ambientes com umidades relativas crescentes. Após a obtenção de peso constante pelas amostras, determina-se o conteúdo de umidade de equilíbrio e constrói-se a isoterma. Esta também pode ser obtida pelo processo inverso, isto é, partindo-se das amostras completamente úmidas e expondo-se a umidades relativas decrescentes e determinando-se o conteúdo de umidade de equilíbrio após a perda d'água das amostras. Este processo é chamado de dessorção. Acontece que frequentemente as isotermas de absorção e dessorção não coincidem, não obstante a mesma condição final de equilíbrio. A diferença na umidade de equilíbrio entre a dessorção e absorção é denominada "histerese". A figura 5 mostra um exemplo de histerese. Diversas teorias têm sido formuladas para explicar o fenômeno. NGODDY & BAKKER-ARKEMA (45) apresentam uma revisão das teorias existentes. Foster, citado por estes autores, formulou a teoria do "menisco retardado", que explica a histerese por um mecanismo de formação de menisco no processo de absorção e desaparecimento do mesmo durante a dessorção. CHUNG & PFOST (13) explicaram a histerese em grãos de

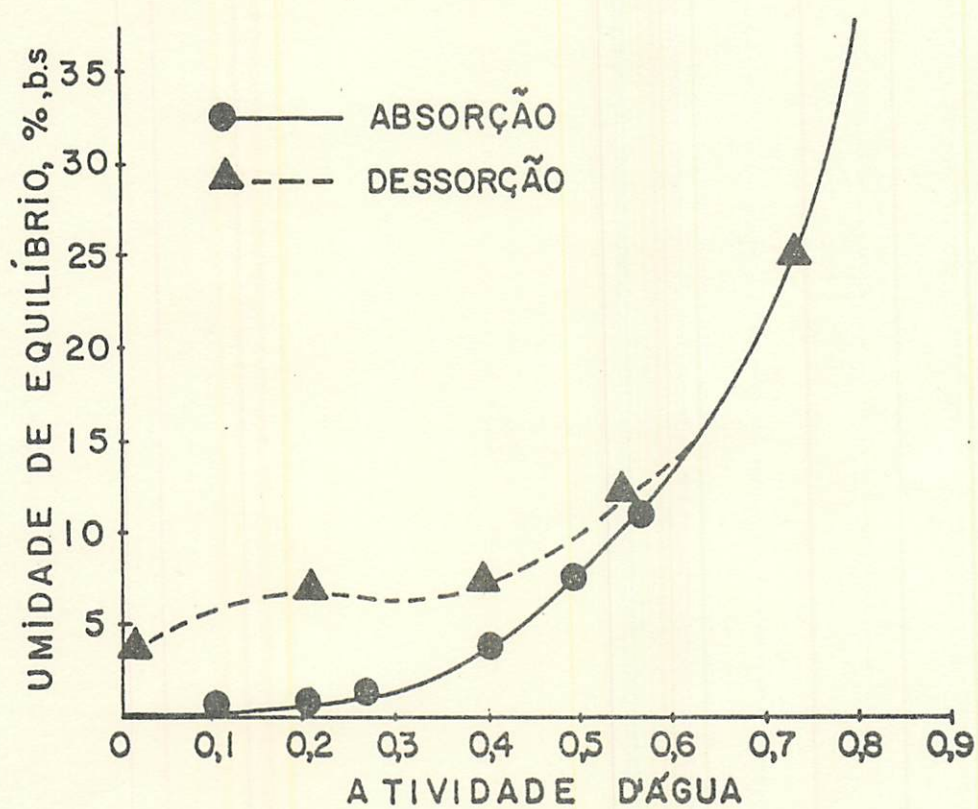


FIGURA 5. Isoterma mostrando o fenômeno de histerese em maçã, WOLF et alii (75).

cereais como um encolhimento (shrinkage) molecular no absorvente. A "teoria do tinteiro" desenvolvida por RAO (56), supõe os capilares como corpos largos com prolongamentos estreitos do tipo mostrado na figura 6. Na absorção, o capilar não se enche completamente até que uma atividade correspondente ao maior raio, R , seja alcançada. Durante a dessorção, o menor raio, r , controla o esvaziamento do poro, de modo que a atividade d'água é reduzida consideravelmente.

WOLF et alii (75) estudaram o efeito da composição e da temperatura sobre a histerese em diversos alimentos desidratados e comprovaram que estas mostram diferentes efeitos para diferentes alimentos. A histerese na maçã desidratada que é um alimento com alto teor de açúcares ocorreu predominantemente na região de adsorção monomolecular. Embora tenha havido grande histerese, esta não ocorreu em atividades d'água acima de 0,65 na temperatura de 5°C. A isoterma de absorção foi do tipo III, enquanto a de dessorção foi do tipo II, indicativo de uma possível mudança definitiva na estrutura da superfície. Os mesmos autores observaram que em arroz e carne de porco liofilizados, alimentos ricos em amido e proteína respectivamente, a histerese foi iniciada na região de absorção por condensação, em atividade d'água de 0,85. A temperatura também apresentou um grande efeito sobre a histerese. Um aumento de temperatura reduziu a histerese em todos os produtos, especialmente naqueles ricos em açúcares.

2.9. Nível ótimo de umidade residual para alimentos desidratados

Os resultados obtidos por muitos pesquisadores de

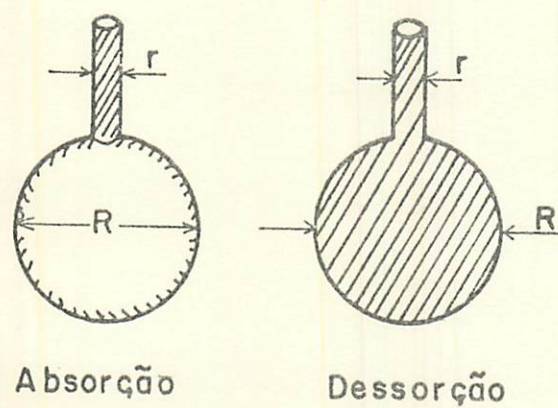


FIGURA 6. Ilustração da "teoria do tinteiro" para explicar o fenômeno de histerese, RAO (56).

monstram que a umidade residual de um alimento desidratado desempenha um papel de decisiva importância na sua estabilidade durante o armazenamento, MALONEY et alii (41), MARTINEZ & LABUZA (42). SALWIN (62, 63) encontrou resultados comprovadores de que a umidade residual associada a um produto liofilizado correspondente à região de adsorção monomolecular, proporciona a máxima estabilidade durante o seu armazenamento. LLÁDSER & PIÑAGA (38), também verificaram que o abacate liofilizado requer uma umidade residual ótima que se situa ao redor de 1,5%. LABUZA et alii (33) destacaram a estreita relação entre as alterações tipo oxidativo em alimentos liofilizados e a umidade residual. O efeito protetor deste nível específico de umidade tem sido discutido e explicado por alguns autores. De acordo com a teoria de absorção monomolecular de Brunauer-Emmett-Teller (BET) esta umidade teoricamente pode ser considerada como um filme que protege as partículas do alimento contra a ação do oxigênio, responsável pela instabilidade de pigmentos, perdas de vitaminas e reações de escurecimento não enzimático. Na prática, sabe-se que a umidade não se encontra na forma de um filme, mas sim ligada a grupamentos funcionais de proteínas e carboidratos, provavelmente por ligações de hidrogênio. A água associada a estes sítios os protege das reações com oxigênio, impedindo sua absorção direta ou sobre superfícies adjacentes. Neste último caso, impedindo a ação dos metais (traços) catalizadores das reações oxidativas, SALWIN (63) e ROCKLAND & NISHI (61). A água pode também inibir interações entre grupos polares adjacentes, preservando suas propriedades hidrofílicas. Quando a água se encontra em um nível acima do valor da camada monomolecular, tem mobilidade suficiente para promover hidrólise, escurecimento enzimático e "caking". O nível de umidade ótimo varia de acordo com a composição do alimento. Produtos ricos em proteínas e amido apresentam estabilidade máxi

ma a níveis de umidade bem maiores do que os exigidos por produtos ricos em açúcares. Como estes absorvem muito pouca umidade na região monomolecular, exigem níveis de umidade residual muito baixos e algumas vezes é requerida a sua completa desidratação para uma máxima estabilidade durante o armazenamento, segundo SALWIN (63).

2.10. Termodinâmica da absorção de vapor d'água por alimentos desidratados

A energia de ligação da água ao alimento, principalmente em baixos conteúdos de umidade pode ser computada a partir de isotermas de absorção-dessorção, estabelecidas em diferentes temperaturas. Sabe-se que uma maior quantidade de energia é necessária para remover a umidade associada a um material absorvivo do que para vaporizar uma igual quantidade de água livre sob as mesmas condições de pressão e temperatura. Este adicional de energia necessário é devido às forças de ligação entre o vapor d'água e a superfície da substância adsorvente e é conhecido como calor de dessorção nos processos de secagem. No caso de adição de umidade, esta energia é denominada calor de adsorção. As diversas regiões da isoterma representam diferentes graus de ligação da água ao substrato adsorvente e por isso podem-se determinar as funções termodinâmicas da absorção d'água com os dados obtidos das isotermas determinadas em diferentes temperaturas. O conhecimento do calor de adsorção ou dessorção é de importância para projetar o equipamento a ser utilizado no processo de secagem do produto, visto que o mesmo indica a energia de ligação entre as moléculas de vapor d'água e a superfície adsorvente. Este parâmetro termodinâmico aproxima-se de zero quando o conteúdo de umidade é elevado e torna-se bastante alto em conteúdos de umida

de próximos ao valor de camada monomolecular, CHUNG & PFOST (12). A comprovação prática deste fato está na grande dificuldade comumente encontrada para remover os últimos traços d'água durante a desidratação de alimentos, exigindo considerável fornecimento de energia, LABUZA (31), BERRY Jr. & DICKERSON Jr. (7). Estudos sobre a termodinâmica de adsorção d'água em alimentos foram realizados por IGLESIAS & CHIRIFE (21) que calcularam o calor isotérico de adsorção para trinta e três produtos diferentes e por IGLESIAS & CHIRIFE (22), que compararam valores encontrados pela equação de Clausius-Clayperon com os encontrados pela equação BET. SARAVACOS & STINCHFIELD (64) determinaram o calor de adsorção para carne, gelatina e pêssego liofilizados, IGLESIAS et alii (23) estudaram os principais parâmetros termodinâmicos para a beterraba, BERLIN et alii (6) fizeram trabalho idêntico para leite e soro em pó, KAPSALIS (26) relacionou as características texturométricas de carne de boi liofilizada com a termodinâmica de absorção d'água e CÁL-VIDAL (9) utilizando dados publicados na literatura calculou o calor de adsorção para diferentes grãos e cereais.

2.11. Modelos matemáticos para descrever o comportamento de absorção d'água de produtos alimentícios

Como já foi reiterado antes, sabe-se que a obtenção da isoterma de absorção d'água é de importância fundamental, pois influencia quase todos os aspectos do processo de desidratação e da estabilidade no armazenamento dos produtos desidratados. Normalmente esta obtenção leva muito tempo e é onerosa, exigindo condições de temperatura e umidade relativa controladas. Daí surge a necessidade de se dispor de modelos matemáticos capazes de proporcionar a obtenção da isoterma a partir de poucos dados ex-

perimentais, ROCKLAND (59). Existem várias equações capazes de exprimir relações isotérmicas em alimentos desidratados. Recentemente CHIRIFE & IGLESIAS (11) fizeram uma revisão extensiva sobre o assunto, apresentando vinte e três equações que exprimem tais relações. Algumas são aplicáveis somente a uma determinada região da isoterma enquanto outras se aplicam à isoterma completa. A mais popular e ao mesmo tempo a mais utilizada, talvez seja a equação BET usada para determinar a umidade na forma de camada monomolecular, que é a de maior interesse em alimentos desidratados. IGLESIAS & CHIRIFE (24) desenvolveram uma equação empírica para descrever o comportamento da absorção d'água de frutos e de outros alimentos ricos em açúcares. A equação permite a caracterização de uma isoterma segundo a expressão abaixo:

$$\ln (M + \sqrt{M + M_{0,5}}) = bA_w + p \quad (5)$$

onde:

M = conteúdo de umidade de equilíbrio (percentagem, base seca)

$M_{0,5}$ = conteúdo de umidade de equilíbrio em $A_w = 0,5$

b e p = constantes dependentes das características do material

Como se vê, o segundo membro da expressão representa a equação de uma reta, da qual b e p são o coeficiente angular e linear, respectivamente. A obtenção destas constantes permite:

- a) a extrapolação dos dados obtidos para outras atividades d'água,
- b) a construção de uma isoterma de absorção d'água com poucas observações experimentais.

2.12. O fenômeno de "caking" em frutos em pó

Em produtos desidratados em pó, notadamente em frutos e hortaliças, são comuns os problemas advindos da redução de fluidez e da acentuada tendência à formação de agregados de alta consistência (caking) dificultando enormemente o acondicionamento e mesmo a utilização de tais materiais. SIMATOS & BLOND (68) reportam que o caráter higroscópico e a capacidade de formação de "caking" destes produtos se devem à presença de açúcares no estado amorfo. Tal parece confirmar estudos de SELTZER & SETTELMEYER (66) que observam que frutos em pós obtidos por rápidos processos de desidratação contêm os açúcares na sua maioria no estado amorfo. MAKOWER & DYE (40) relatam que estes açúcares passam do estado amorfo para o estado cristalino, mediante a absorção de pequena quantidade d'água. Estas modificações liberam água que pode ser captada por outros materiais, ocorrendo a formação de pontes líquidas, tornando o produto pegajoso e duro. De acordo com PELEG & MANNHEIM (51) o mecanismo de formação de "caking" da cebola em pó é regido principalmente pela absorção d'água. Em condições de armazenamento com umidade relativa superior a 40% a cebola em pó permaneceu com livre fluidez por um período de tempo superior a seis meses enquanto que em ambientes com alta umidade relativa o produto formou agregados de alta consistência ("caking") em poucos dias. Em tais experimentos foi mantida uma temperatura constante igual a 25°C. O efeito da temperatura no tempo de "caking" foi estudado por PELEG & MANNHEIM (49) que obtiveram resultados do tipo apresentado na figura 7, para o mesmo produto com um teor d'água variando entre 4 a 5%. NOTTER et alii (47, 48) estudaram o efeito da temperatura e do conteúdo de umidade sobre o tempo mínimo para a formação de "caking" em abacaxi e laranja em pó. Para o abacaxi em pó com

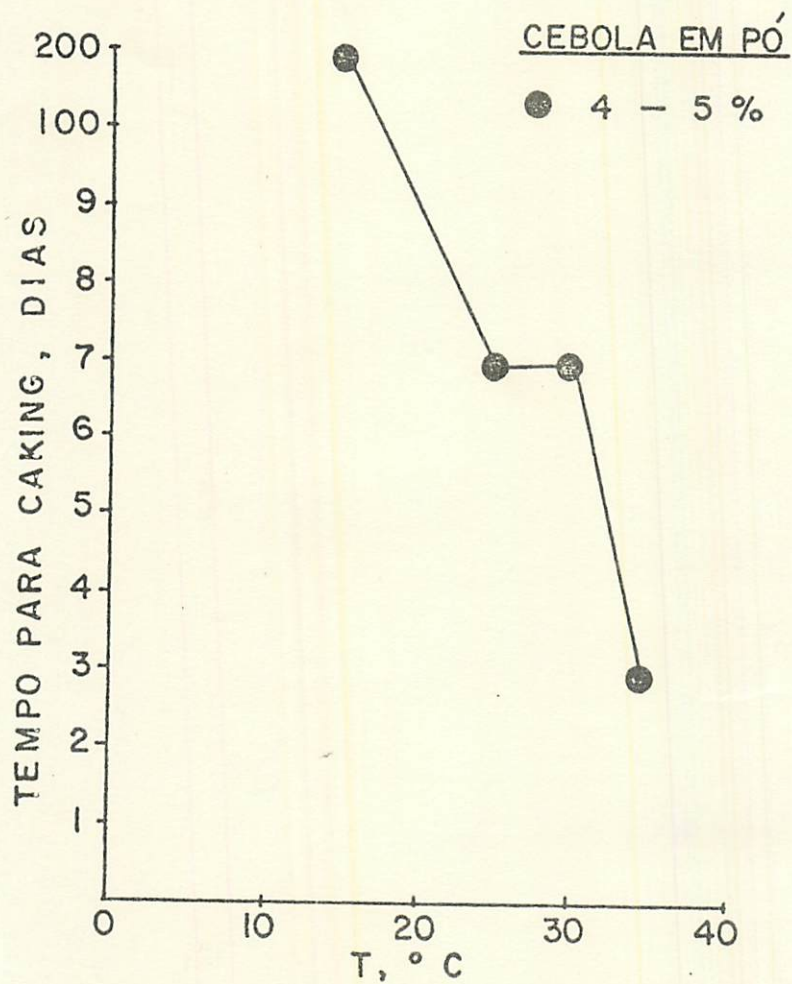


FIGURA 7. Efeito da temperatura sobre o tempo de caking da cebola em pó obtido dos dados encontrados por PELEG & MANNHEIM (49).

1,8% de umidade, a temperatura exerceu influência marcante, com o tempo variando de 2 dias (a 38°C) até 63 dias (a 25°C), todavia, quando a umidade foi elevada para 3,7%, este efeito desapareceu e o pó formou "caking" em apenas 2 dias sob qualquer temperatura. Comportamento idêntico foi apresentado pela laranja em pó, conforme mostram as figuras 8 e 9. LAZAR & MORGAN (36) estudando molho de maçã em pó, comprovaram a sua alta higroscopicidade e concluíram que tal propriedade se constitui num forte obstáculo à sua utilização. Durante o armazenamento o produto apresentou forte tendência à agregação e isto foi atribuído ao alto conteúdo de açúcares no estado amorfo. A consistência dos agregados diminuiu quando houve um decréscimo no conteúdo de umidade, especialmente na faixa de 2,5 a 0,8%. SIDDAPA & NANJUNDASWAMY (67) investigaram a relação entre o grau de agregação crítica e a umidade relativa, em pós de manga, goiaba e banana. Em todos estes produtos houve visível formação de agregados na faixa de umidade relativa de 45-67% (2,3 - 2,8% de umidade). Houve ainda grandes alterações de cor quando o teor de umidade alcançou 7,3%.

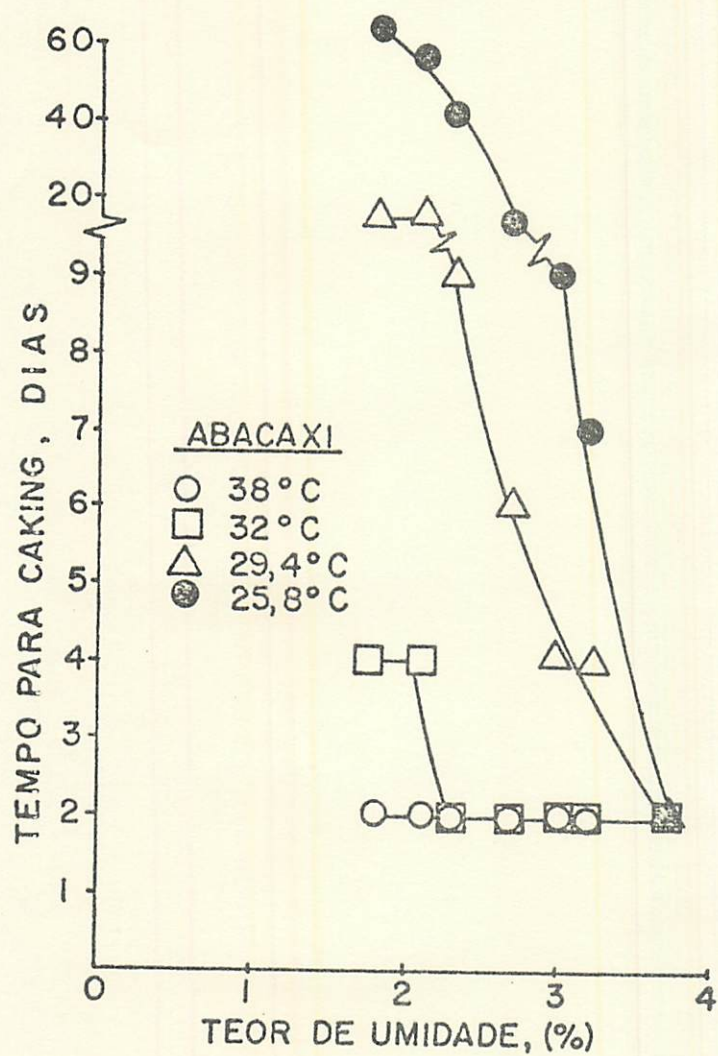


FIGURA 8. Efeito da temperatura e do teor de umidade sobre o tempo de "caking" de abacaxi em pó, obtido dos dados encontrados por NOTTER et alii (47).

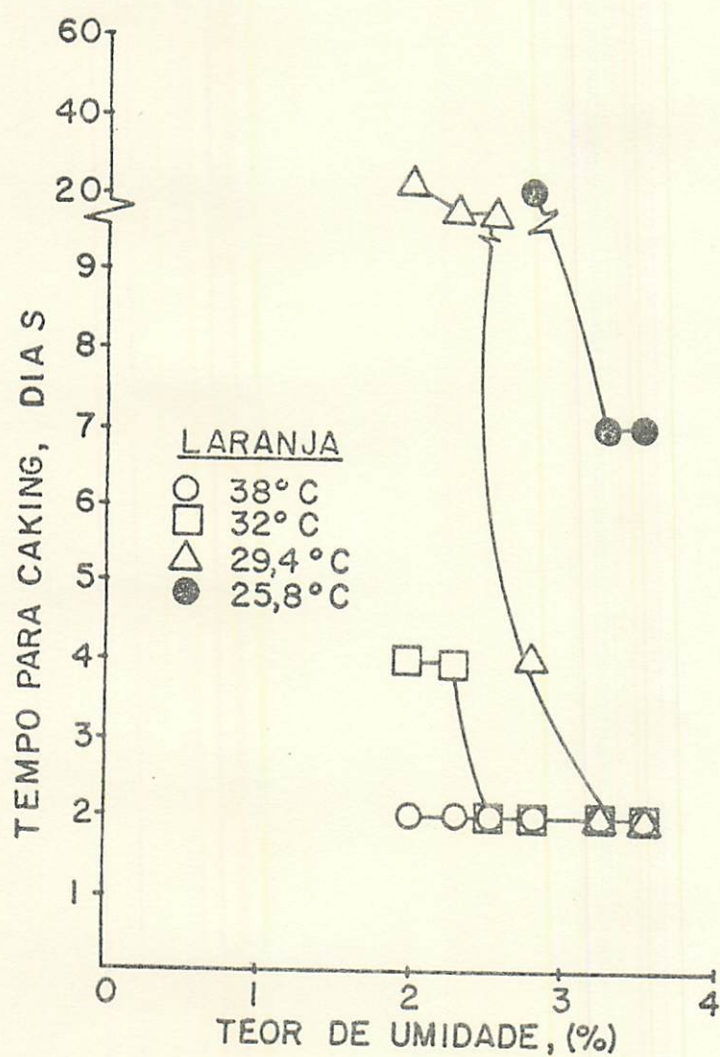


FIGURA 9. Efeito da temperatura e do teor de umidade sobre o tempo de "caking" da laranja em pó, obtido dos dados encontrados por NOTTER et alii (48).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Generalidades

Para este trabalho, o mamão (Carica papaya L.) foi obtido no CEAGESP, S.P., em perfeito estado de maturação, com 15 a 16° Brix.

3.1.1. Obtenção do mamão em pó e em grânulos

Vinte quilos de polpa de mamão foram completamente triturados em um liquidificador e após congelamento a -50°C , foram liofilizados em liofilizador industrial da LIOTECNIA QUÍMICA LTDA. (São Paulo, SP). Para obtenção do pó, o produto liofilizado foi moído em moinho Arno modelo AMt48b acoplado com peneira de 800 μ .

3.2. Análises químicas

Para determinação do teor de açúcares totais e redutores no mamão em pó foi utilizado o método de Somogy-Nelson, NELSON (43) e para proteína e gordura utilizaram-se os métodos recomendados pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (25).

3.3. Conteúdo de umidade de mamão liofilizado

O conteúdo de umidade do mamão liofilizado foi determinado mediante modificação do método gravimétrico de HORWITZ (18) e as amostras foram secas em estufa com ventilação a 60°C durante 120 horas, o que garante uma secagem total do material, comprovado anteriormente por CHIEEPIE et alii (10).

3.4. Determinação da umidade de equilíbrio

3.4.1. Secagem das amostras

Para determinar as isotermas de absorção, é necessário partir-se da amostra completamente seca. A fim de evitar transformações químicas no mamão liofilizado que pudessem interferir na sua capacidade de absorção d'água, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 60°C durante 120 horas. Fez-se uso de 1g de amostra para verificação de peso constante.

3.4.2. Ambientes de umidade relativa controlada

Os ambientes com umidades relativas variando entre 7 e 94% foram obtidos no interior de dessecadores contendo 500 ml de soluções saturadas de sais, conforme WINK & SEARS (74) e ROCKLAND (58) ou 500 ml de soluções aquosas de hidróxido de sódio de diferentes concentrações, conforme STOKES & ROBINSON (71). As características das soluções empregadas estão resumidas na Tabela 3. As umidades relativas fornecidas pelas soluções foram aferidas a intervalos regulares, fazendo-se uso de um higrômetro Airguide modelo III (Airguide Instrument Company, Chicago-USA). A figura 10 mostra o esquema do método utilizado.

TABELA 3. Caracterização das soluções utilizadas e suas respectivas atividades d'água nas diferentes temperaturas.

Soluções	Concentração	Umidade relativa (%)			
		13°C	23°C	33°C	43°C
NaOH	Supersaturada	8,0	7,0	7,0	7,0
NaOH	47,97%	11,0	11,0	-	-
NaOH	43,32%	-	-	15	13,8
NaOH	40%	22	22	20	-
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Saturada /	33,5	33	32	11,8
K ₂ CO ₃	Saturada /	45,0	43,0	42,0	40,0
Mg(NO ₃) ₂	Saturada /	46,0	54,0	51,0	49,0
NaNO ₂	Saturada "	-	65,0	63,0	61,0
NaCl	Saturada /	75,0	75,0	75,0	73,0
KCl	Saturada /	87,0	85,0	84,0	82,0
KNO ₃	Saturada	94,0	90,0	90,0	88,0

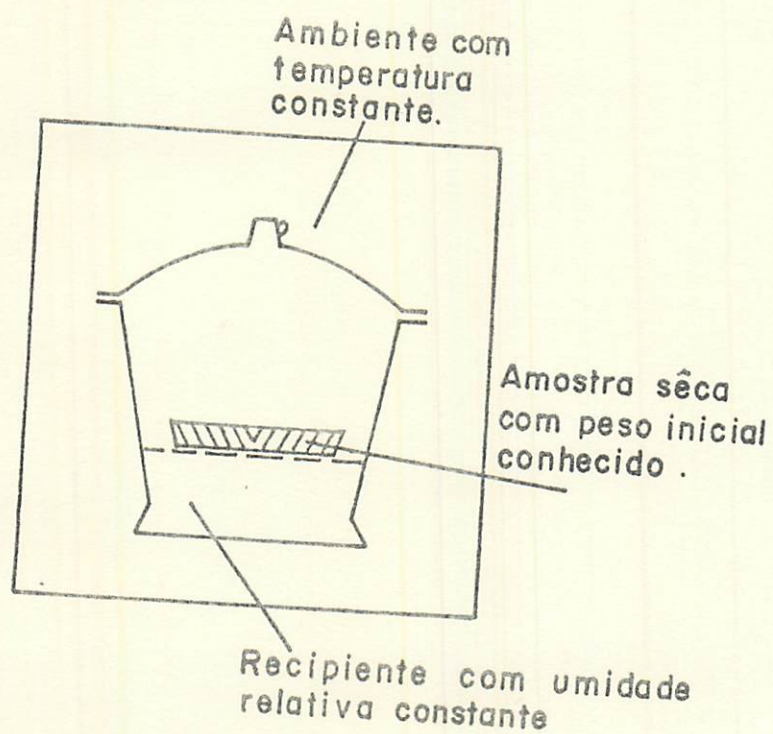


FIGURA 10. Representação esquemática do ambiente simulado utilizado para obtenção das isotermas de absorção d'água.

3.4.3. Absorção de umidade

As amostras ($\pm 1g$) do produto em pó e em grânulos com tamanho variando de 2,0 a 3,0 mm foram distribuídas uniformemente em placas de Petri de 4 cm de diâmetro, secadas conforme descrito anteriormente e transferidas para os dessecadores contendo as soluções com os níveis de atividade d'água desejados. Após uma evacuação parcial e uniforme dos dessecadores, estes foram transferidos para estufas com temperaturas de 13, 23, 33 e 43°C permanecendo por um período de 10 dias. Após este período todas as amostras apresentavam peso constante. A pesagem das amostras em balança analítica Metler modelo H 35A.R, foi realizada imediatamente após a abertura dos dessecadores, especialmente daqueles que estavam em equilíbrio com baixas umidades relativas. Antes da pesagem das amostras em equilíbrio com umidades relativas altas, fez-se a limpeza externa da placa, usando-se lenço de papel, com a finalidade de remover a umidade absorvida na superfície externa da mesma. A precisão da pesagem foi de $\pm 0,1mg$ e todas as determinações foram feitas em duplicata. O conteúdo de umidade de equilíbrio foi calculado com base na diferença entre o peso final e o peso inicial da amostra e os resultados foram expressos em relação a 100g de matéria seca. Quando as amostras atingiram equilíbrio, também foi feito um exame visual das principais transformações ocorridas, em função da umidade relativa de equilíbrio, tais como "caking", mudança de cor, perda de fluidez e crescimento de fungos.

3.4.4. Dessorção de umidade

Para se obter o conteúdo de umidade de equilíbrio de dessorção, as amostras de mamão em pó foram colocadas em um

dessecador com umidade relativa de 84% até alcançar o equilíbrio. Em seguida, as amostras foram transferidas para dessecadores com umidades relativas decrescentes, na faixa de 75 até 7%. O procedimento seguinte foi idêntico ao descrito na seção anterior.

3.5. Determinação da cinética de absorção

A cinética de absorção d'água foi obtida calculando-se tangentes à curva típica do ganho de umidade e os valores assim obtidos foram graficados contra o conteúdo d'água no intervalo de tempo considerado.

3.6. Determinação da umidade adsorvida na forma de camada monomolecular

A umidade adsorvida na forma de camada monomolecular (M_1) foi calculada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) dada abaixo:

$$\frac{A_w}{M(1-A_w)} = \frac{1}{M_1 \cdot C} + \frac{C-1}{M_1 \cdot C} \cdot A_w \quad (6)$$

onde:

A_w = atividade d'água = p/p_0 = % U.R./100

p = pressão de vapor sobre o alimento a uma dada temperatura

p_0 = pressão da água pura à mesma temperatura

M = conteúdo de umidade ($gH_2O/100g$ de sólido) em equilíbrio com A_w

M_1 = umidade adsorvida na forma de camada monomolecular

C = constante relacionada com o calor de adsorção

Graficando-se $\frac{A_w}{M(1-A_w)}$ contra A_w , obteve-se uma reta e através dos coeficientes linear e angular encontrados para esta reta determinou-se M_1 .

3.7. Determinação do calor de adsorção e dessorção

O calor de adsorção e dessorção (ΔH_a) foi determinado através de isósteres, curvas que relacionam a temperatura com a atividade d'água para conteúdos de umidade constantes. O logaritmo natural da atividade d'água foi locado contra o inverso da temperatura absoluta ($^{\circ}K$), e pela inclinação da reta obtida, determinou-se o ΔH_a . Uma isóstere pode ser representada pela equação:

$$\ln A_w = - \frac{\Delta H_a}{R} (1/T) \quad (7)$$

onde:

A_w = atividade d'água

ΔH_a = calor de adsorção ou dessorção

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta, $^{\circ}K$

3.8. Determinação do grau de 'caking'

O grau de caking foi obtido combinando-se as técnicas descritas por HUBER CORPORATION (19) e por NIRO ATOMIZER (46).

Amostras de mamão em pó ($\pm 20g$) foram distribuídas uniformemente em placas de Petri e a seguir colocadas em

dessecadores com diferentes umidades relativas conhecidas e constantes, à temperatura de 23°C. Quando todas as amostras alcançaram peso constante, fez-se a secagem das mesmas em estufa a 105°C durante 1 hora. Em seguida, determinou-se o peso de cada amostra (peso original) e transferiu-se quantitativamente para um peneira de 800 μ ajustada a um vibrador. Após vibração por 2 minutos, pesou-se o pó retido na peneira (peso residual). O grau de caking foi dado por:

$$\% \text{ caking} = \frac{\text{Peso residual}}{\text{Peso original}} \times 100$$

3.9. Determinação do tempo necessário para formação de "caking" do mamão em pó exposto a diferentes umidades relativas

O mamão em pó foi acondicionado em frascos abertos (tipo "baby food"), colocados em dessecadores com diferentes umidades relativas. A intervalos de 6 a 12 horas e a seguir a cada 24 horas verificou-se se houve formação de caking. O procedimento adotado envolveu o uso de uma espátula para efetuar um corte em cruz no leito do pó e em seguida ajustou-se o frasco a um agitador Kline (75 rpm) que funcionou durante um período de dez minutos. Considerou-se o pó "caked" quando os agregados não se desfizeram após a agitação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição química do mamão liofilizado em pó

Na tabela 4 se apresenta a composição química do mamão liofilizado em pó utilizado no presente trabalho. Conforme se nota, o produto se caracteriza por seu alto teor de açúcares redutores, principais responsáveis pelo carácter higroscópico do referido produto. Os resultados encontrados se assemelham aos apresentados na revisão de literatura.

4.2. Cinética de absorção d'água

As figuras 11 à 15 mostram o ganho de umidade do mamão liofilizado em pó e em grânulos exposto a ambientes de umidade relativa variável, em diferentes temperaturas. O comportamento observado é semelhante ao encontrado por LIMA (37) para a banana liofilizada em grânulos. Observa-se que o tempo para as amostras atingirem a umidade de equilíbrio varia com o próprio nível de umidade relativa e a quantidade d'água absorvida é uma função bem definida da mesma. Este aliás é o princípio de que se lança mão para construção das curvas isotérmicas apresentadas mais adiante, conforme procedimento de KAREL & NICKERSON (27), BOSIN &

TABELA 4. Composição química do mamão em pó liofilizado.

Componente	%
Água	1,80
Açúcares totais	67,92
Açúcares redutores	67,92
Proteínas	7,43
Lipídeos	1,33

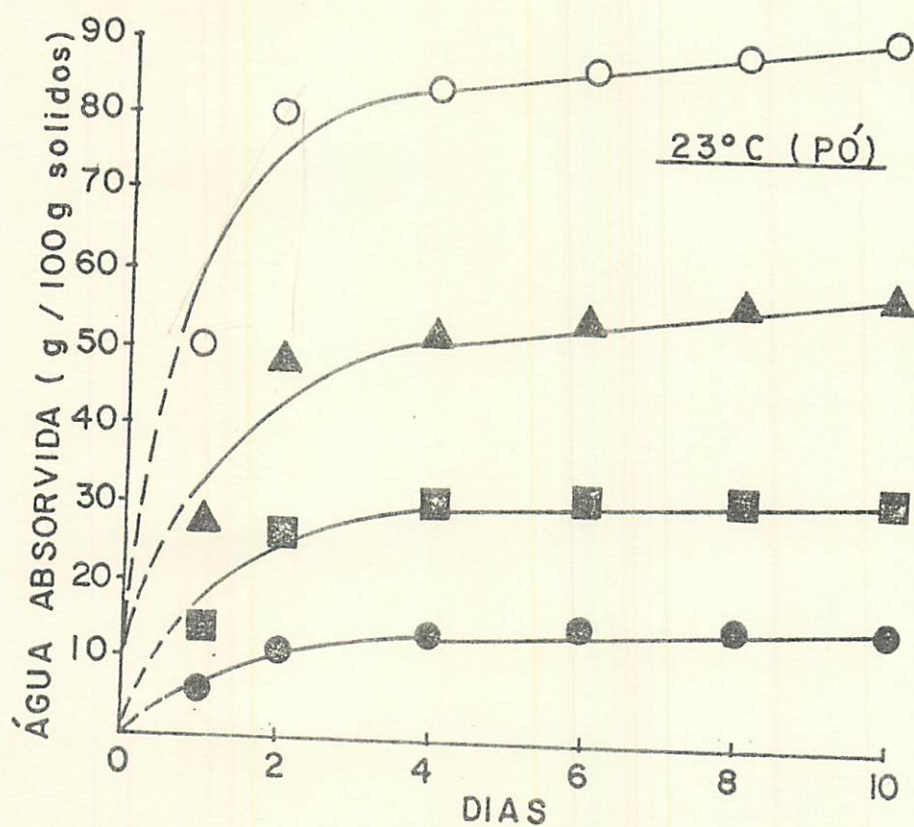


FIGURA II. Grau de absorção d'água de mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 53%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 23°C.

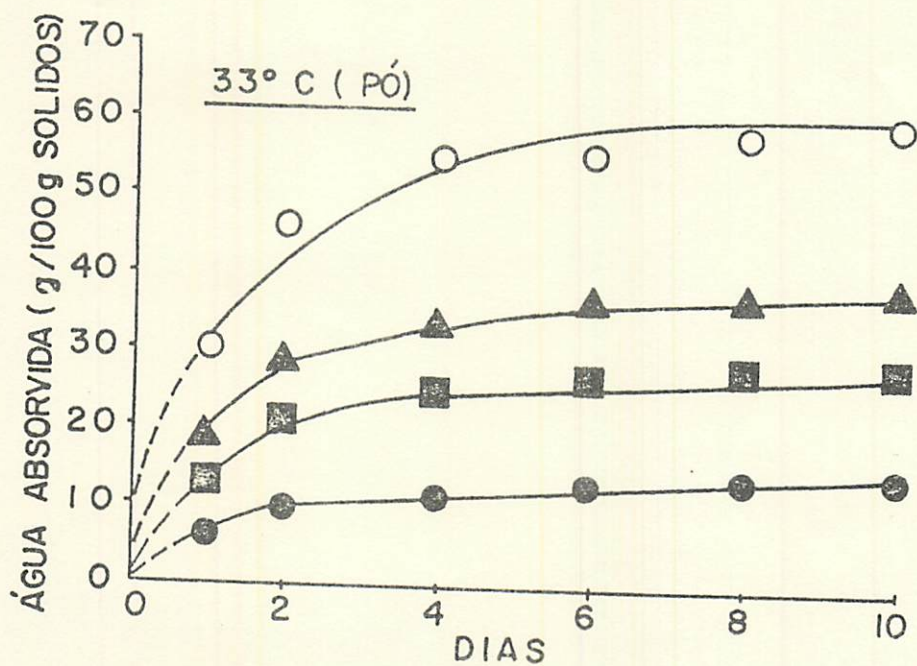


FIGURA 12. Grau de absorção d'água de mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa.

● 53%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 33°C.

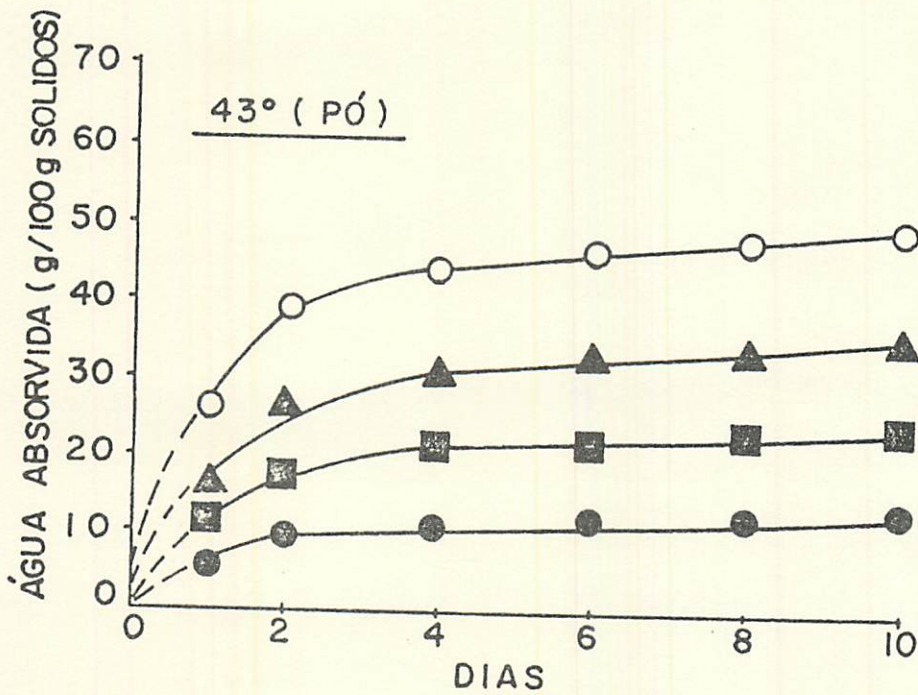


FIGURA 13. Grau de absorção d'água de mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa.

● 53%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 43°C.

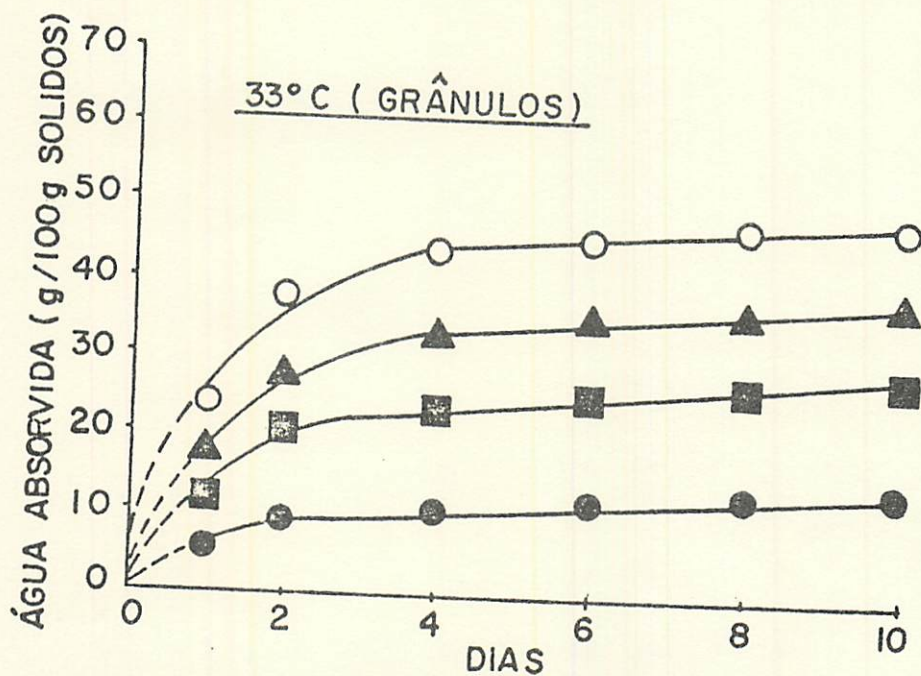


FIGURA 14. Grau de absorção d'água de mamão em grânulos (2-3mm) liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 51%; ■ 75%; ▲ 84%; ○ 90%, na temperatura de 33°C.

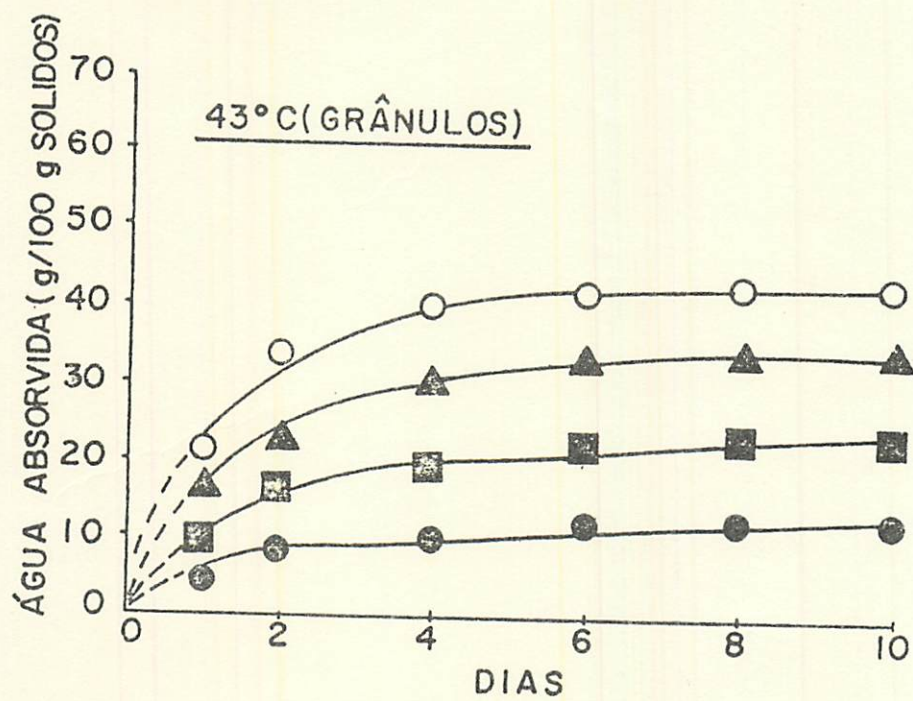


FIGURA 15. Grau de absorção d'água de mamão em grânulos (2-3mm) liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa. ● 49%; ■ 73%; ▲ 82%; ○ 88%, na temperatura de 43°C.

EASTHOUSE (8), VARSHNEY & OJHA (73), PIXTON & WARBURTON (52), entre outros.

O efeito da quantidade de água absorvida sobre a velocidade de absorção d'água do mamão liofilizado (pó e grânulos) é mostrado nas figuras 16 a 20. Os gráficos apresentam uma visão bem nítida do efeito da umidade relativa nos níveis de água absorvida e nas velocidades máximas de absorção.

A forma como a umidade relativa afeta a cinética de absorção é ilustrada nas figuras 21 a 26. As curvas representam o efeito da umidade relativa para três níveis de água absorvida (0, 5 e 10 g/100 g sólidos). O inverso de umidade relativa também foi locado contra a velocidade de absorção para tentar estabelecer uma possível dependência linear entre tais variáveis, contudo tal só ocorreu na temperatura de 23°C. Os resultados parecem indicar que além da umidade relativa (U_{R}) outros fatores estão intervindo na cinética de absorção. O efeito do tamanho da partícula é mostrado de forma bem clara nas figuras 22 a 23, onde se observa uma maior influência desta variável nas faixas intermediárias de umidade relativa (50 a 70%), dentro do intervalo considerado no presente estudo. As figuras 27 e 28 apresentam resultados do efeito da temperatura na velocidade de absorção, em diferentes níveis de U_{R} . Neste caso um interessante fenômeno é observado e que diz respeito a um diferente comportamento da velocidade ante a temperatura na medida que em que se diminui a umidade relativa. Desta forma, verifica-se que a partir de valores inferiores a 60% a velocidade de absorção decresce com a diminuição da temperatura, e o contrário acontece se considerarmos valores mais altos, isto é, para valores maiores do que 60%, a velocidade de absorção aumenta com a diminuição da temperatura absoluta. Os valores correspondentes a U_{R} de 40% foram extrapoladas a partir das figuras 22 e 23 e o fenômeno observado foi

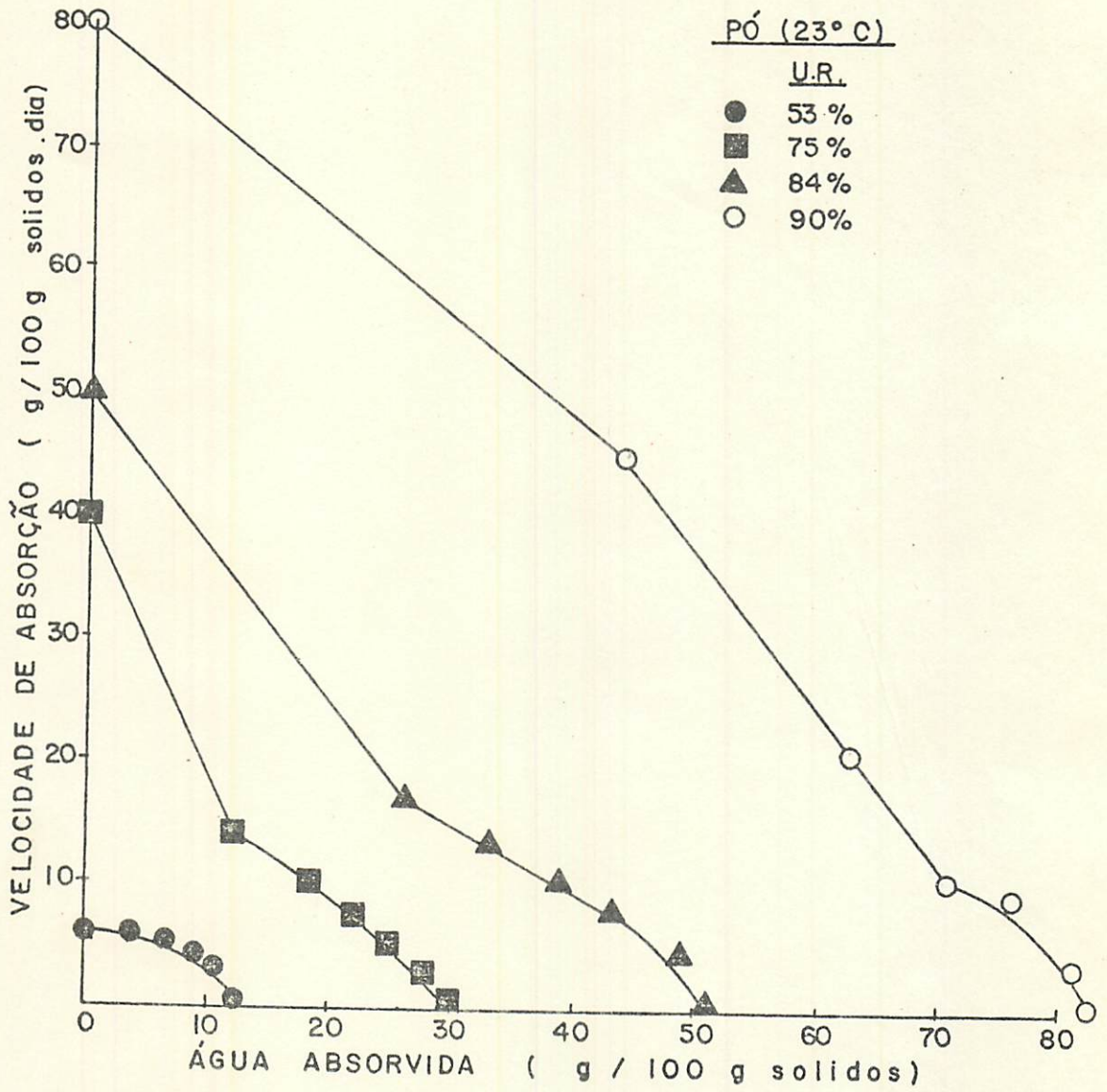


FIGURA 16. Cinética de absorção do mamão em pó liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa, na temperatura de 23°C.

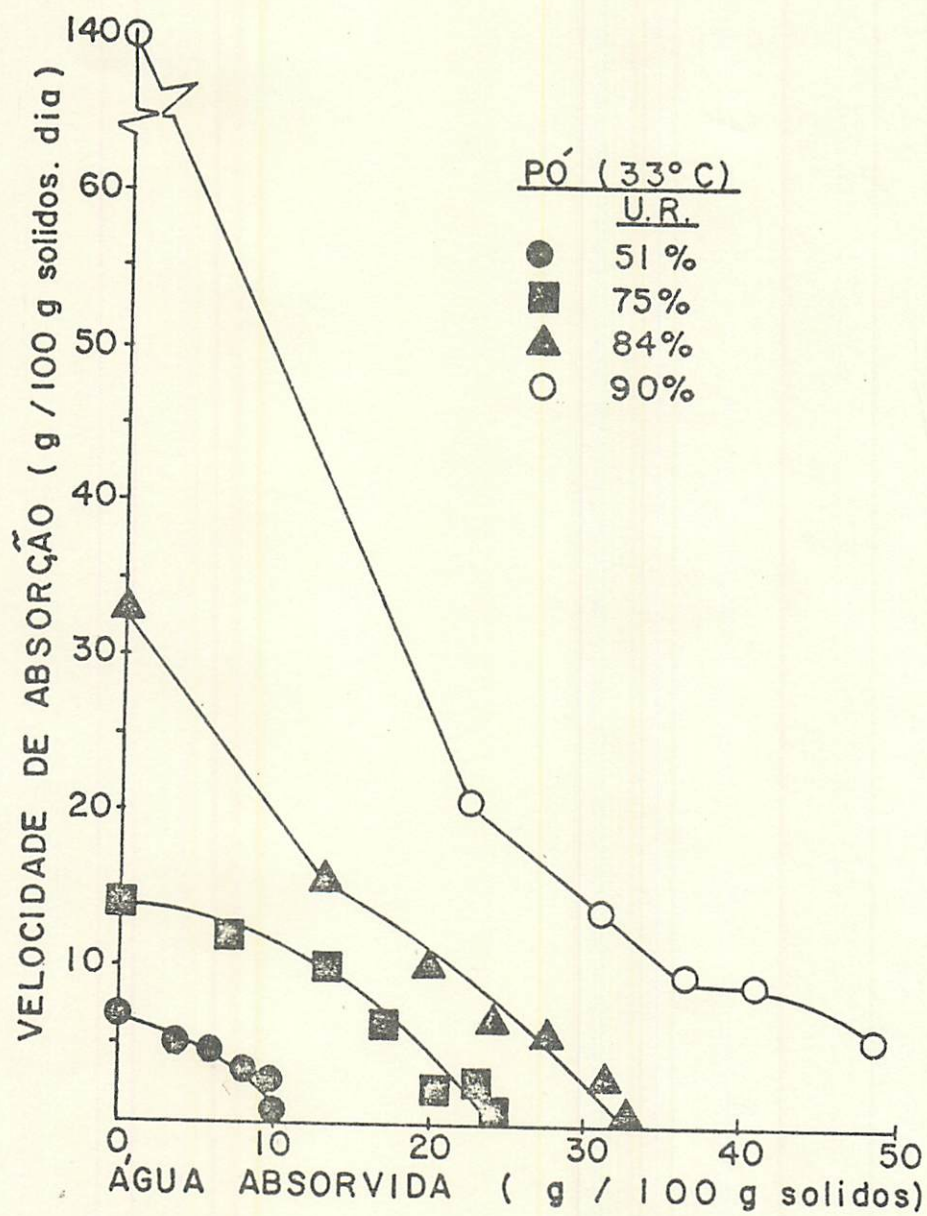


FIGURA 17. Cinética de absorção d'água do mamão em pó liofiliza do exposto a diferentes níveis de umidade relativa, na temperatura de 33°C.

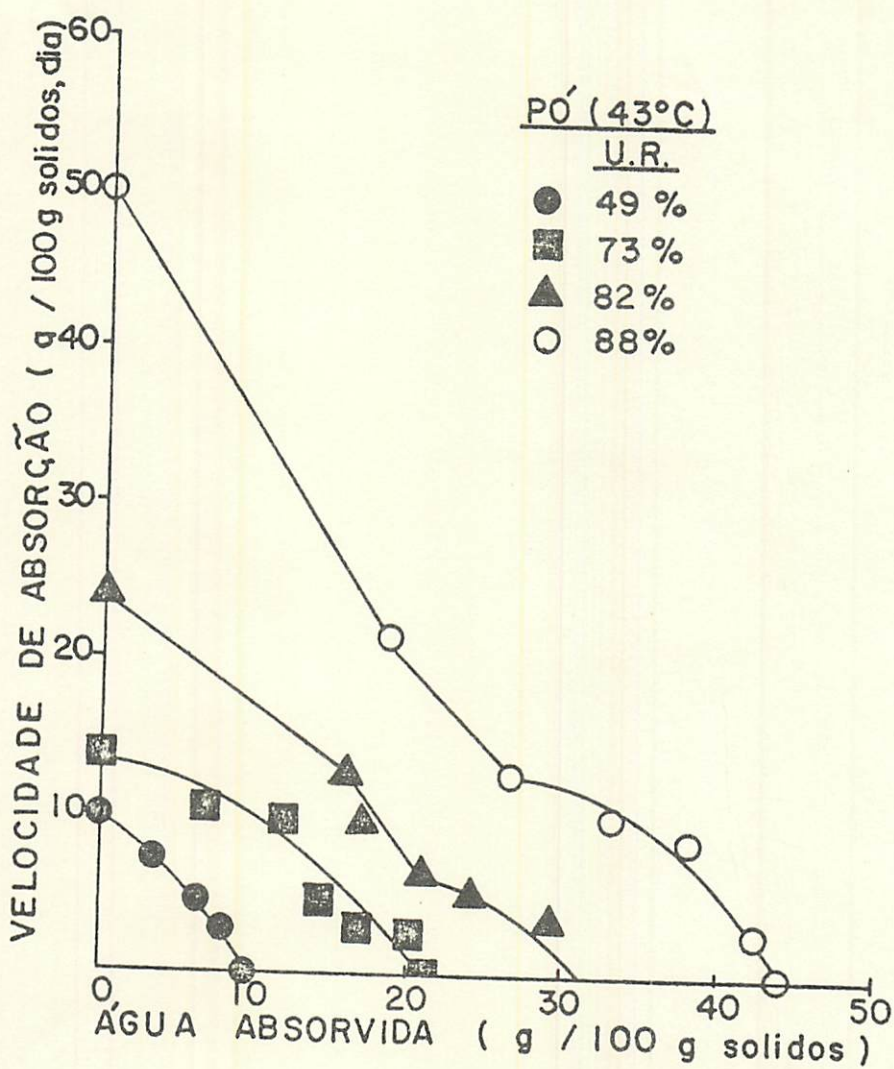


FIGURA 18. Cinética de absorção d'água do mamão em pó liofiliza do exposto a diferentes níveis de umidade relativa, na temperatura de 43°C.

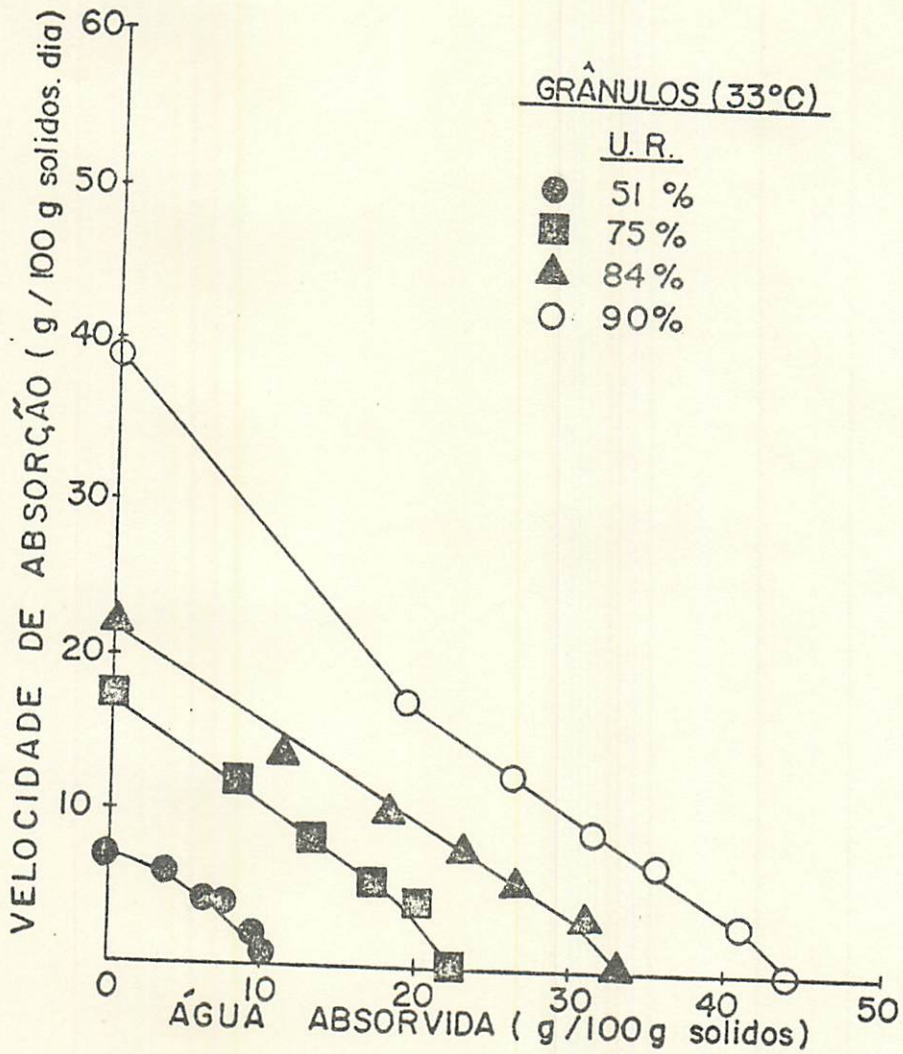


FIGURA 19. Cinética de absorção d'água do mamão em grânulos liquidificados exposto a diferentes níveis de umidade relativa, na temperatura de 33°C.

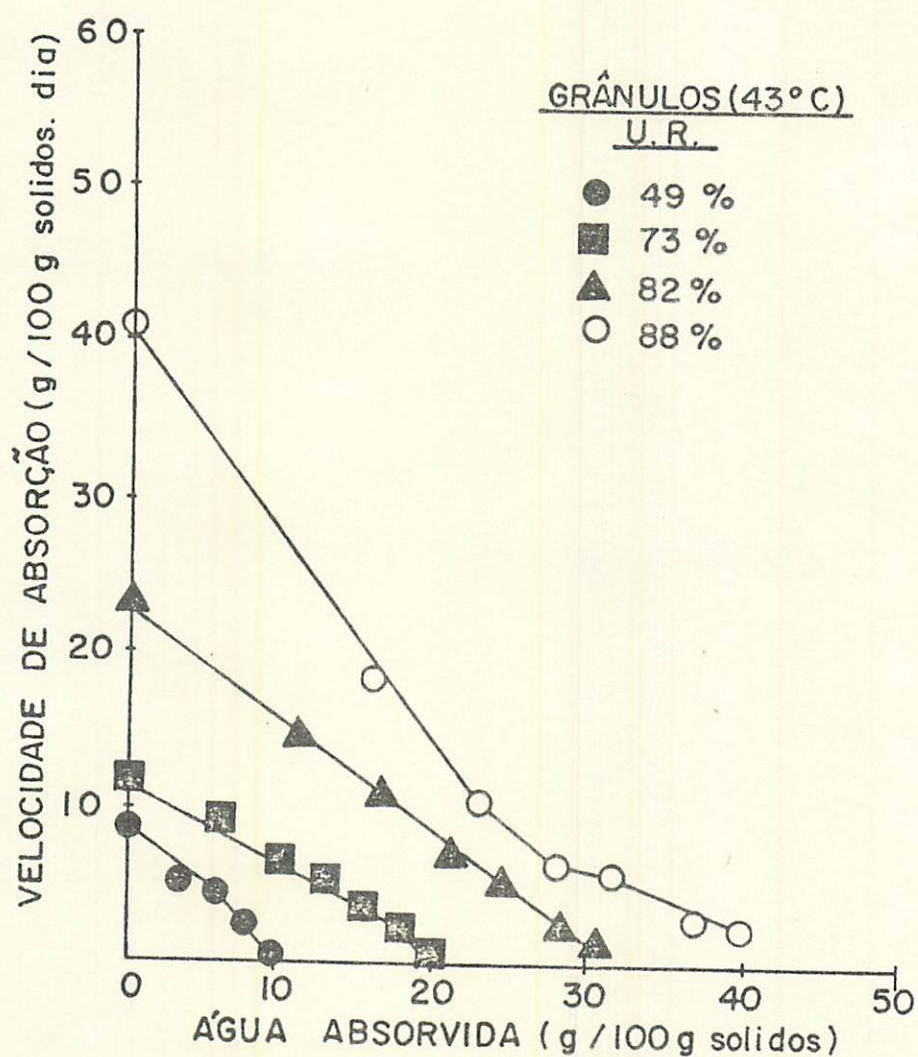


FIGURA 20. Cinética de absorção d'água do mamão em grânulos liofilizado exposto a diferentes níveis de umidade relativa, na temperatura de 43°C.

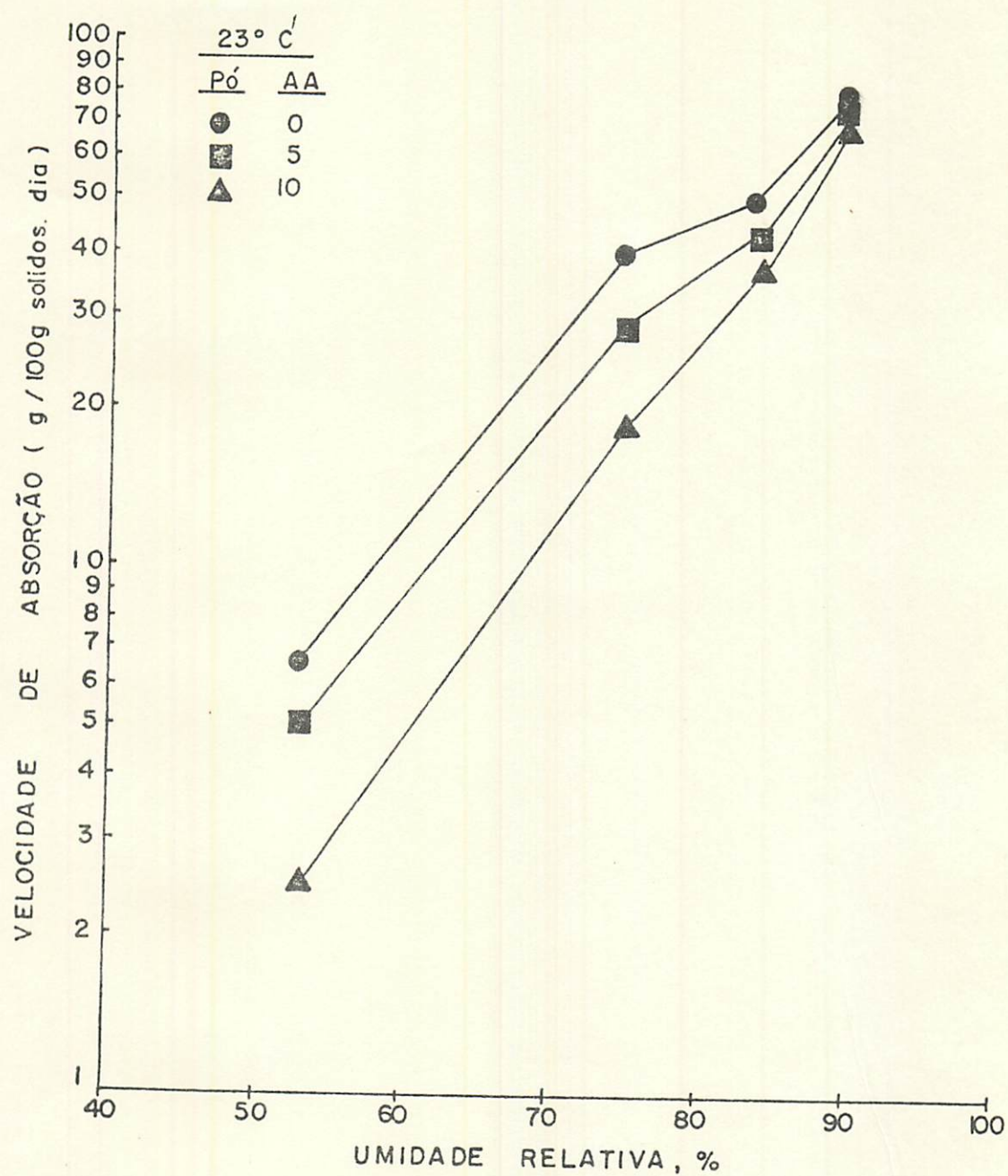


FIGURA 21. Efeito da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, na temperatura de 23°C.

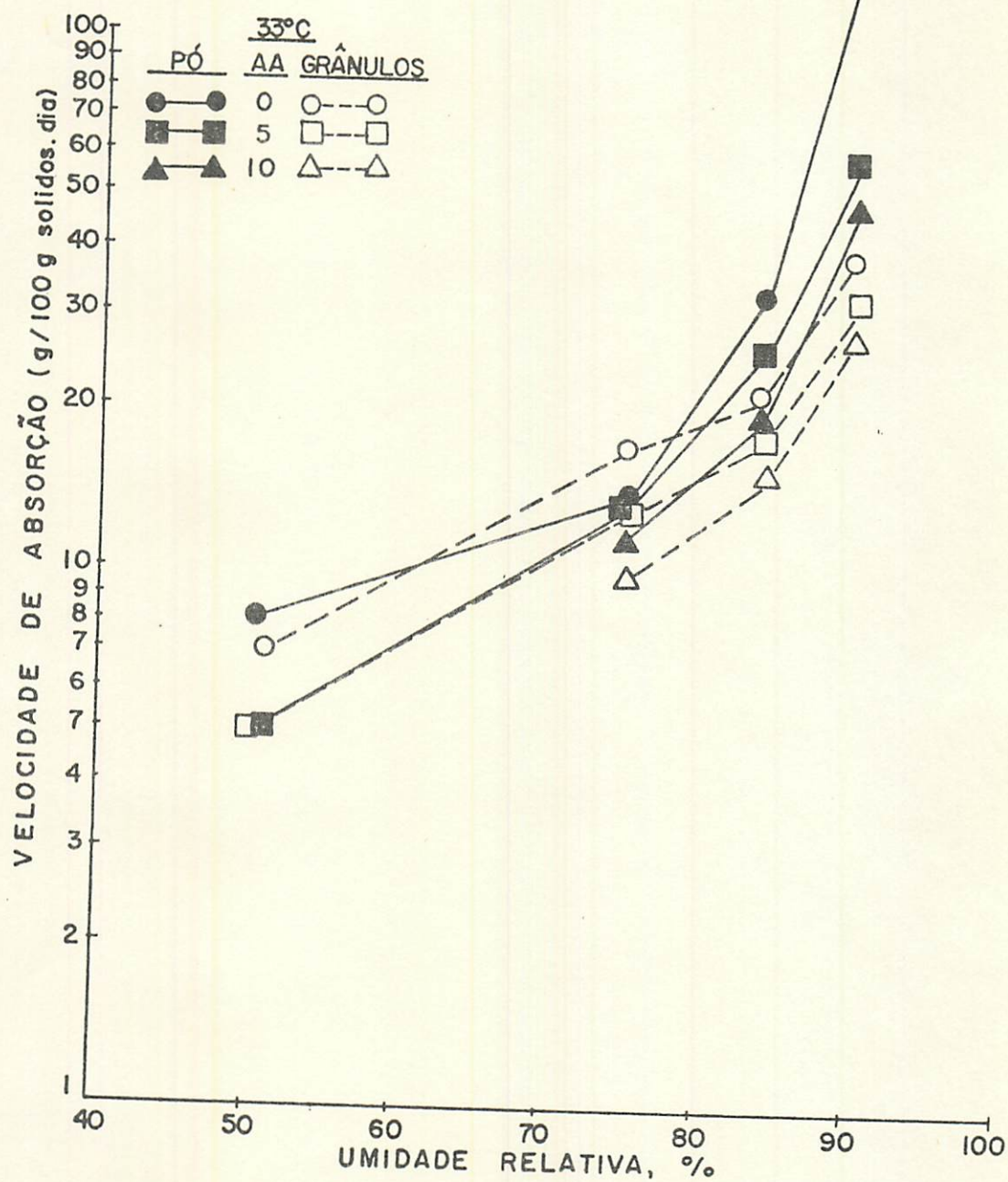


FIGURA 22. Efeito da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó e em grânulos liofilizado, na temperatura de 33°C.

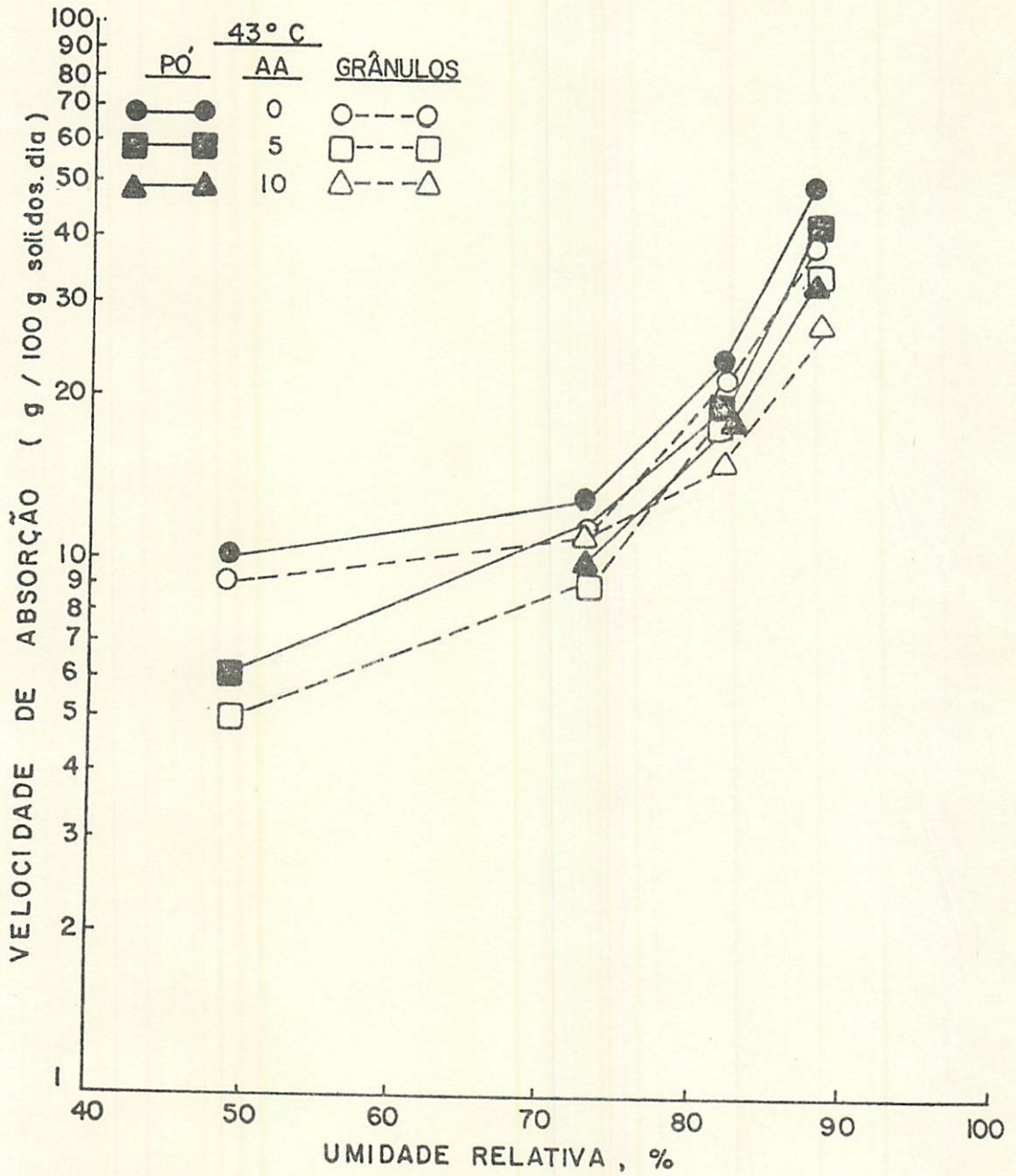


FIGURA 23. Efeito da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó e em grânulos liofilizado, na temperatura de 43°C.

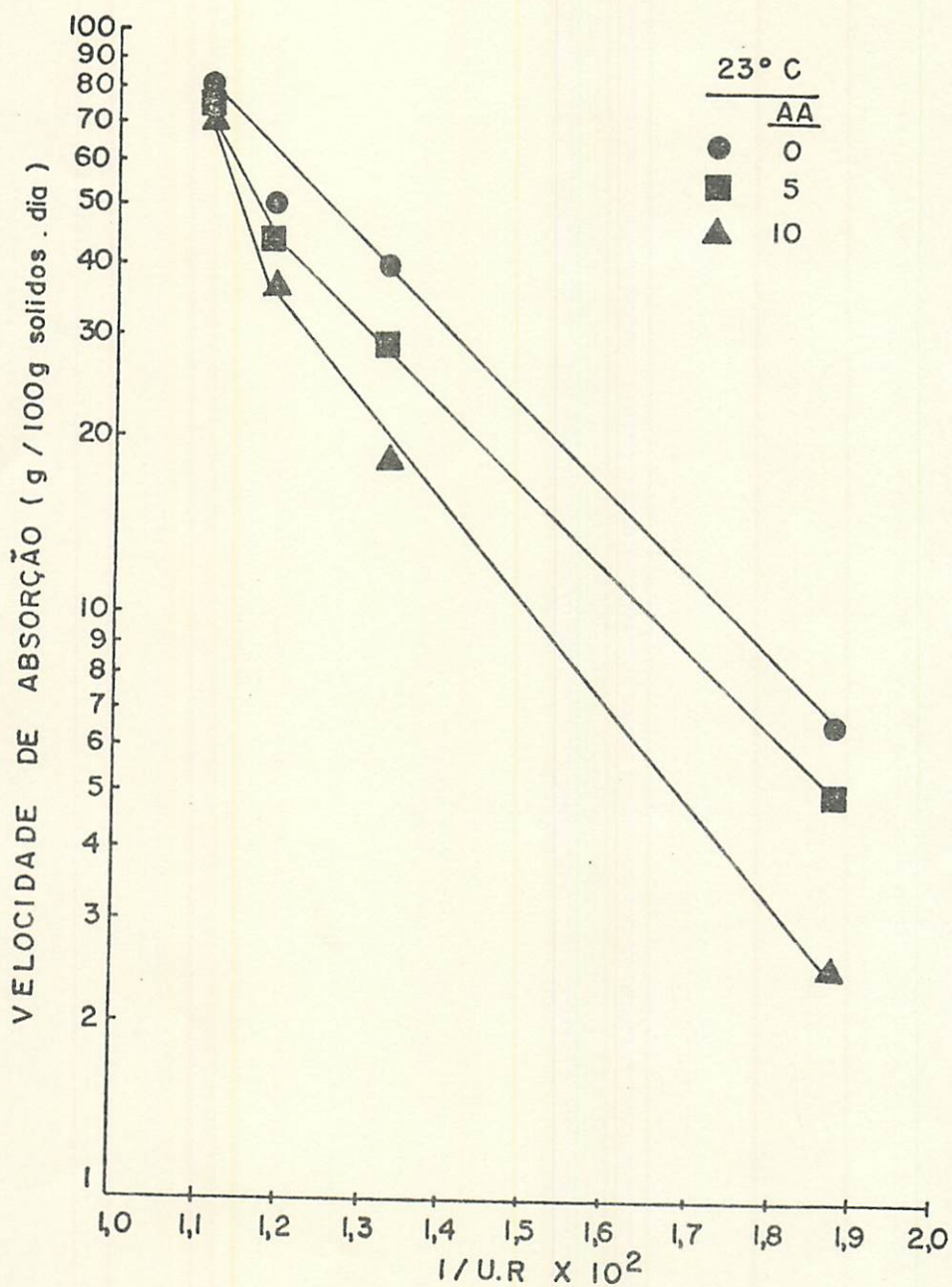


FIGURA 24. Efeito do inverso da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, na temperatura de 23°C.

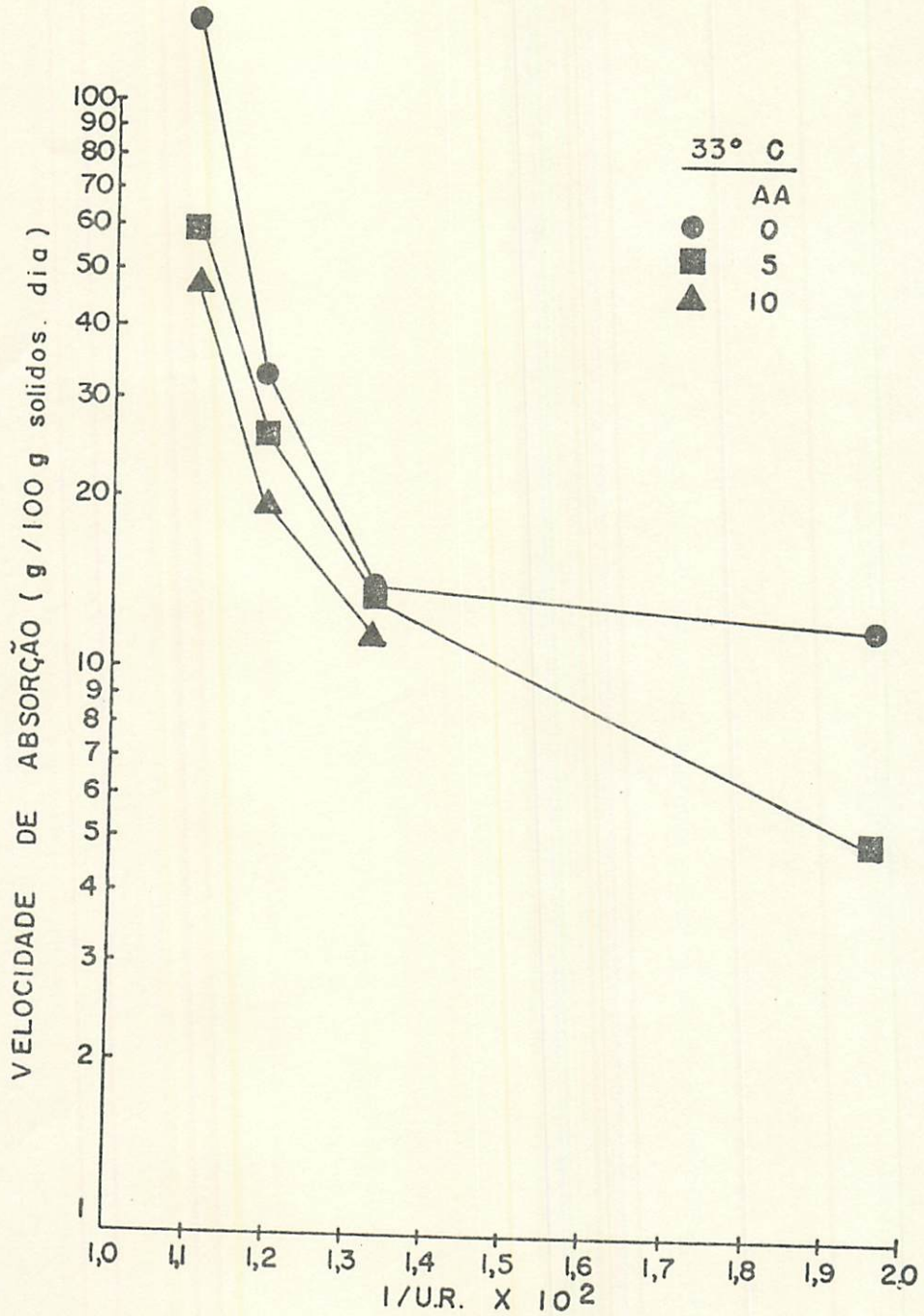


FIGURA 25. Efeito do inverso da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, na temperatura de 33°C.

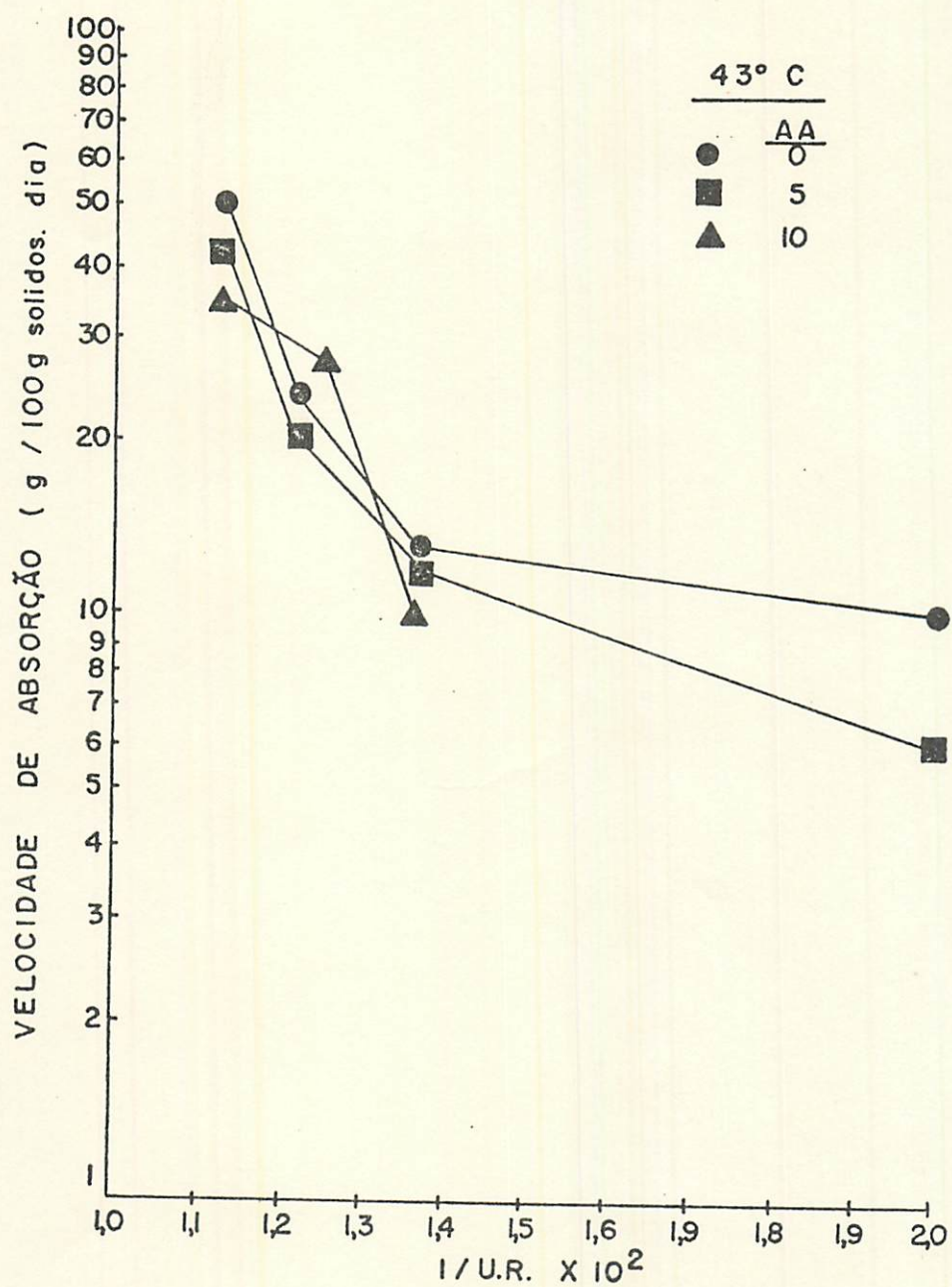


FIGURA 26. Efeito do inverso da umidade relativa sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, na temperatura de 43°C.

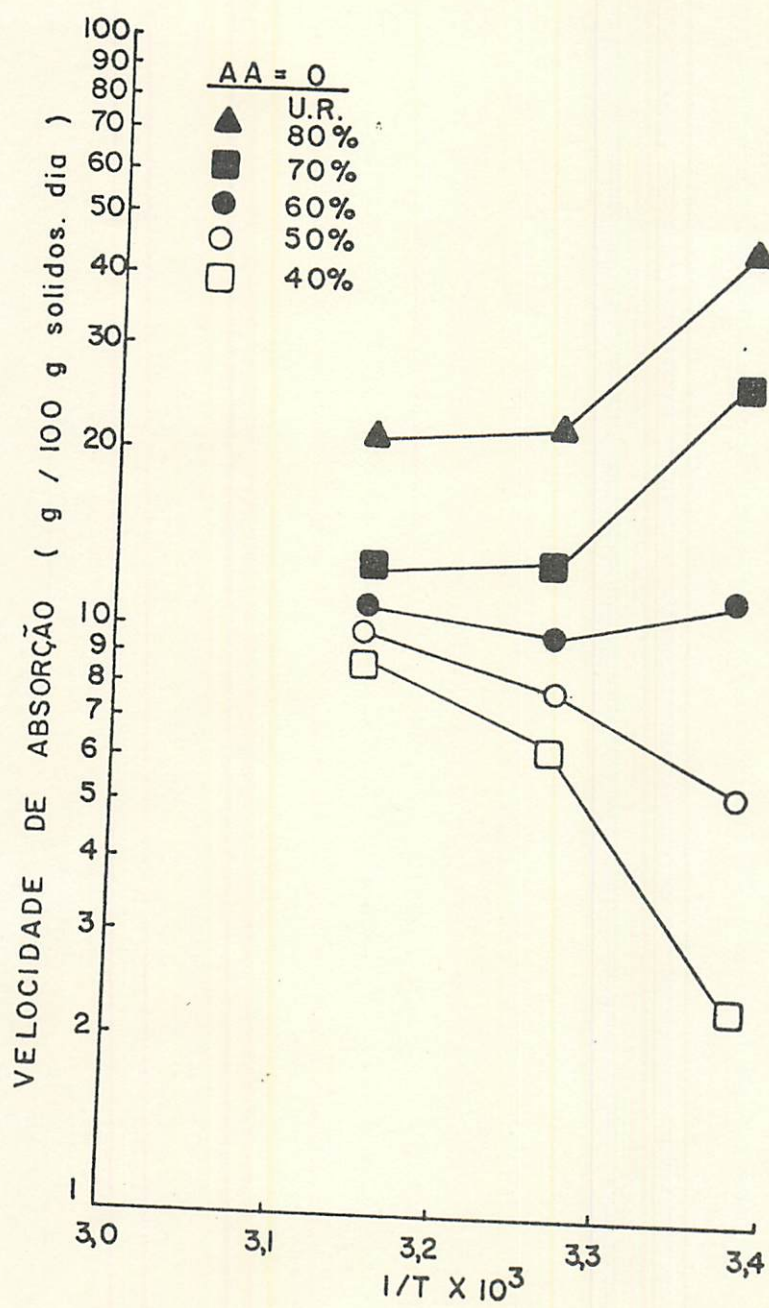


FIGURA 27. Efeito de temperatura sobre a velocidade de absorção d'água do mamão em pó liofilizado, em diversos níveis de umidade relativa, para um teor d'água de 0%.

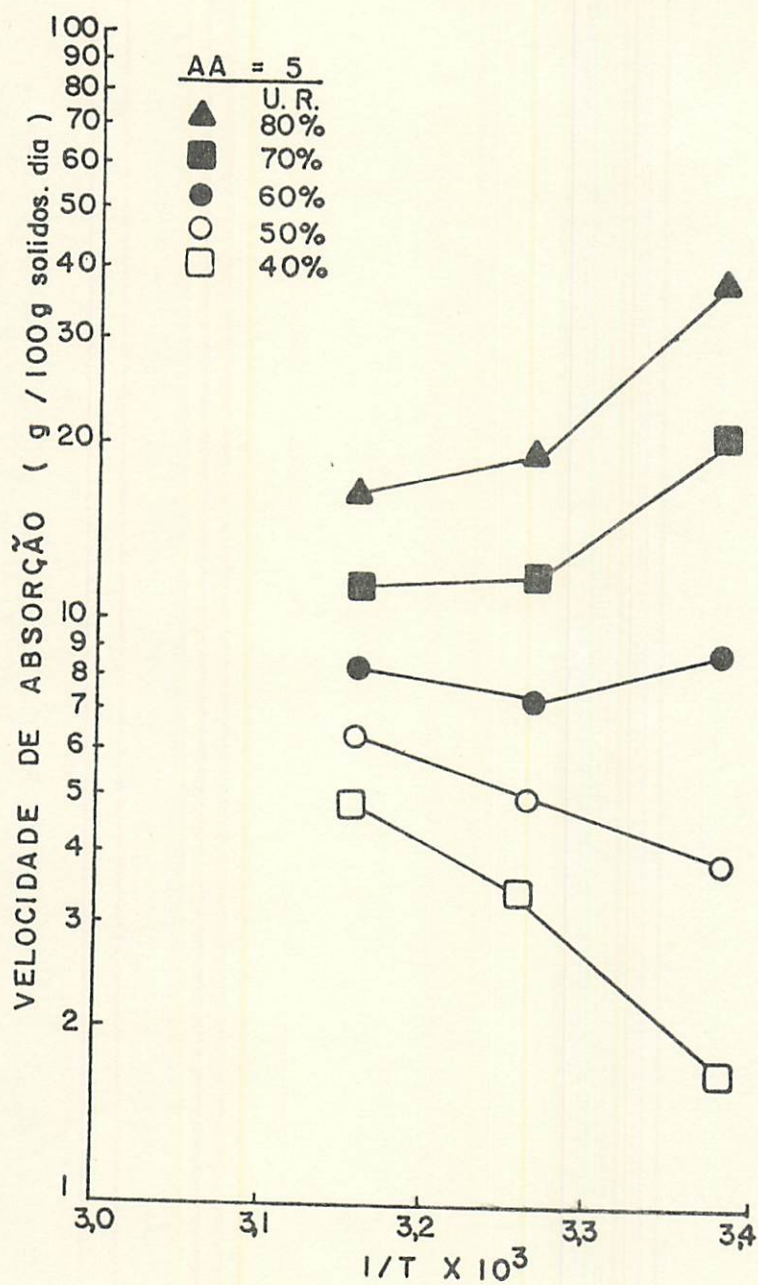


FIGURA 28. Efeito da temperatura sobre a velocidade de absorção d'água, em diversos níveis de umidade relativa, para um teor d'água de 5%.

verificado para os dois níveis de água absorvida considerados (0 e 5g/100g sólidos). Neste caso, o valor de 60% para $U.R.$ pode ser considerado como crítico, tendo em vista que em ambos os casos a velocidade de absorção parece não ser influenciada pela temperatura na faixa considerada (23 a 43°C). A literatura não oferece resultados que possam refutar ou endossar o fenômeno observado.

4.3. Efeito do tamanho da partícula na isoterma de absorção

As figuras 29 a 32 mostram as isotermas de absorção para o mamão liofilizado em pó e em grânulos nas temperaturas de 13, 23, 33 e 43°C. De modo geral existe um comportamento bem semelhante do material em pó e em grânulos quanto à variação do teor de umidade de equilíbrio com a atividade d'água, independentemente da temperatura que se considere. É evidente que a isoterma correspondente ao material em pó apresenta níveis mais altos de umidade de equilíbrio para uma dada atividade d'água atingindo-se diferenças que variam em média em torno de 10% chegando quase a 20% na temperatura de 13°C, tomando-se por base valores de umidade de equilíbrio para uma atividade d'água de 0,5. Nota-se ainda que nos níveis limites de atividade d'água (0,9) são significativas as diferenças encontradas para o conteúdo de umidade de equilíbrio para os diferentes tamanhos de partícula. A isoterma encontrada corresponde ao tipo III, característica dos produtos ricos em açúcares, conforme SALWIN (63) e IGLESIAS & CHIRIFE (20), e apresenta grande semelhança com a encontrada recentemente por SMITH et alii (70) para a glicose, um dos principais componentes do mamão liofilizado. As diferenças no comportamento higroscópico verificado parecem ser devidas principalmente à própria natureza da estrutura física das partículas, relacionada notadamente

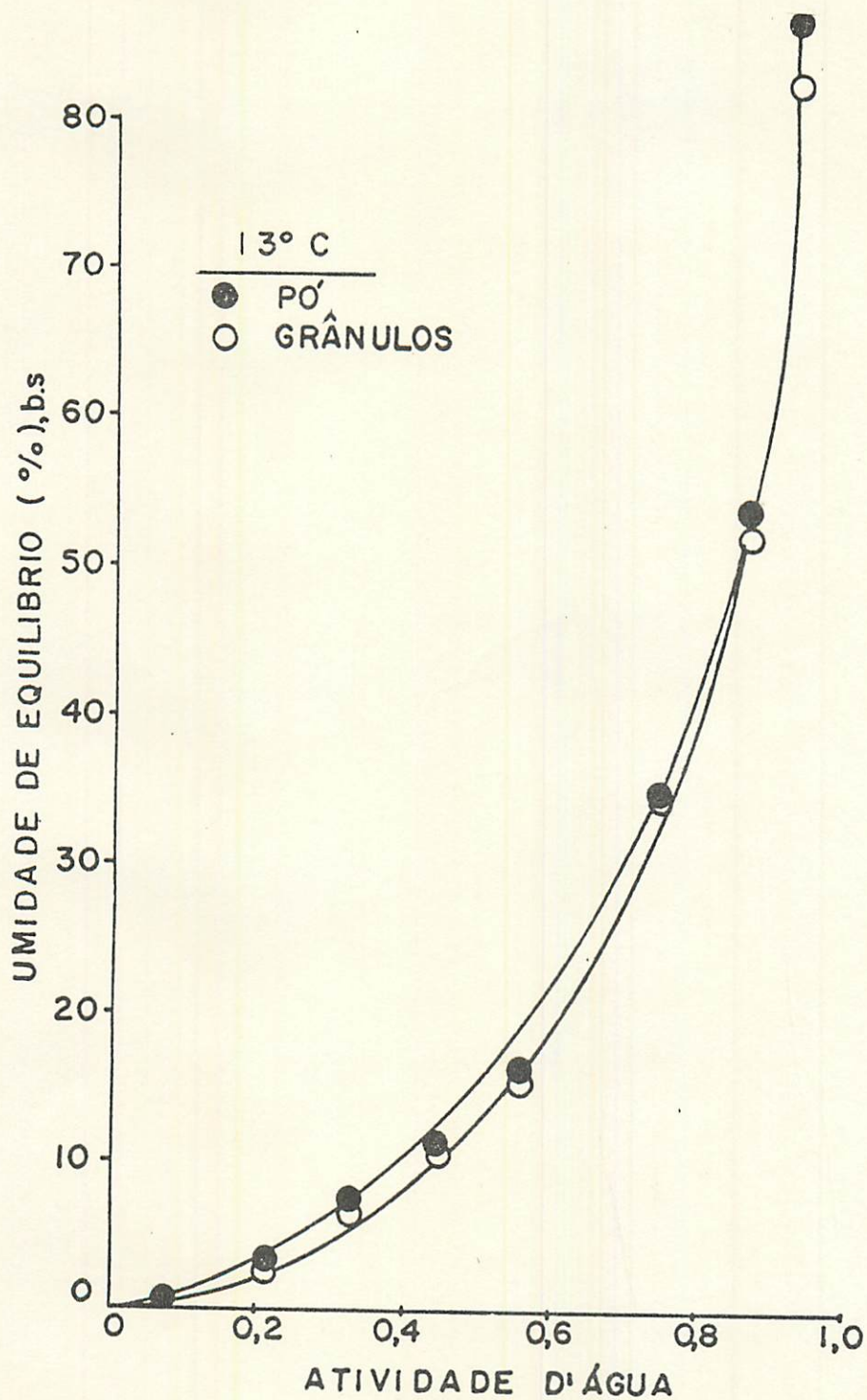


FIGURA 29. Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 13°C.

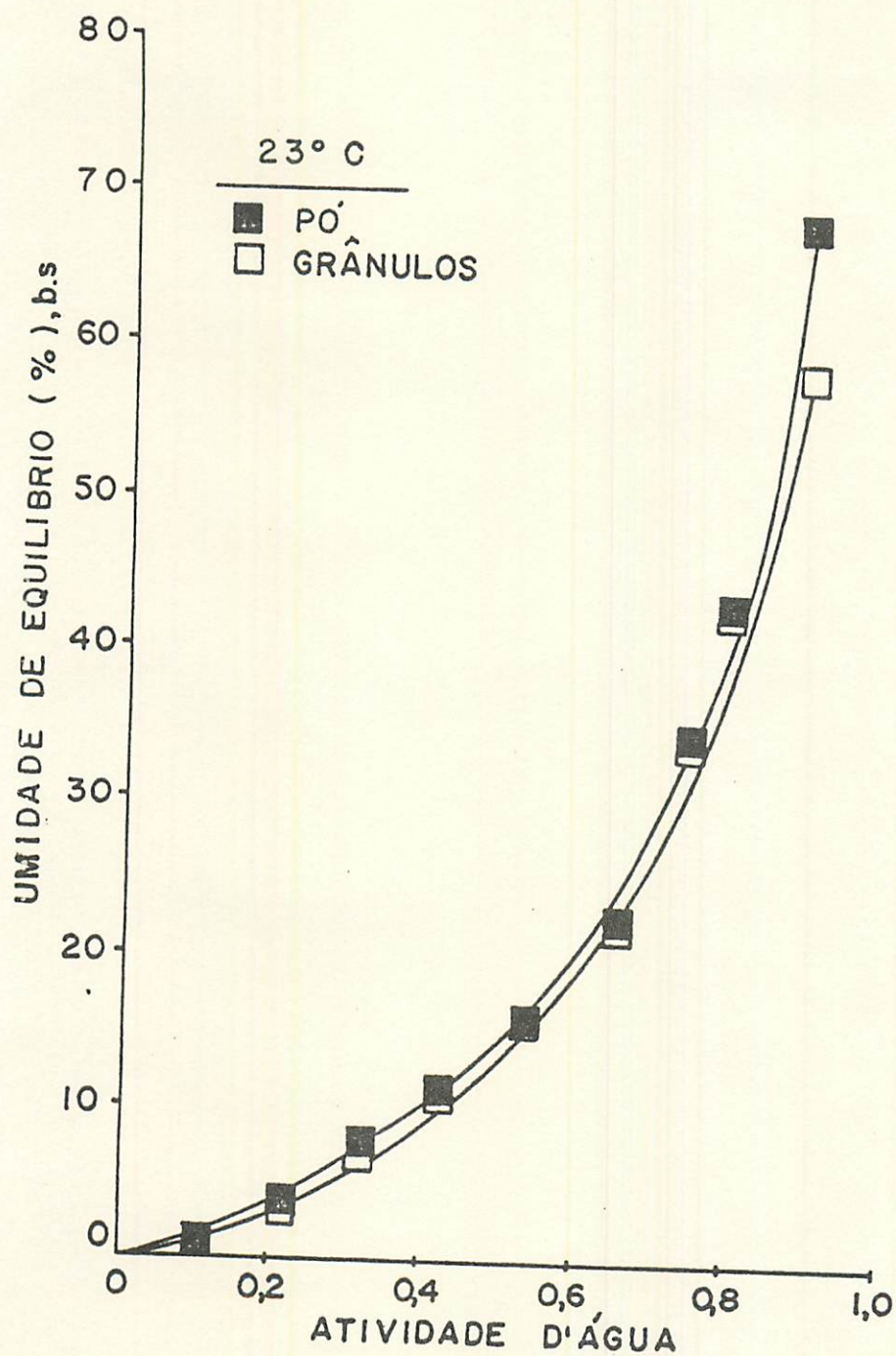


FIGURA 30. Isothermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 23°C.

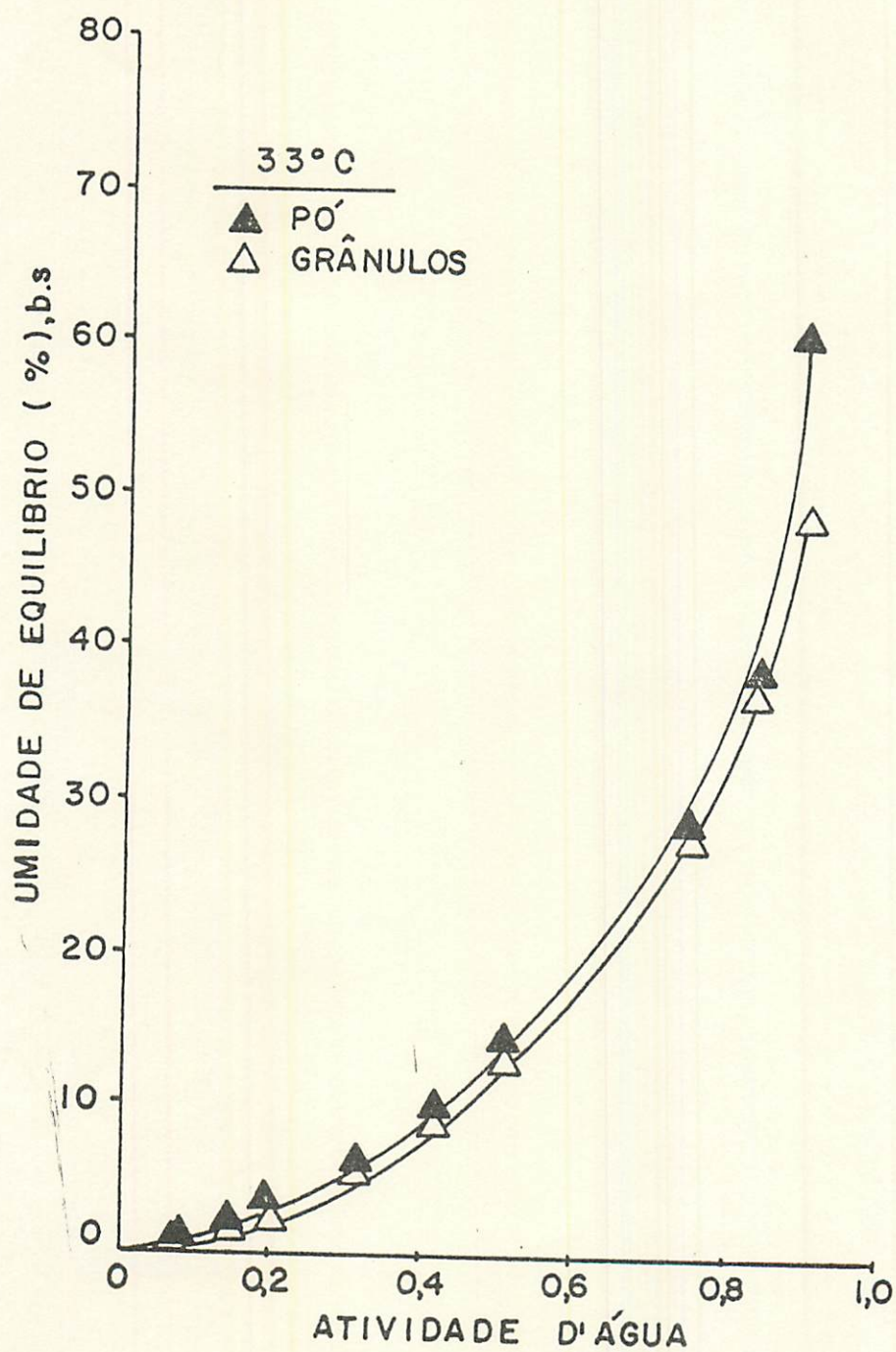


FIGURA 31. Isothermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 33°C.

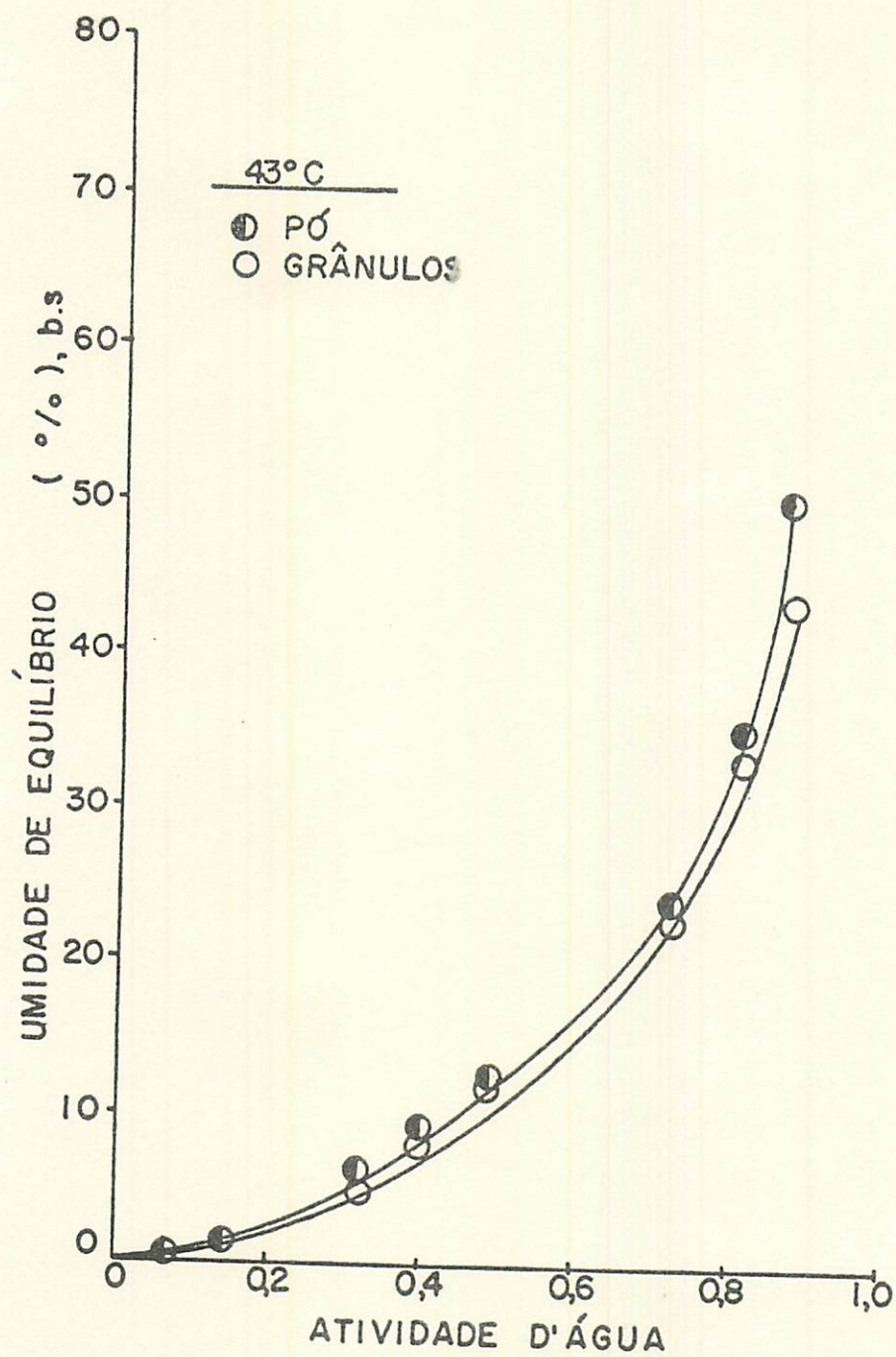


FIGURA 32. Isothermas de absorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó e grânulos, na temperatura de 43°C.

com a maior ou menor disponibilidade de superfície para absorção d'água.

4.4. Isotermas de absorção e dessorção (histerese)

As isotermas de absorção e dessorção para o mamão liofilizado em pó nas temperaturas de 13, 33 e 43°C, são apresentadas nas figuras 33, 34 e 35, respectivamente. Nestas, é bem visível o fenômeno de histerese, notadamente nos níveis mais baixos de atividade d'água e nas isotermas referentes às temperaturas de 13 e 33°C. Os resultados mostram ainda que a temperatura exerce uma importante influência no nível de atividade d'água a partir do qual as curvas de absorção e dessorção se superpõem, sendo que tal nível é menor para temperaturas mais elevadas. Além disto, observa-se que na isoterma de dessorção a umidade de equilíbrio correspondente à faixa de adsorção em camada monomolecular diminui com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por WOLF et alii (75), trabalhando com maçã, conforme apresentado na figura 5. É possível que o fenômeno de histerese possa servir como importante índice para avaliar alterações estruturais em alimentos liofilizados, seguindo a mesma linha de pensamento desenvolvida por ROCKLAND (60) para outros alimentos desidratados.

4.5. Efeito da temperatura no equilíbrio higroscópico

Nas figuras 36 e 37 são apresentadas as isotermas de absorção para o mamão liofilizado em pó e em grânulos, respectivamente nas quatro temperaturas consideradas neste estudo. O efeito da temperatura no conteúdo de umidade de equilíbrio para os diversos níveis de atividade d'água mostra um comportamento

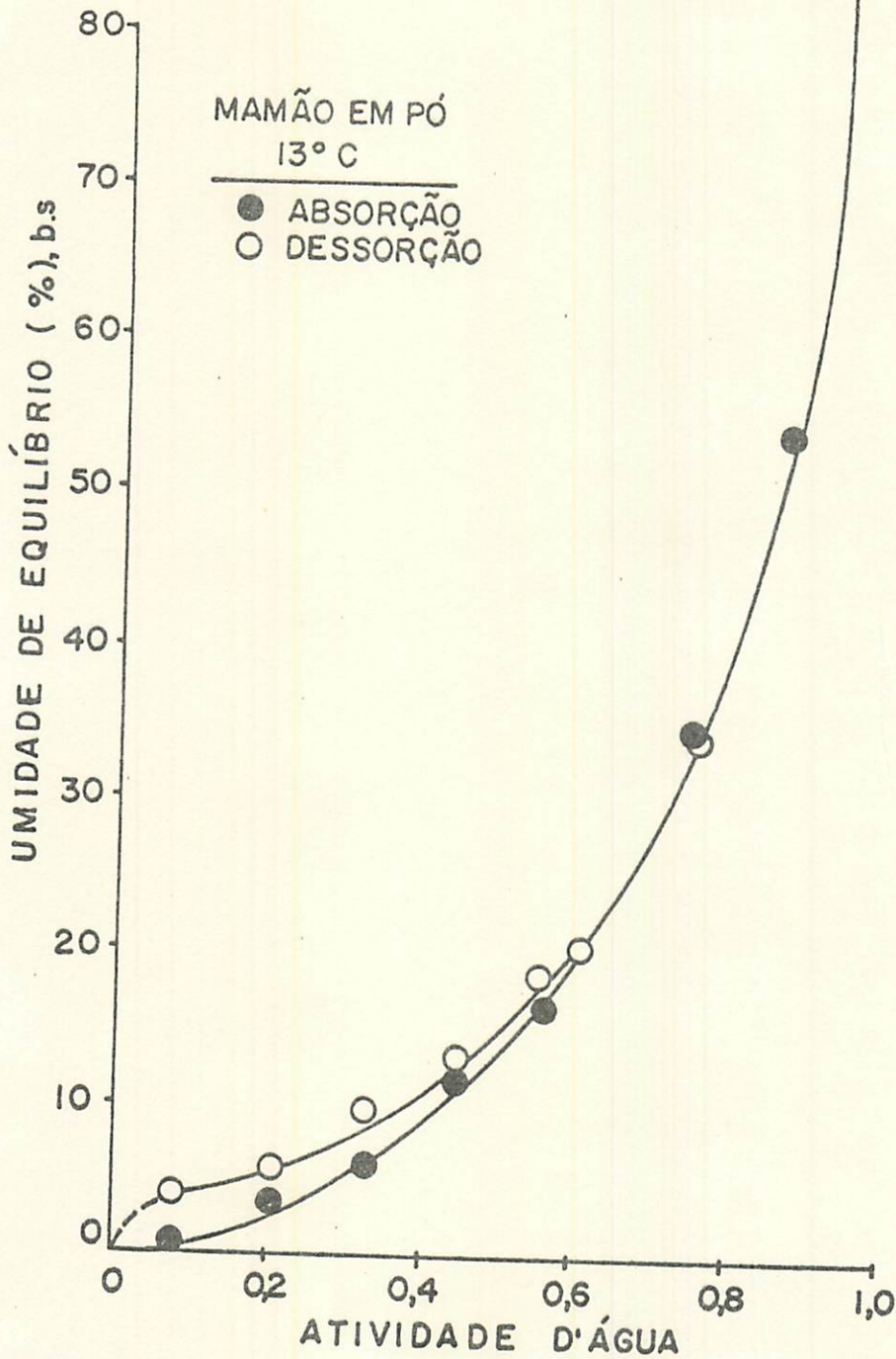


FIGURA 33. Isothermas de absorção e desorção d'água do mamão liq
filizado na forma de pó mostrando o fenômeno de histe
rese à temperatura de 13°C.

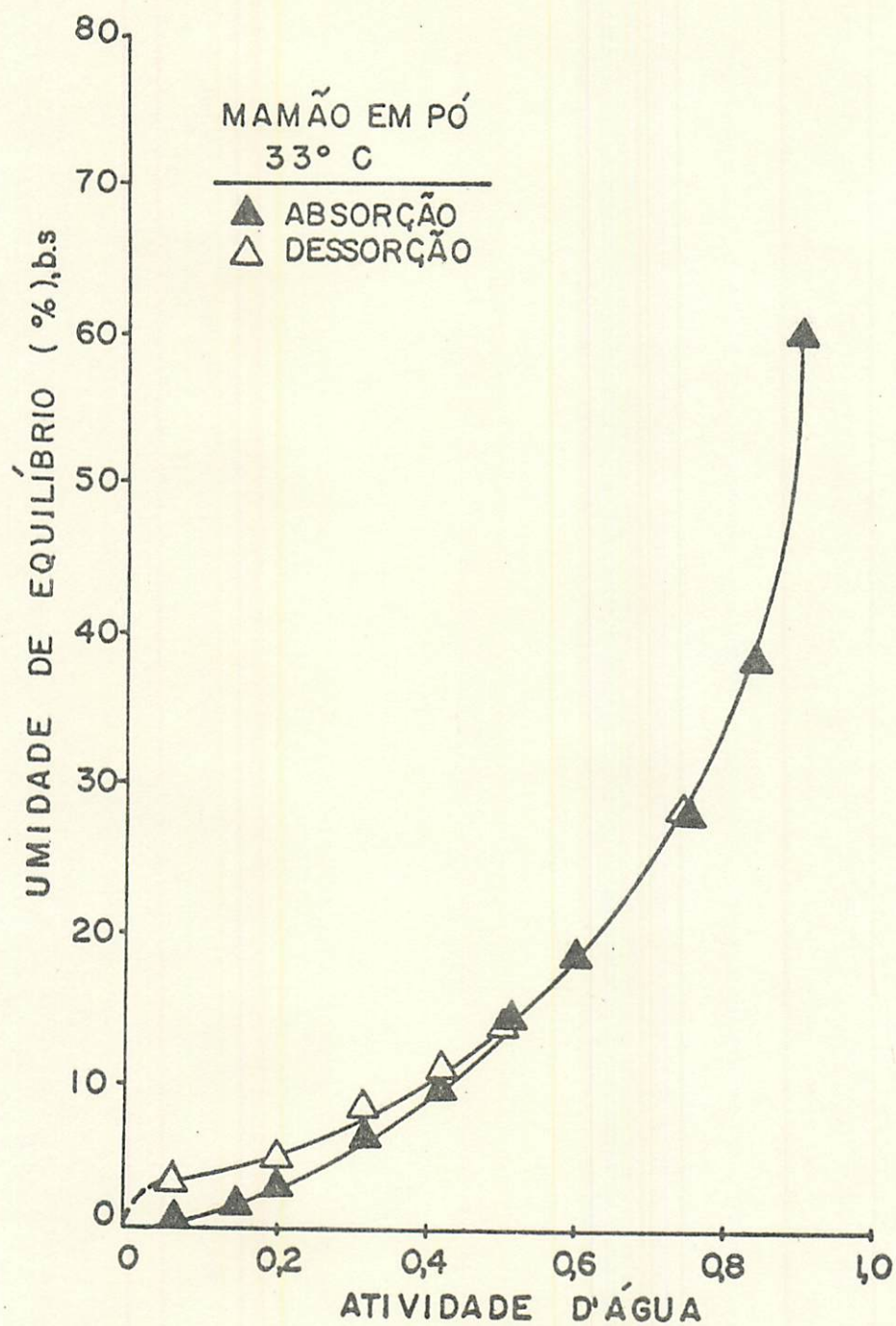


FIGURA 34. Isotermas de absorção e desorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó mostrando o fenômeno de histerese à temperatura de 33°C.

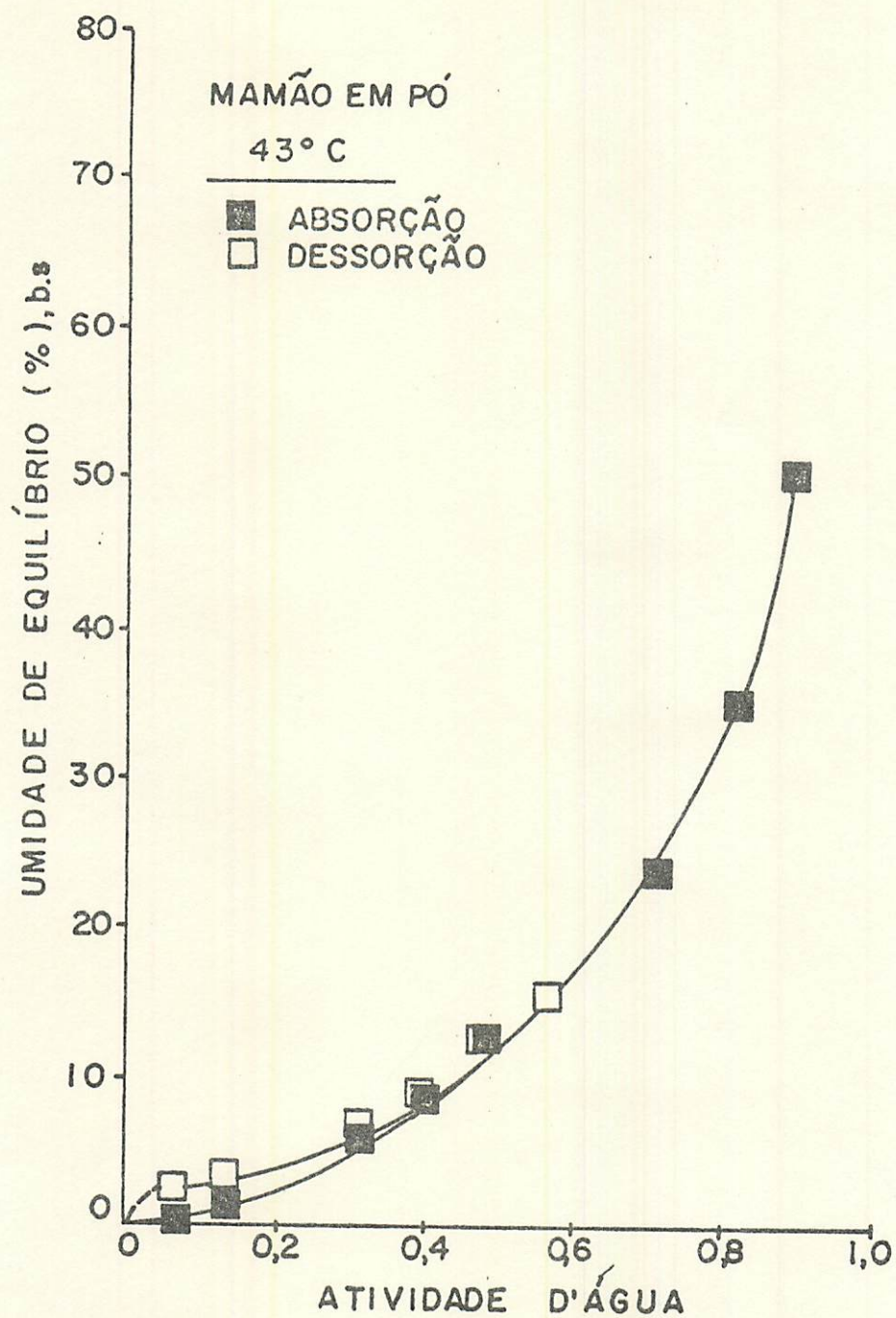


FIGURA 35. Isotermas de absorção e desorção d'água do mamão liofilizado na forma de pó mostrando o fenômeno de histerese à temperatura de 43°C.

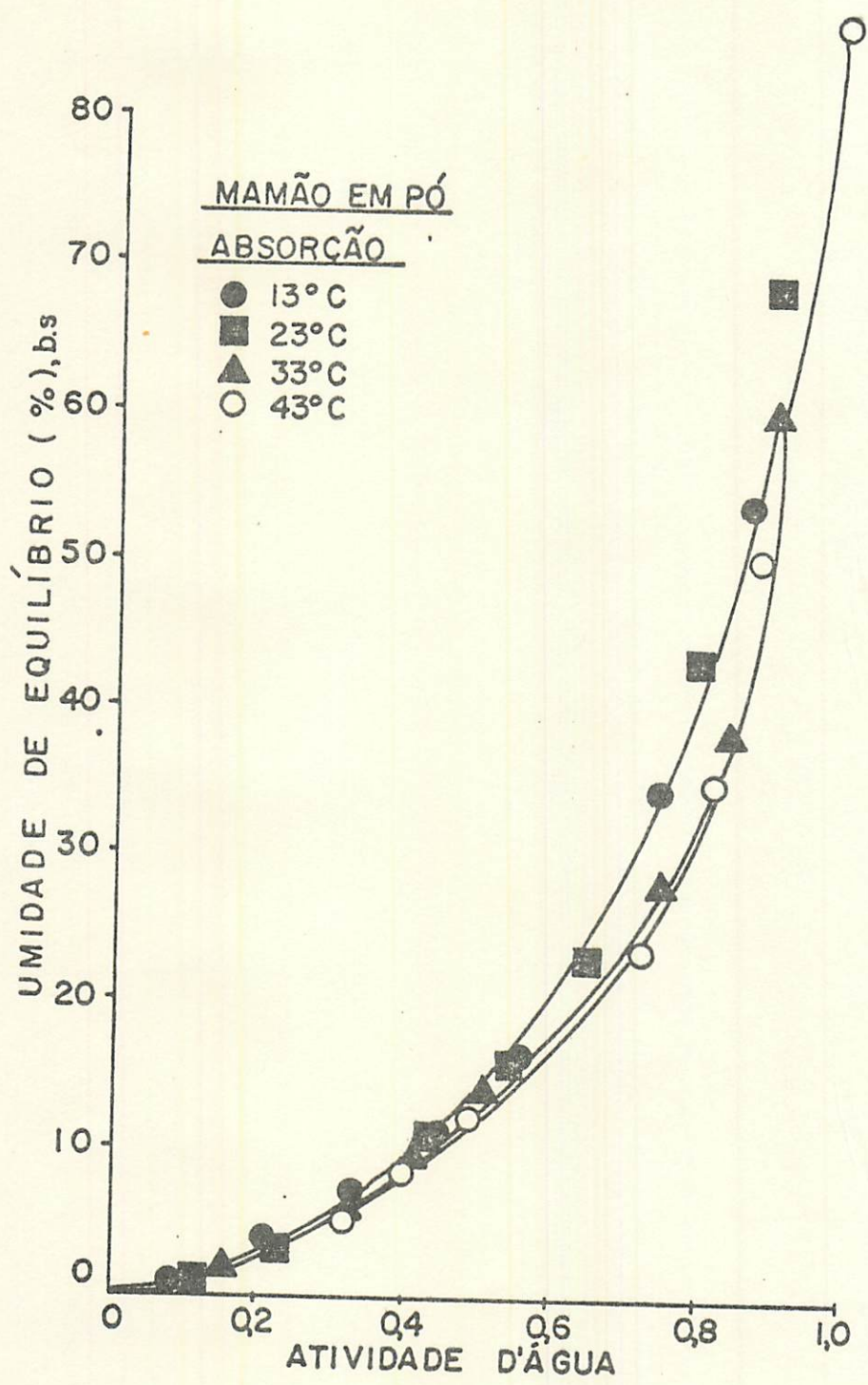


FIGURA 36. Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado em pó, mostrando o efeito da temperatura.

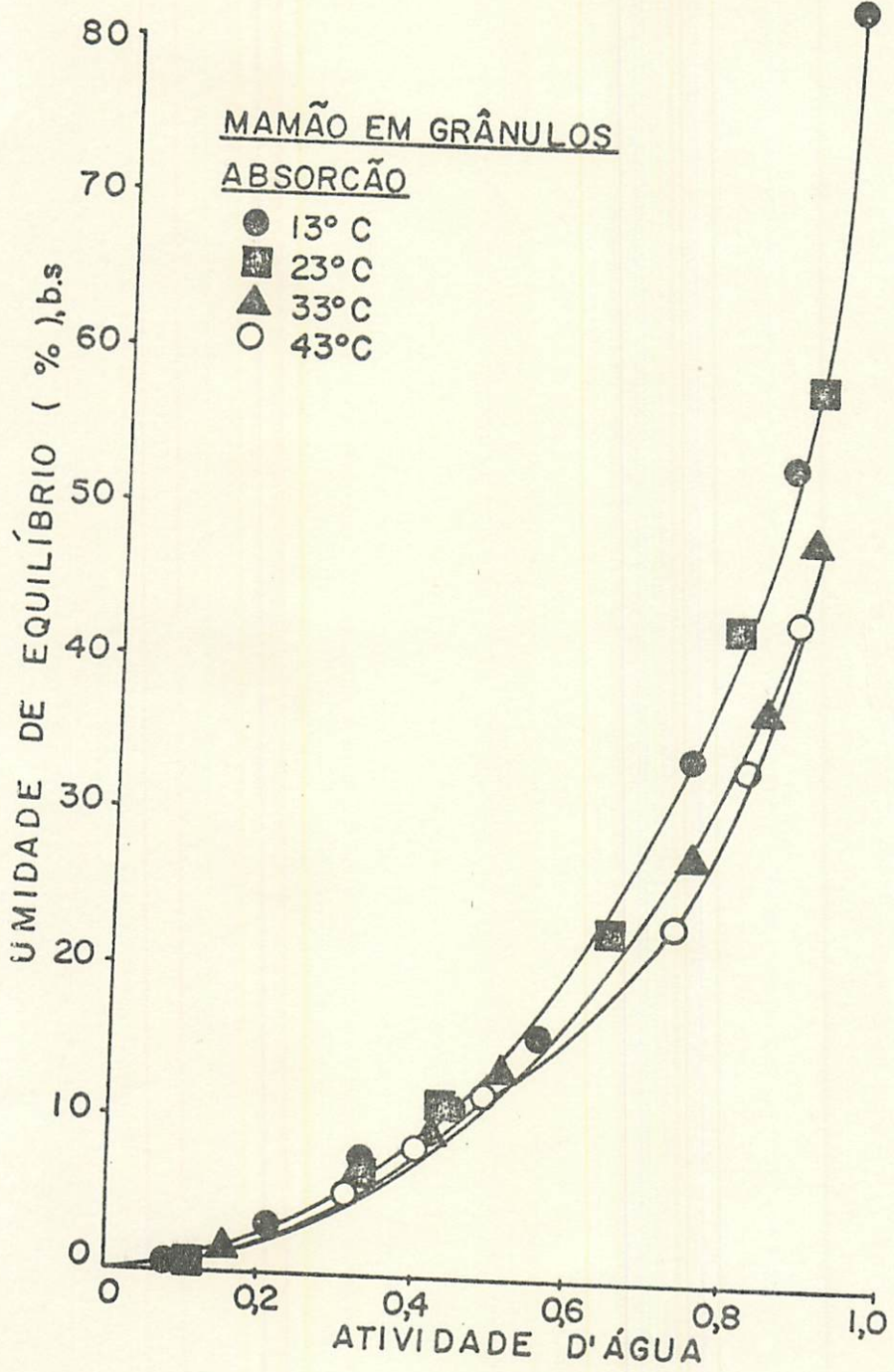


FIGURA 37. Isotermas de absorção d'água do mamão liofilizado em grânulos, mostrando o efeito da temperatura.

do tipo mencionado na literatura, SARAVACOS E STINCHFIELD (64) PIXTON & WARBURTON (51, 53) e LIMA (37), notadamente com respeito a uma diminuição da quantidade d'água absorvida num dado nível de atividade d'água considerado, com um aumento da temperatura. Tal efeito foi contudo menos notório entre as temperaturas de 13 e 23°C, uma vez que as isotermas correspondentes resultaram ser praticamente coincidentes, tanto no caso do material em pó como na forma de grânulos. Observa-se ainda que o efeito da temperatura em ambos os casos (pó e grânulos) é mais evidente para valores de atividade d'água acima de 0,5, resultados comparáveis aos encontrados por SARAVACOS & STINCHFIELD (64) trabalhando com pêssego liofilizado. O fato de nas faixas de menor atividade d'água (0 a 0,5) não ser possível observar um maior efeito da temperatura deve-se certamente à baixa capacidade de absorção d'água dos açúcares quando expostos a baixos níveis de pressão de vapor.

De posse das isotermas de absorção nas diferentes temperaturas foi possível a construção das isosteres correspondentes, mostradas nas figuras 38 e 39, que relacionam o efeito da temperatura absoluta sobre a atividade d'água em quatro diferentes níveis de umidade de equilíbrio tomados nas isotermas referidas acima. Pelas tangentes destas curvas, conforme a equação (7), foram encontrados os valores para o calor de adsorção cuja representação gráfica está mostrada na figura 40. Nesta, observa-se que o valor do calor de adsorção - o qual é representado sobre o calor de vaporização da água - permanece praticamente constante para a faixa de umidade de equilíbrio considerada tanto para o material em pó como em grânulos. Estes resultados indicam que a energia de interação das moléculas d'água com os terminais polares dos componentes absorventes (açúcares, material protéico, etc.) independem da forma em que o material se apresenta e do próprio

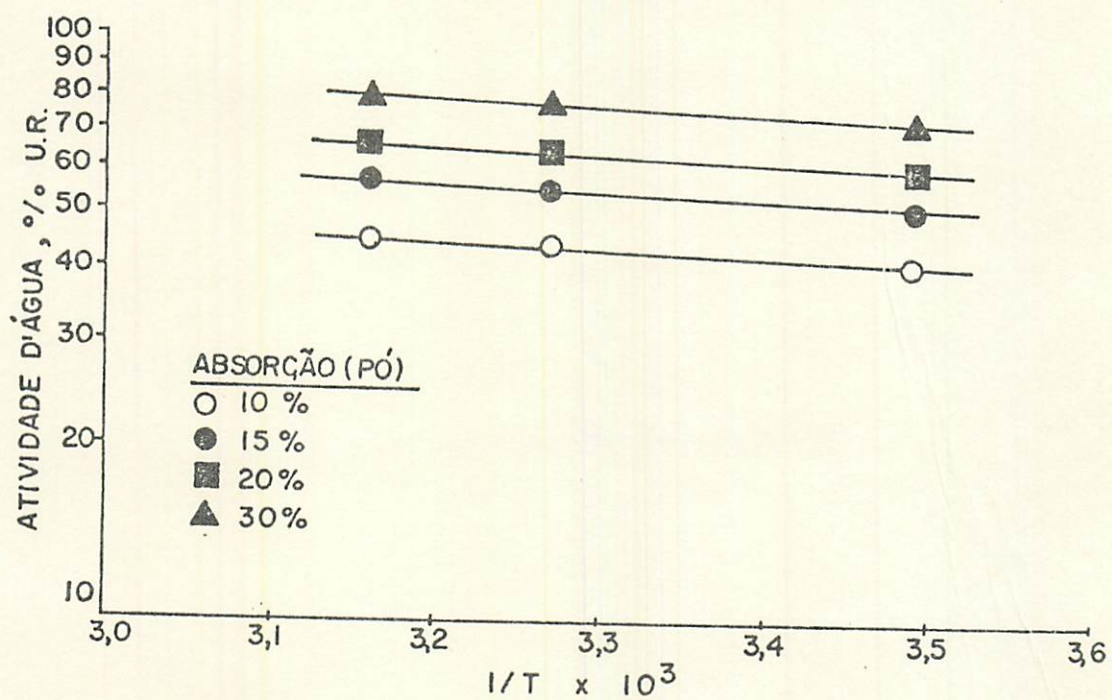


FIGURA 38. Isosteres de absorção do mamão em pó para diversos níveis de teor d'água.

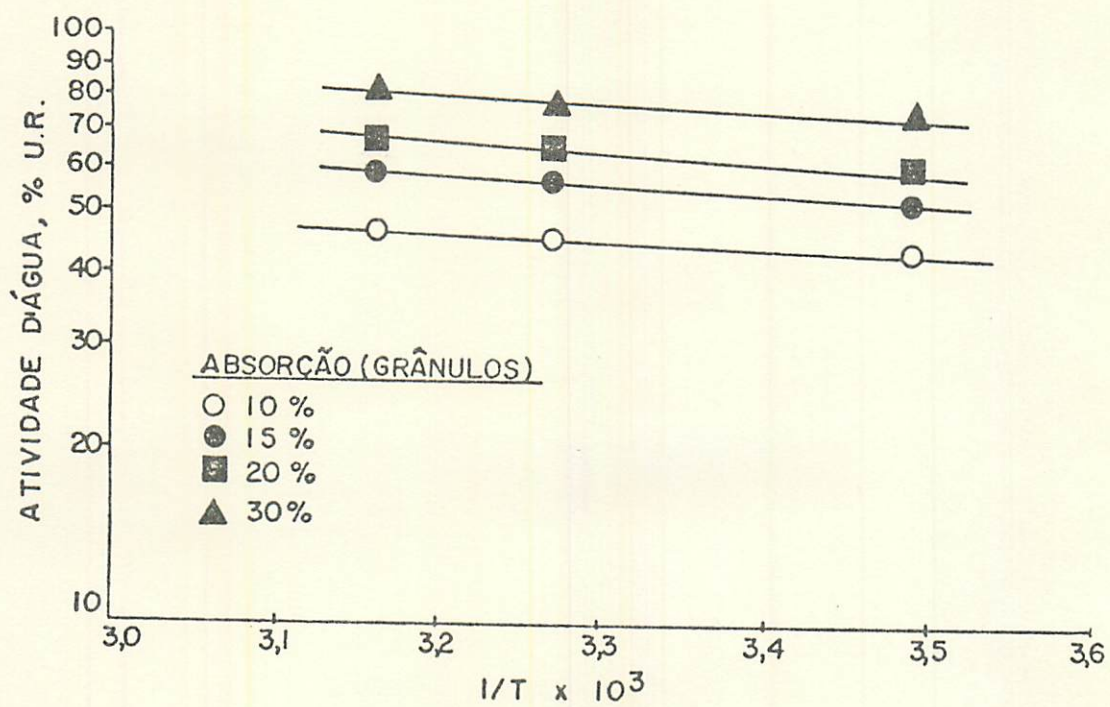


FIGURA 39. Isosteres de absorção do mamão liofilizado em grânulos para diversos níveis de teor d'água.

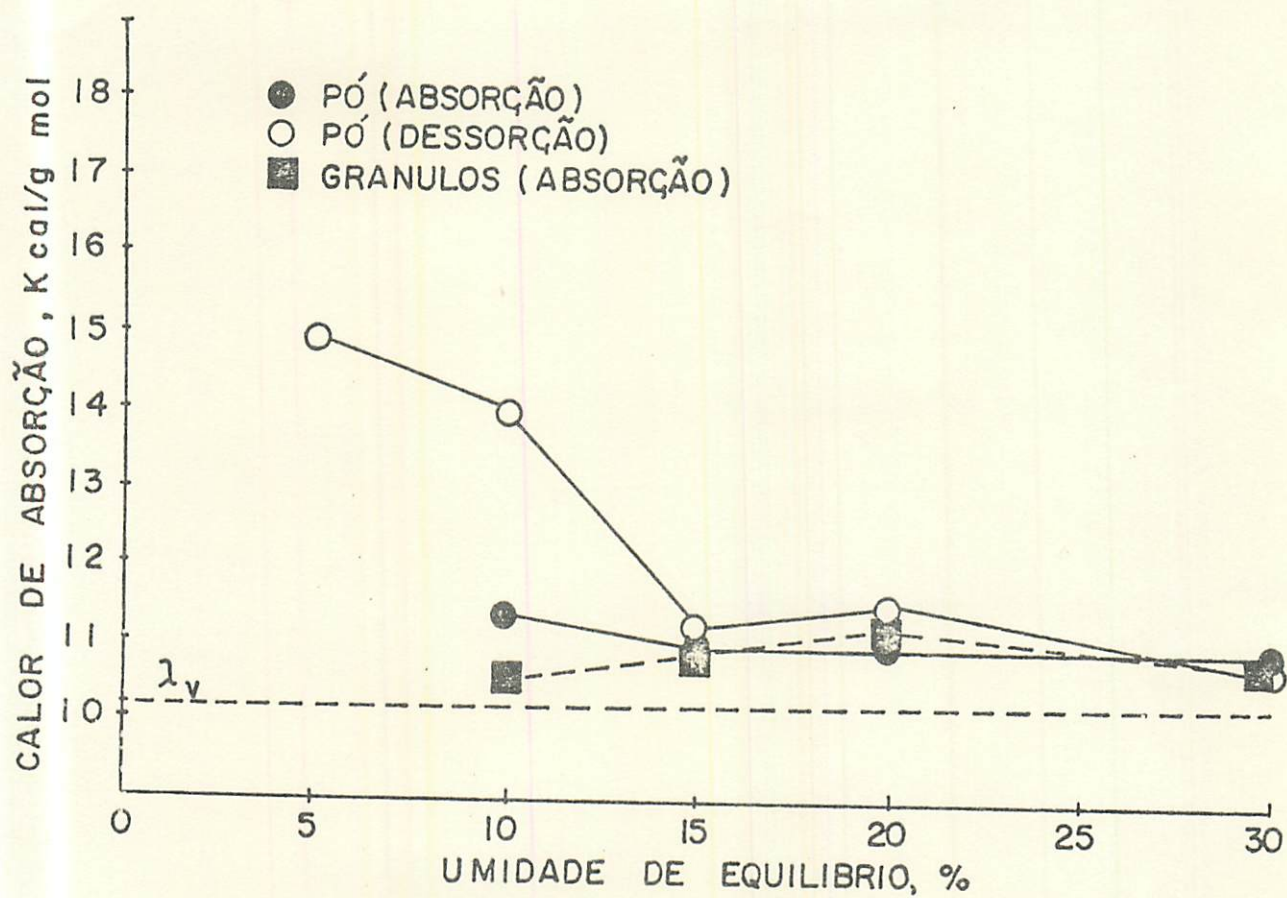


FIGURA 40. Calores de adsorção e dessorção para o mamão liofilizado na forma de pó e grânulos.

conteúdo de umidade de equilíbrio, no intervalo entre 10 e 30%. Resultados semelhantes foram encontrados por BERLIN et alii (5), para leite em pó e por IGLESIAS & CHIRIFE (21) para banana e abacaxi desidratados. Ainda de acordo com estes autores, deve-se salientar que a interpretação das curvas da variação do calor de absorção (adsorção + vaporização) com a umidade de equilíbrio, torna-se de certo modo difícil em virtude dos diversos mecanismos que envolvem o processo de absorção d'água. Por exemplo, no caso de produtos ricos em açúcares, é sugerido que na medida em que a absorção se processa surgem novos sítios de atração de moléculas d'água, alterando a própria dinâmica do fenômeno higroscópico.

Para o processo da dessorção do material em pó foram encontradas as isotermas representadas na figura 41 e cujas isosteres estão representadas na figura 42. As isotermas correspondentes às três temperaturas de dessorção apresentam uma maior dependência da temperatura, sendo o efeito desta observável em todos os níveis de atividade d'água estudados. Tal dependência permitiu o estabelecimento de isosteres, para teores de umidade de equilíbrio inferiores aos possíveis de serem utilizados no caso das isosteres de absorção. O cálculo dos calores de dessorção correspondentes também são mostrados na figura 40 e neste caso pode observa-se que o mesmo apresenta valores bem mais altos na faixa de umidade de equilíbrio compreendida entre 5 e 15%. Isto traduz a maior dificuldade de remoção d'água quando esta se encontra em níveis mais baixos, e explica a maior necessidade de energia para remoção da água residual através dos diferentes processos de desidratação, corroborando outros resultados da literatura, CHUNG & PFOST (12), KAPSALIS et alii (26) e CAL-VIDAL (9).

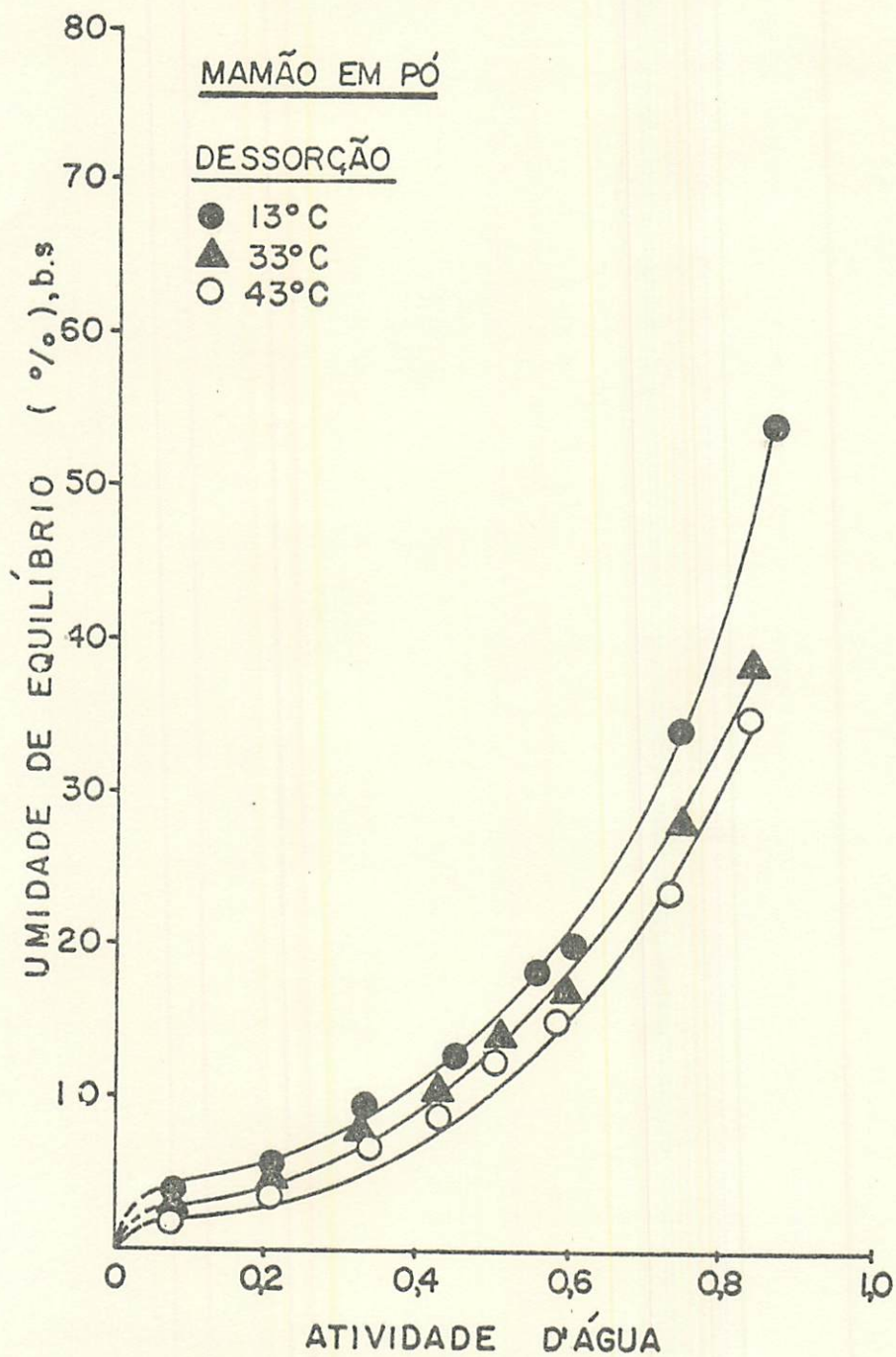


FIGURA 41. Isotermas de dessorção do mamão em pó mostrando o efeito da temperatura.

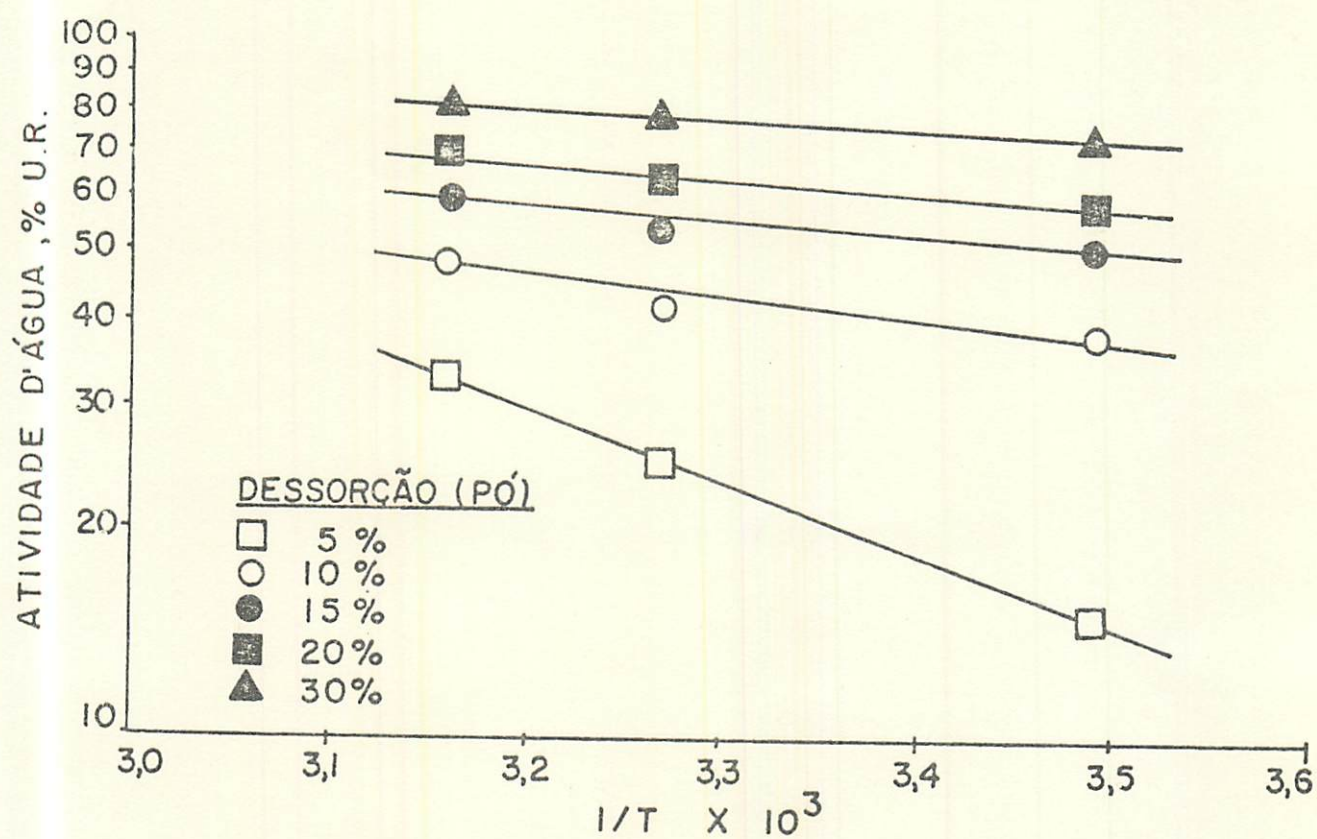


FIGURA 42. Isosteres de dessecção do mamão em pó para diversos níveis de teor d'água.

4.6. Utilização de modelos matemáticos para predição do comportamento isotérmico de absorção

Com a finalidade de se estimar a umidade residual adsorvida na forma de camada monomolecular, utilizou-se a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET) cuja representação gráfica para diversas temperaturas está mostrada na figura 43. A linearidade apresentada nas referidas curvas ratifica a validade do modelo BET na faixa de atividade d'água selecionada (0-0,25). Tal comportamento permitiu o cálculo dos valores de camada monomolecular no processo de dessorção para cada uma das três temperaturas e tais valores foram 2,38; 2,00; e 2,11 g H₂O/100g sólidos, respectivamente para as temperaturas de 13,33 e 43°C. Convém salientar que o modelo em questão não se aplicou aos resultados das isotermas de absorção, confirmando a problemática discutida por SALWIN (63) com respeito à dificuldade em estabelecer a umidade residual ótima para produtos que apresentam isotermas de absorção do tipo III como é o caso do mamão liofilizado. As isotermas de dessorção apresentaram uma mudança de convexidade até níveis de atividade d'água em torno de 0,25, assemelhando-se à isotermas tipo II, o que possibilitou a aplicação do modelo matemático acima referido. Os dados obtidos oferecem uma indicação dos teores de umidade de equilíbrio requeridos para proporcionar uma adequada condição de estabilidade do produto. Considerando-se que tais níveis correspondem em média a uma atividade d'água de 0,15, conclui-se que o mamão liofilizado requer praticamente uma completa desidratação para sua máxima estabilidade de armazenamento. Os valores obtidos são comparáveis aos calculados por IGLESIAS & CHIRIFE (20) para outros frutos.

As figuras 44 a 47 mostram a representação gráfica da aplicação da equação (5), aos dados de absorção d'água do

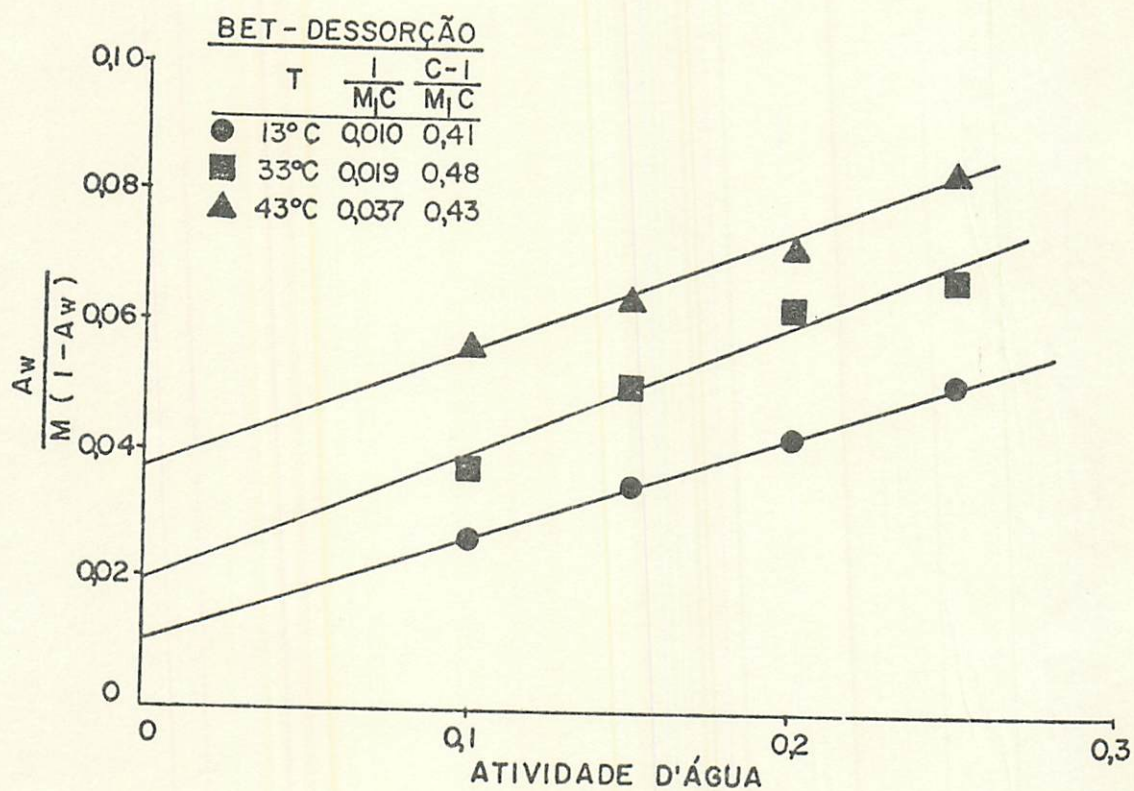


FIGURA 43. Representação gráfica da equação BET utilizada para o cálculo do conteúdo de umidade adsorvida na forma de camada monomolecular.

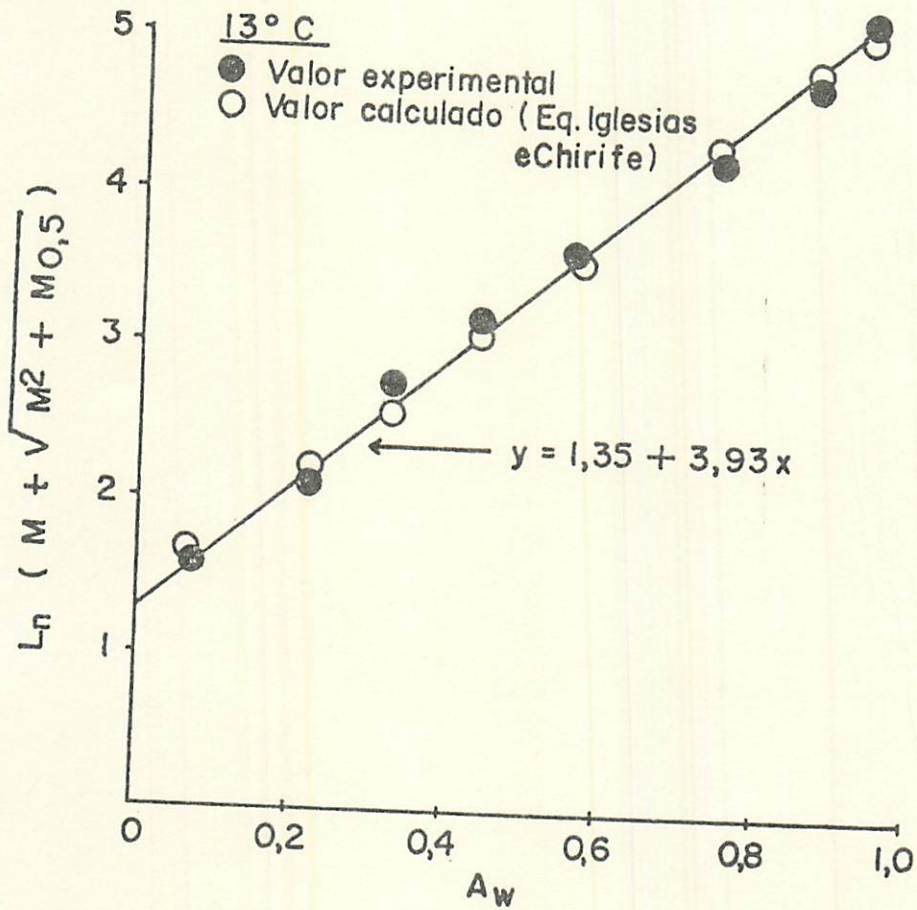


FIGURA 44. Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife para a temperatura de 13°C.

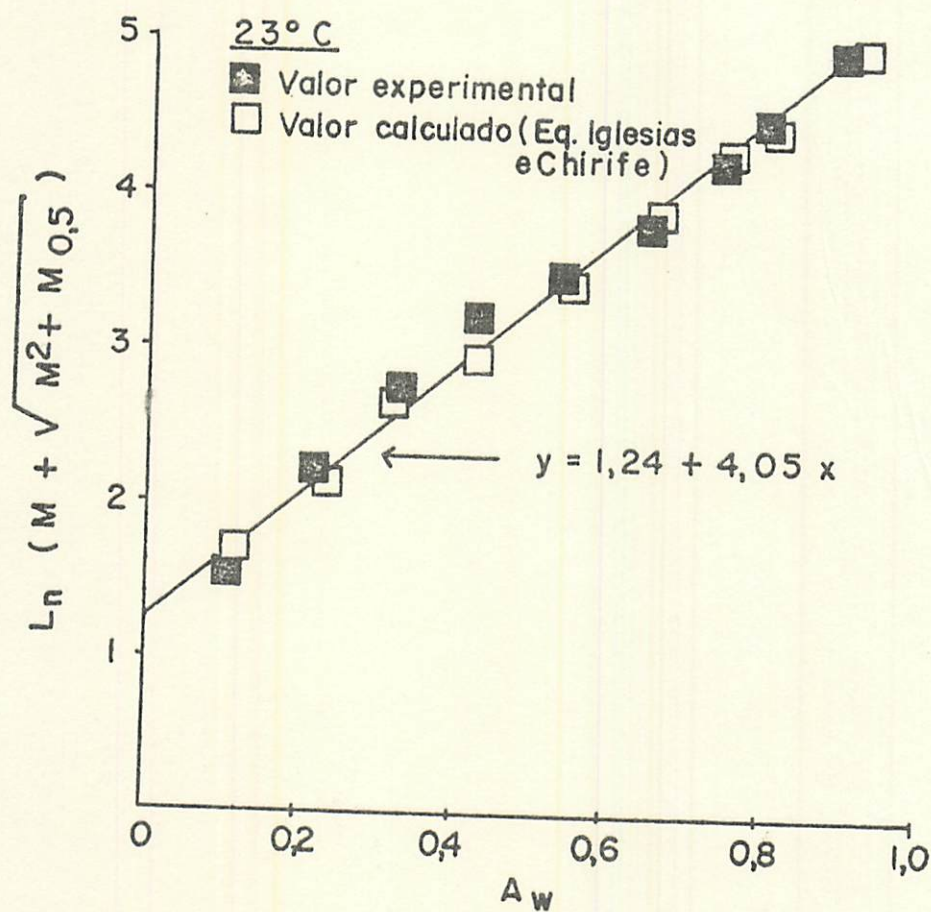


FIGURA 45. Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife, para a temperatura de 23°C.

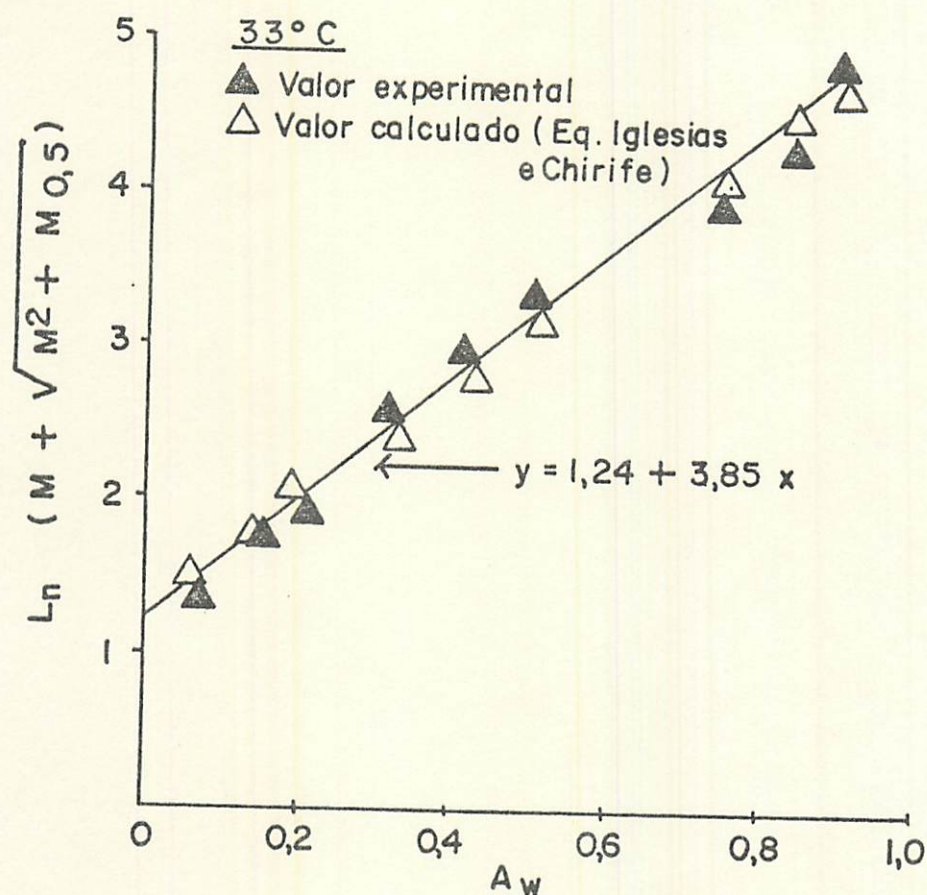


FIGURA 46. Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife, para a temperatura de 33°C.

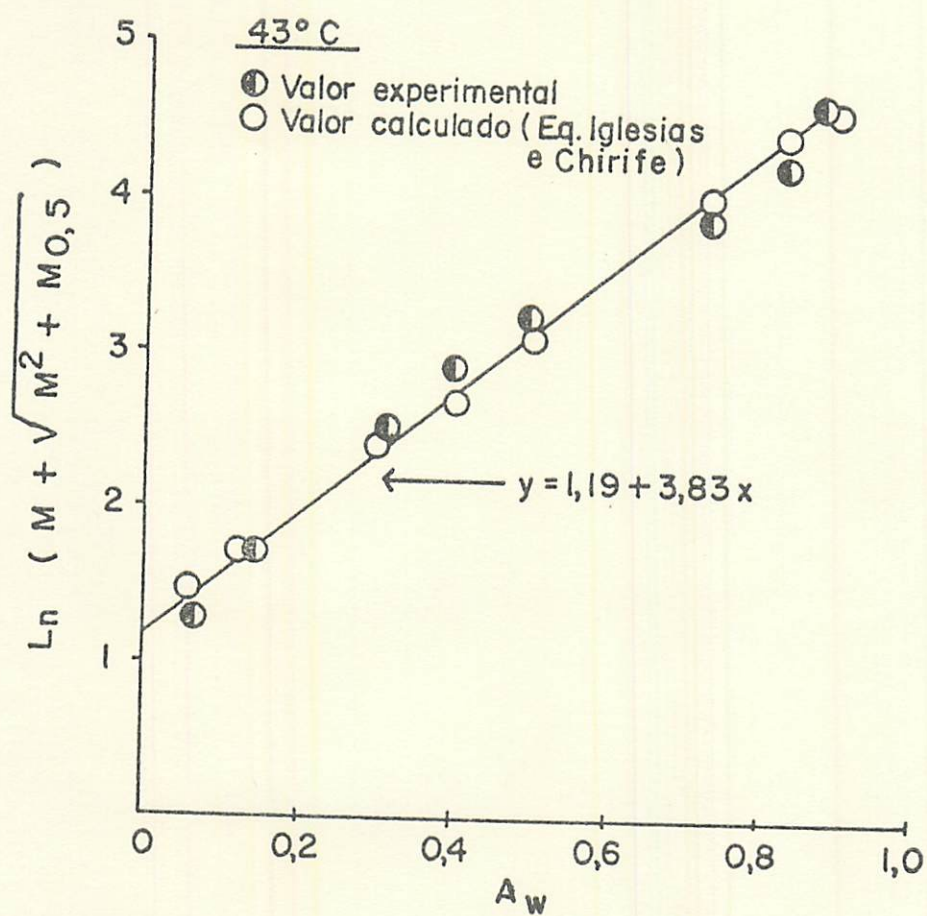


FIGURA 47. Representação gráfica para o cálculo das constantes b e p da equação desenvolvida por Iglesias & Chirife, para a temperatura de 43°C.

mamão em pó nas temperaturas de 13, 23, 33 e 43°C, apresentados no anexo I. Usando-se técnicas computacionais e aplicando-se o método dos mínimos quadrados foram determinadas as constantes b e p para cada uma das retas mostradas nas figuras acima referidas. Os coeficientes de correlação encontrados são dados na ta be la 5. Visando demonstrar a aplicabilidade da equação desenvolvida por IGLESIAS & CHIRIFE (24) na predição do comportamento de absorção d'água do mamão em pó, construiu-se a isoterma teórica fornecida pela mesma e comparou-se com a isoterma obtida através dos dados experimentais. Tal comparação está graficamente representada nas figuras 48 a 51, correspondentes às quatro temperaturas usadas no experimento. Observa-se que há um bom ajustamento entre as curvas teóricas e experimentais. O pequeno desvio observado entre elas pode ser explicado pelo fato de que a determinação do ponto exato de umidade de equilíbrio é de difícil precisão nas condições experimentais comumente utilizadas. Considerando a razoável concordância entre os valores experimentais e calculados admite-se que a equação (5) pode ser utilizada para predição da isoterma de absorção para o mamão liofilizado em pó, na faixa de temperatura e de atividade d'água estudadas.

4.7. Efeito da atividade d'água sobre o grau e tempo de "caking" do mamão em pó

O grau de "caking" do mamão em pó está mostrado na figura 52. Observa-se que até uma atividade d'água de 0,2 o produto não sofreu nenhum processo de agregação permanecendo com livre fluidez. A partir de tal nível o "caking" se inicia e cresce de modo exponencial com a atividade. Tal comportamento se deve possivelmente a transformação dos açúcares com consequente li

TABELA 5. Valores das constantes b e p obtidas pela aplicação da equação de Iglesias & Chirife aos dados experimentais de absorção d'água do mamão liofilizado.

T (°C)	Faixa de atividade d'água	Valores das constantes		Coeficiente de correlação
		b	p	
13	0,08 - 0,94	3,93	1,35	0,9929
23	0,11 - 0,90	4,05	1,24	0,9929
33	0,07 - 0,90	3,85	1,24	0,9907
43	0,07 - 0,88	3,83	1,19	0,9867

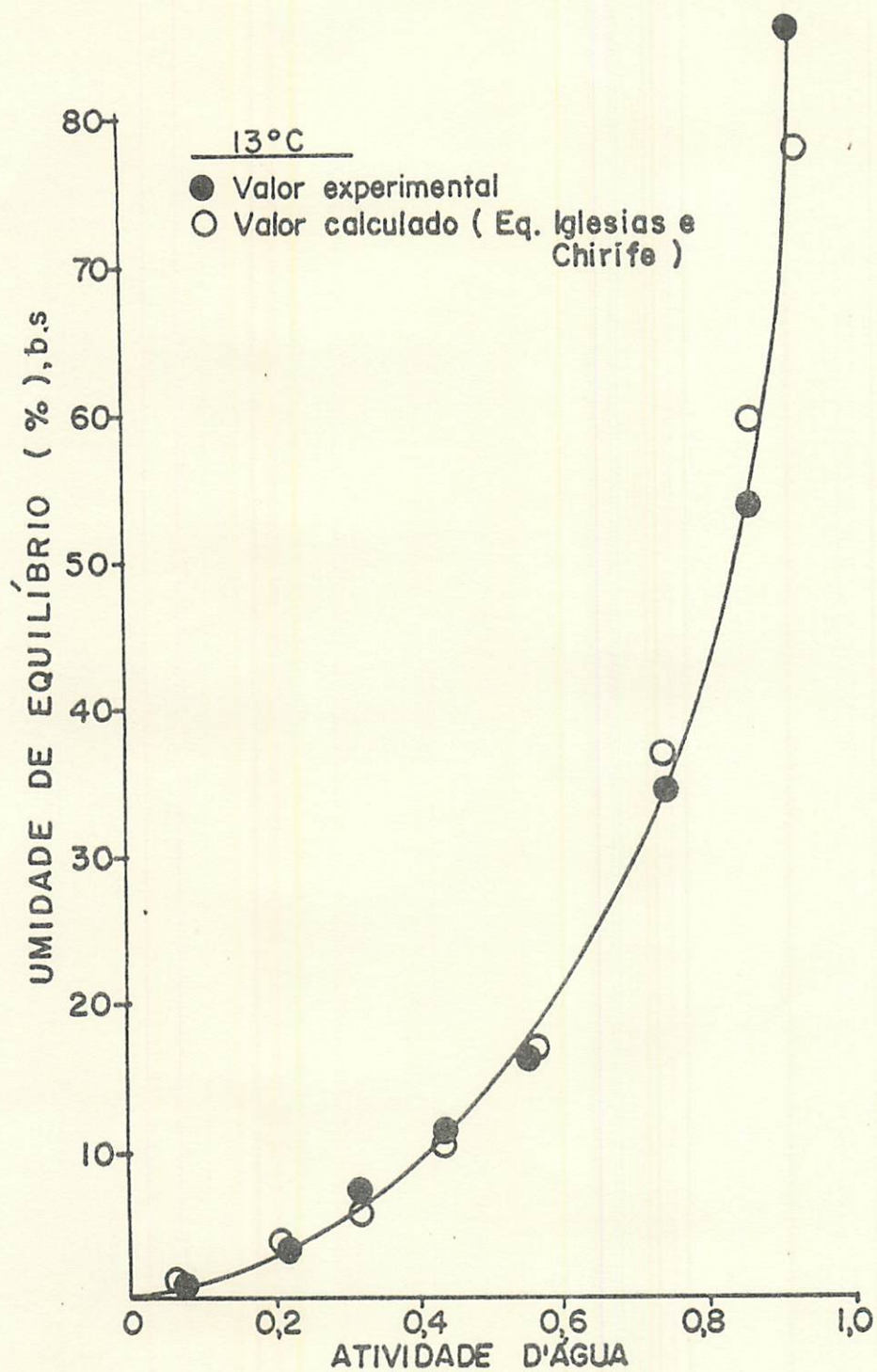


FIGURA 48. Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 13°C.

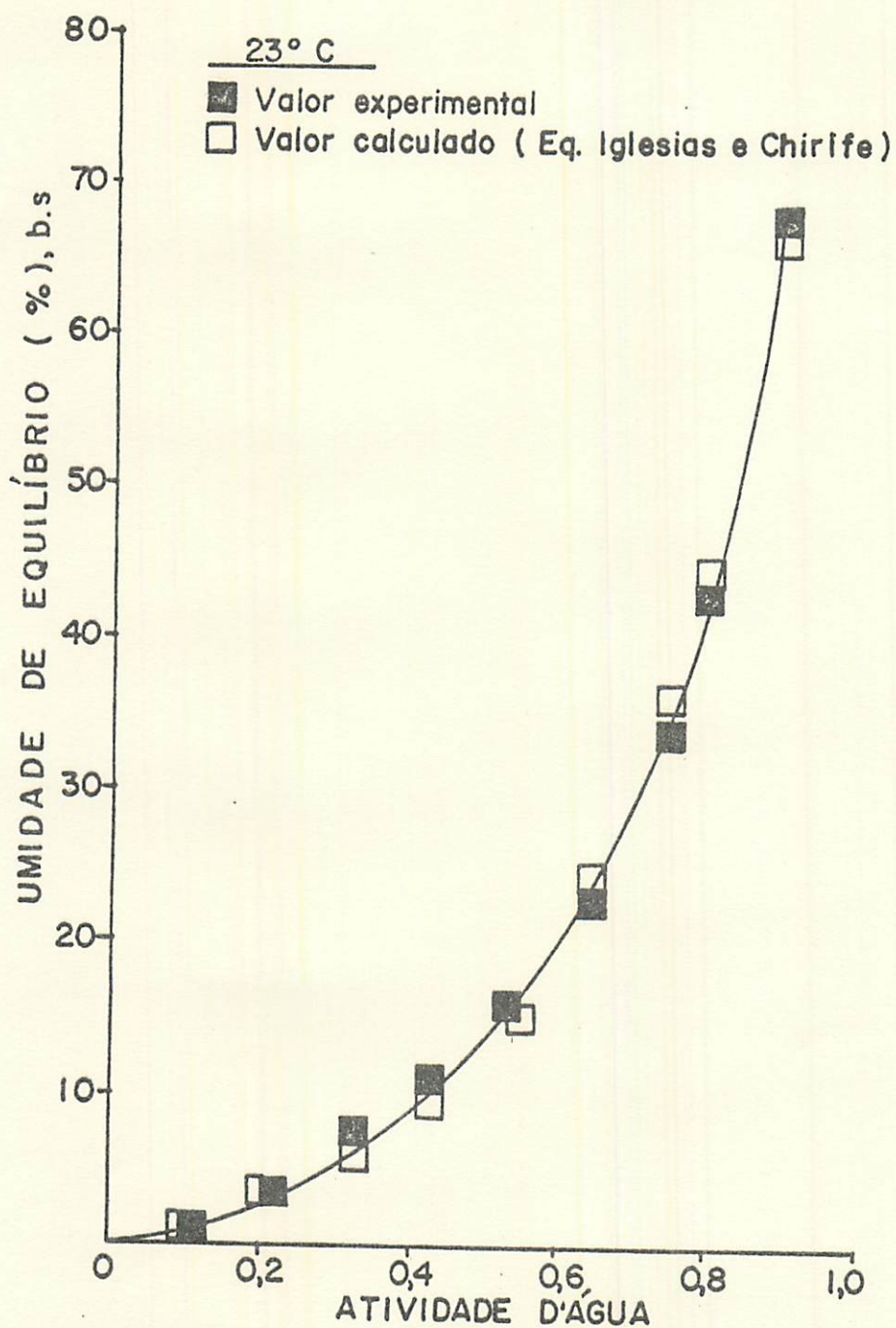


FIGURA 49. Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 23°C.

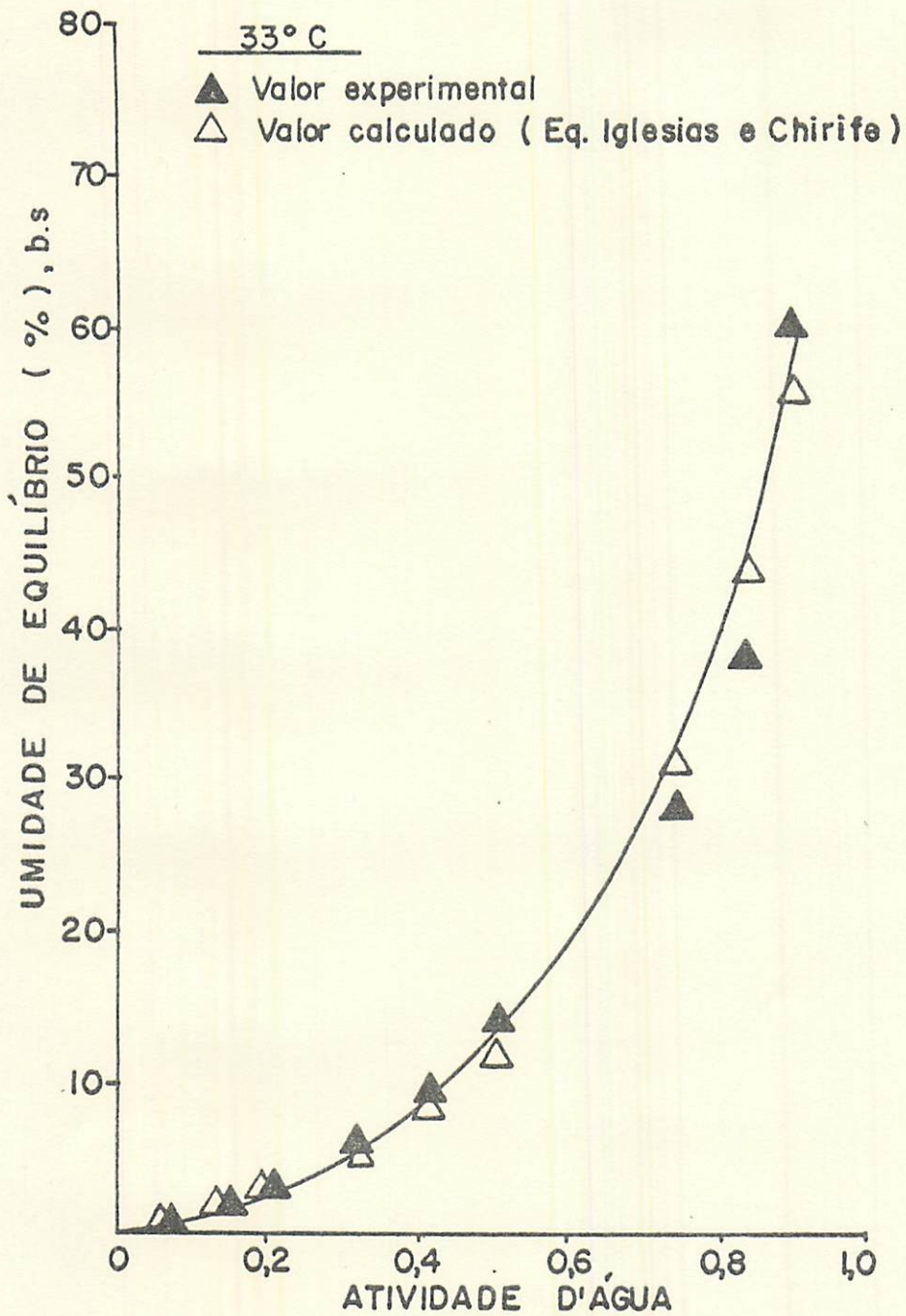


FIGURA 50. Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 33°C.

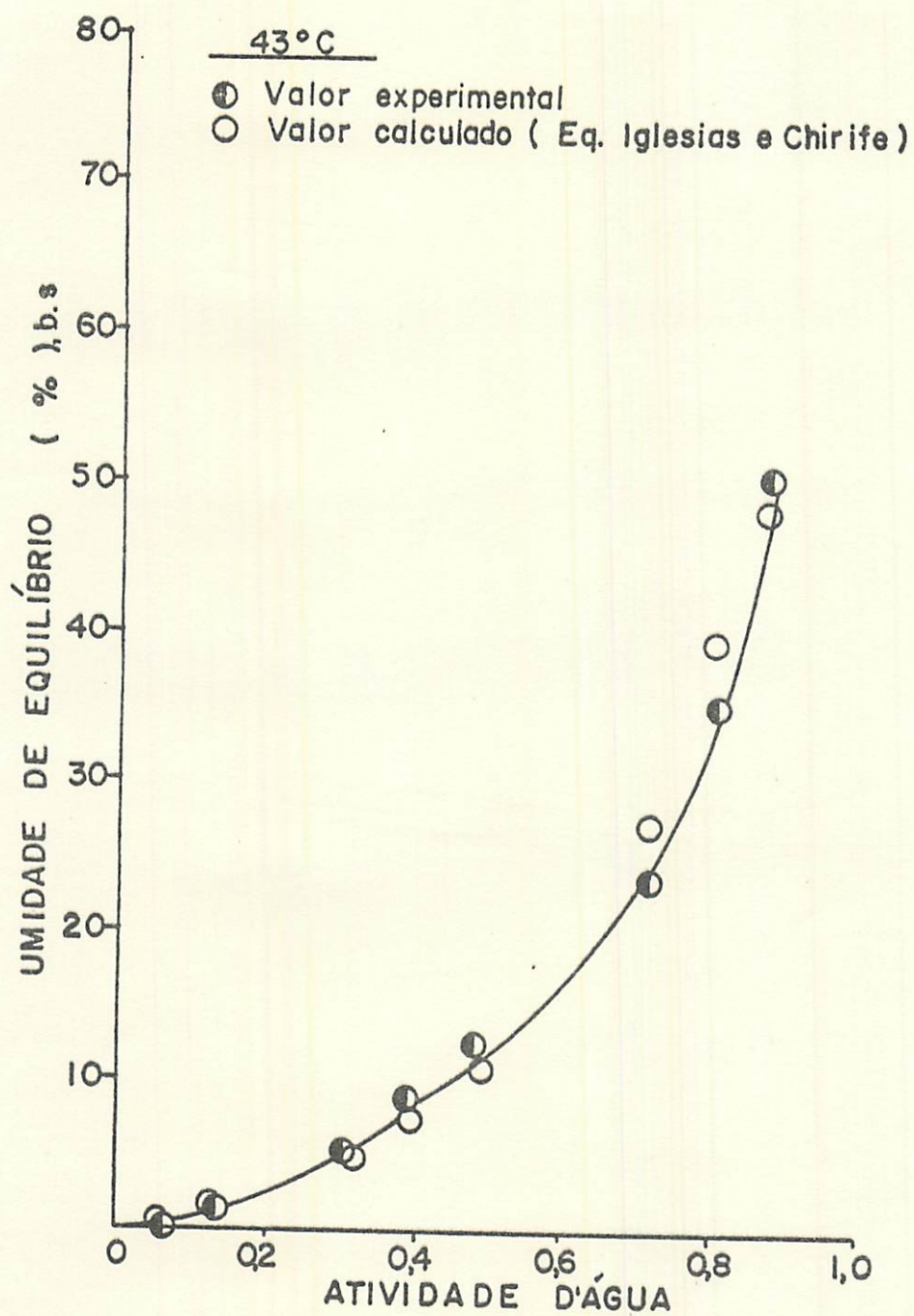


FIGURA 51. Comparação da isoterma experimental com a teórica obtida pela equação de Iglesias & Chirife, para o mamão em pó à temperatura de 43°C.

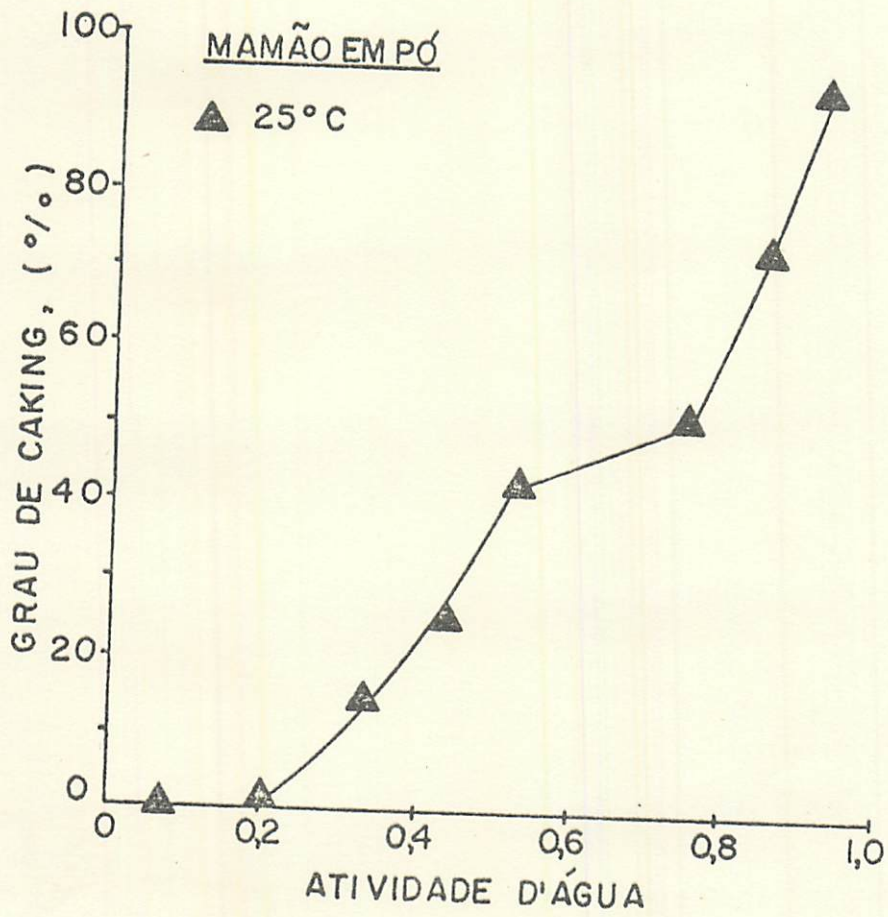


FIGURA 52. Efeito da atividade d'água no grau de "caking" do mamão em pó à temperatura ambiente (25°C).

beração de água e formações de pontes líquidas.

Na figura 53 se apresenta a influência da atividade de d'água no tempo para "caking" do mamão em pó mantido a uma temperatura de 25°C. Os resultados indicam que existe uma faixa de alta fluidez limitada por uma atividade de d'água em torno de 0,33. Acima de tal nível de atividade, a fluidez é afetada de modo drástico com o aumento do mesmo. Estes resultados se assemelham aos obtidos por PELEG & MANNHEIM (51) para a cebola em pó.

Um gráfico logarítmico envolvendo as variáveis acima referidas gera uma dependência linear do tempo de "caking" com a atividade de d'água na forma mostrada na figura 54. Nesta, verifica-se que na faixa de atividade considerada, obtem-se um aumento do tempo de "caking" da ordem de 90% quando o nível de atividade de d'água é reduzido de 0,85 para 0,40.

4.8. Observações gerais

Durante a determinação da umidade de equilíbrio observou-se que o produto liofilizado permaneceu com livre fluidez e cor natural até níveis de atividade de d'água (A_w) de 0,22. O processo de agregação teve início em $A_w = 0,33$, mas ainda sem alteração de cor. Em níveis superiores à 0,40 houve intenso escurecimento do produto e formação de "caking". Constatou-se ainda visível crescimento de fungos para valores de A_w iguais ou superiores a 0,8, após o 12º dia de exposição.

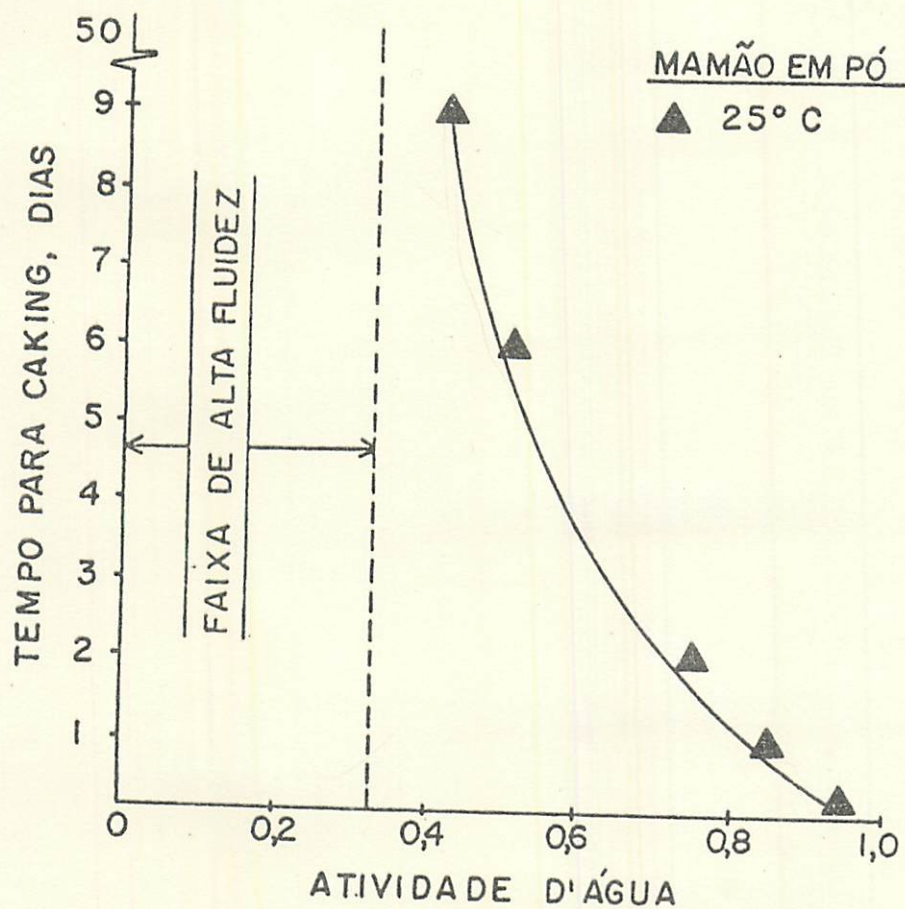


FIGURA 53. Efeito da atividade d'água no tempo mínimo de "caking" do mamão em pó à temperatura ambiente (25°C).

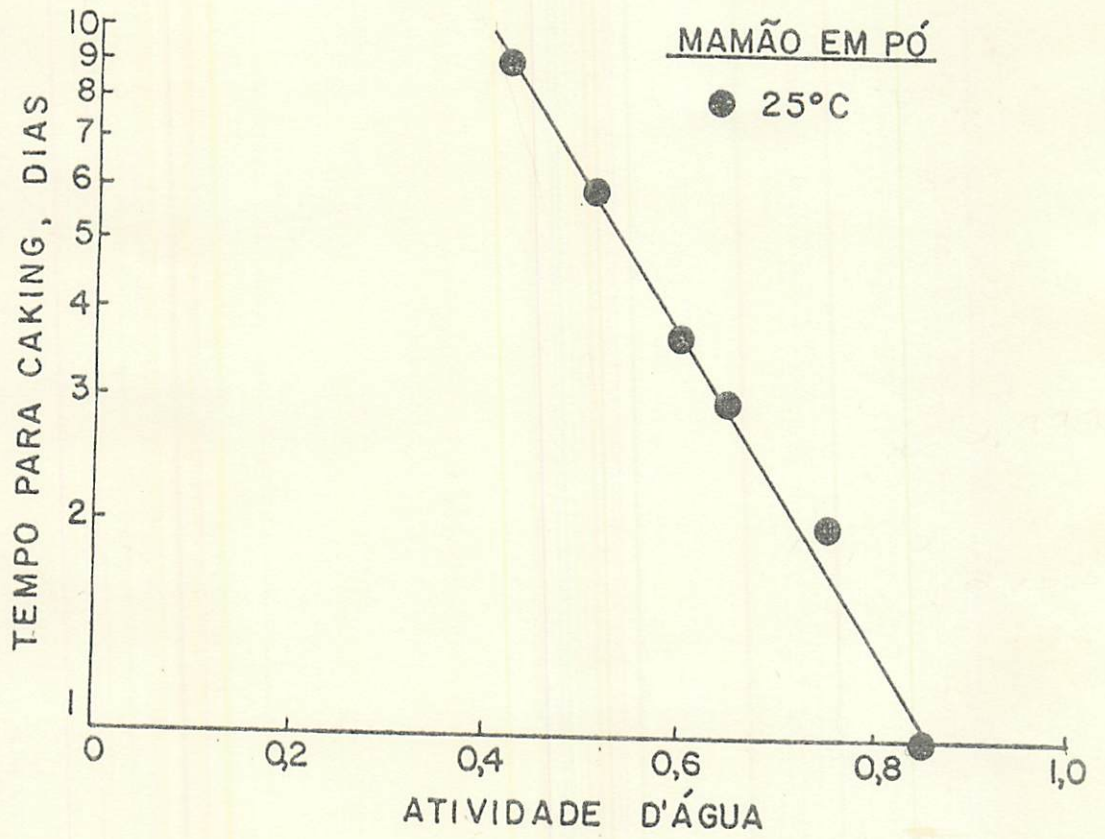


FIGURA 54. Dependência linear do tempo de "caking" do mamão em pó com a atividade d'água.

5. CONCLUSÕES

1. A cinética de absorção d'água do mamão liofilizado em pó é influenciada principalmente pela umidade relativa e pela quantidade d'água absorvida.
2. A forma da isoterma para o mamão liofilizado indica que se trata de um produto altamente higroscópico tendo em vista o crescimento exponencial da umidade de equilíbrio com pequenas variações da atividade d'água, notadamente em níveis acima de 0,70.
3. O mamão liofilizado na forma de pó apresentou uma maior higroscopicidade do que na forma de grânulos, especialmente em atividade d'água acima de 0,90.
4. A umidade residual (para o processo de desorção) adsorvida na forma de camada monomolecular é muito baixa, indicativo de que o produto deve ser quase que completamente desidratado para que tenha a máxima estabilidade durante as etapas de acondicionamento, armazenamento, distribuição e utilização.
5. O produto apresentou baixos calores de adsorção e desorção sendo que estes últimos diferiram marcadamente dos primeiros

principalmente nos níveis inferiores de teor de umidade.

6. A equação proposta por IGLESIAS & CHIRIFE (24), se ajusta muito bem aos dados de absorção d'água do mamão liofilizado em pó e pode ser utilizada para prever teoricamente tal comportamento, para uma temperatura considerada.
7. O mamão em pó sofre grandes alterações físicas manifestas na perda de fluidez e formação de agregados de alta consistência ("caking") quando exposto a ambientes com umidade relativa acima de 35% ($A_w = 0,35$), que recomendam o uso e armazenamento do produto em ambientes com umidade relativa abaixo do referido nível.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- O estudo da cinética de absorção no mamão liofilizado deverá ser ampliado, estabelecendo-se ambientes com umidades relativas mais baixas e outras faixas de temperatura não consideradas neste estudo.
- 2- O fator tamanho de partícula poderia ser mais estudado para estabelecer possíveis modificações do comportamento higroscópico do mamão liofilizado.
- 3- Dado o fato que a interpretação dos mecanismos de absorção d'água e de formação de "caking" são de natureza complexa, seria conveniente desenvolver um estudo envolvendo a análise microestrutural do produto em diferentes níveis de conteúdo de umidade.
- 4- Seria interessante que o efeito da temperatura no grau de "caking" do produto fosse estudado, incluindo-se faixas de umidades relativas mais baixas.

7. RESUMO

COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DO MAMÃO LIOFILIZADO COM VISTAS AO ESTABELECIMENTO DO SEU POTENCIAL DE "CAKING"

O potencial higroscópico do mamão liofilizado em pó e em grânulos foi estudado em diversas condições ambientais de temperatura (13, 23, 33 e 43°C), e umidade relativa (7 a 94%). Para tais condições foi estabelecida a cinética de absorção d'água e as isotermas de absorção e dessorção correspondentes. Tal procedimento permitiu a construção de isosteres e o cálculo de funções termodinâmicas para ambos os processos. Também foi determinada a umidade residual adsorvida na forma de camada monomolecular pela equação BET. Comprovou-se ainda a aplicabilidade da equação proposta por IGLESIAS & CHIRIFE (24) na predição do comportamento de absorção d'água deste produto.

O potencial de "caking" do produto em função do seu caráter higroscópico também foi estudado. Observou-se que a umidade relativa tem destacado papel tanto no grau de agregação "caking" do produto como no tempo mínimo necessário para a ocorrência de tal fenômeno. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o produto embora apresente um alto potencial higroscópico, poderá ser produzido e armazenado em condições de boa esta

bilidade se um ambiente com uma umidade relativa inferior a 35%, a 25°C, for mantido.

8. SUMMARY

HYGROSCOPIC BEHAVIOR OF FREEZE-DRIED PAPAYA AND ITS CAKING POTENTIAL

The hygroscopic potential of freeze-dried papaya in the form of powder and granules was studied for several temperatures (13, 23, 33 e 43°C) and relative humidities (7 to 94%). For such conditions the kinetics of water sorption and the corresponding isotherms of adsorption and desorption were established and the isotherms were then used to construct isosteres and the corresponding thermodynamic function were calculated. The values for the molecular monolayer were also calculated using the BET equation. In addition, an equation proposed by Iglesias and Chirife (24) to predict the sorption behavior of dried fruits was checked against the research results and a good fitting was found.

The caking potential of freeze-dried papaya as affected by its hygroscopic behavior was also studied. It was found that the relative humidity plays an important role in this phenomenon and there is a critical level of relative humidity around 35% for product stability, when stored in an environment at 25°C.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACKER, L.W. Water activity and enzyme activity. Food Technology, Chicago, 23(10):1257-70, Oct. 1969.
2. AUDU, T.O.K.; LONCIN, M. & WEISSER, H. Sorption isotherms of sugars. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, Zurich, 11(1):31-4, 1978.
3. AYREST, G. Determination of the water activity of some higroscopic food materials by a dew-point method. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, 16(2):71-8, Feb. 1965.
4. BELLOWS, R.I. & KING, G.J. Freeze dryind of aqueous solutions: maximum allowable operating temperatures. Cryobiology, New York, 9:559-61, 1972.
5. BERLIN, E.; ANDERSON, B.A. & PALLANSCH, M.J. Effect of temperature on water vapor sorption by dried mik powders. Journal of Dairy Science, Washington, 53(2):146-9, Feb. 1970.
6. _____; KLIMAN, P.G. & PALLANSCH, M.J. Calorimetry and thermogravimetry of bound water in dried milk and whey powders. Journal of Dairy Science, Washington, 54(3):300-5, Mar. 1971.
7. BERRY Jr., M.R. & DICKERSON Jr., R.W. Moisture adsorption isotherms for selected feeds and ingredients. Transactions of

- the ASAE, St. Joseph, 16(1):137-9, 1973.
8. BOSIN, W.A. & EASTHOUSE, H.D. Rapid method for obtaining humidity equilibrium data. Food Technology, Chicago, 24(10): 1155-7, Oct. 1970.
 9. CAL-VIDAL, J. Potencial higroscópico como índice de estabilidade de grãos e cereais desidratados. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Rio de Janeiro, 1981 (no prelo).
 10. CHIEEPIE, F.; CARVALHO, V.D. de.; CASTRO GOMES, R. & CAL-VIDAL, J. Secagem ambiental e artificial de mandioca. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Rio de Janeiro, 1981 (no prelo).
 11. CHIRIFE, J. & IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. I. a review. Journal of Food Technology, Oxford, 13(3):159-74, Nov. 1979.
 12. CHUNG, D.S. & PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. I. heat and free energy changes of adsorption and desorption. Transactions of the ASAE, St. Joseph, 10(4):549-51, 555, 1967.
 13. _____ & _____. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. III. A hypothesis for explaining the hysteresis effect. Transactions of the ASAE, St. Joseph, 10(4):556-8, 1967.
 14. CZYHRINCIW, N. Tropical fruit technology. Advances in Food Research, New York, 17:153-214, 1969.
 15. DE MICHELE, D.E. L'albero dei miracoli. Salve, Milão, 7: 45-8, giugl. 1979.
 16. DRAETTA, I.S.; SHIMOKOMAKI, M.; YOKOMIZO, M.; FUJITA, J.T.; MENEZES, H.C. & BLEINROTH, E.W. Transformações bioquímicas do mamão (Carica papaya) durante a maturação. Coletâ-

- nea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 6 (2):395-408, 1976.
17. GÁL, S. Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R.B. Water relations of foods. London, Academic Press, 1975. cap. 7, p. 139-54.
 18. HORWITZ, W. ed. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 12. ed. Washington, A.O.A.C., 1975. 1094p.
 19. HUBER CORPORATION. Informação Técnica, ACI 502. Maryland, may 1978.
 20. IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. B.E.T. monolayer values in dehydrated foods and food components. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, Zurich, 9:107-13, 1976.
 21. _____ & _____. Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat curves. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, Zurich, 9:116-22, 1976.
 22. _____ & _____. Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part II. Hysteresis and heat of sorption comparison with B.E.T. Theory Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, Zurich, 9:123-7, 1976.
 23. _____; _____ & VIOLLAZ, P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. Journal of Food Technology, Oxford, 11(1):91-101, Feb. 1976.
 24. _____ & _____. An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal. Ottawa, 11(1):12-5, 1978.

25. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz; métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 2. ed. São Paulo, 1976. V. I. 371p.
26. KAPSALIS, J.G.; DRAKE, B. & JOHANSSON, B. Textural properties of dehydrated foods. Relationships with the thermodynamics of water vapor sorption. Journal Texture Studies, Westport, 1:285-308, 1970.
27. KAREL, M. & NICKERSON, J.T.R. Effects of relative humidity, air and vacuum on browning of dehydrated orange juice. Food Technology, Chicago, 18(9):104-8, Aug. 1964.
28. _____. Equilibrium and rate considerations in processes for food concentration and dehydration. In: FENNEMA, O.R. ed. Principles of food science; physical principles of food preservation. New York, Marcel Dekker, 1975. v.4, Chap 7. p.219-36.
29. _____. Water activity and food preservation. In: FENNEMA, O.R. ed. Principles of food science; physical principles of food preservation. New York, Marcel Dekker, 1975. v.4, chap 8, p.237-65.
30. _____. Freeze dehydration of foods. In: FENNEMA, O.R. ed. Principles of food science; physical principles of food preservation. New York, Marcel Dekker, 1975. v.4, chap. 11, p.359-95.
31. LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. Food Technology, Chicago, 22(3):15-24, Mar. 1968.
32. _____. Sorption phenomena in foods: theoretical and practical aspects. In: RHA, C. Theory determination and control of physical properties of food materials. Dordrecht, D. Riedel, 1975. p. 197-219.

33. LABUZA, T.P.; TANNEBAUM, S.R. & KAREL, M. Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. Food Technology, Chicago, 24(5):543-550, May, 1970.
34. LANDROCK, A.H. & PROCTOR, B.E. A new graphical interpolation method for obtaining humidity equilibria data, with special reference to its role in food packaging studies. Food Technology, Chicago, 5(8):332-7, Aug. 1951.
35. LASSOUDIÉRE, A. La papaye IX. Récolte, conditionnement, exportation, produits transformés. Fruits, Paris, 24(11-12): 491-502, 1969.
36. LAZAR, M.E. & MORGAN, A.J. Instant apple sauce. Food Technology, Chicago, 20(4):179-81, Apr. 1966.
37. LIMA, A.W.O. Predição de vida de prateleira de banana liofilizada com base na análise da cinética de transferência do vapor d'água em filmes flexíveis. Lavras, ESAL, 1981 143. (Tese Mestrado).
38. LLÁDSER, M. & PINAGA, F. Criodeshidratación de aguacates. I. Estudio sobre el compartamiento eutéctico e higroscópico del aguacates liofilizado y ensayo de almacenamiento acelerado del mismo. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valencia, 15(4):547-59, dic. 1975.
39. MAKOWER, B. & DEHORITY, G.L. Equilibrium moisture content of dehydrated vegetables. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 35:193-7, 1943.
40. MAKOWER, B. & DYE, W.B. Equilibrium moisture content and crystallization of amorphous sucrose and glucose. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 4(1):72-81 Jan. 1956.

41. MALONEY, J.F.; LABUZA, T.P.; WALLACE, D.H. & KAREL, M. Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. I. Effect of water on the autocatalyzed oxidation. Journal of Food Science, Chicago, 31(6):878-84, Oct. 1966.
42. MARTINEZ, F. & LABUZA, T.P. Rate of deteriorations of freeze dried salmon as a function of relative humidity. Journal of Food Science, Chicago, 33(3):241-7, May/June 1968.
43. NELSON, N. A photometric adaptation of Somogy method for the determination of glucose. Journal of Biological Chemists, Baltimore, 153:375, 1944.
44. NGOODDY, P.O.; BAKKER-ARKEMA, F.W. A generalized theory of sorption phenomena in biological materials. I. A isotherm equation. Transactions of the ASAE, St. Joseph, 13(5):612-7, 1970.
45. _____ & _____. A theory of sorption hysteresis in biological materials. Journal of Agricultural Engineering Research, London, 20:109-21, 1975.
46. NIRO ATOMIZER, ed. Analytical methods for dry milk products. 4.ed. Copenhagen, 1978. 109p.
47. NOTTER, G.K.; TAYLOR, D.H. & BREKKE, J.R. Pineapple juice powder. Food Technology, Chicago, 12(6):363-6, July, 1958.
48. _____; _____ & DOWNES, N.J. Orange juice powder. Factors affecting storage stability. Food Technology, Chicago, 13(2):113-8, Feb. 1959.
49. PELEG, Y. & MANNHEIM, C.H. Caking of onion powder. Journal of Food Technology, Oxford, 4:157-60, 1969.

50. PELEG, M.; MANNHEIM, C.H. & PASSY, N. Flow properties of some food powders. Journal of Food Science, Chicago, 38(6): 959-64, Sep./Oct. 1973.
51. _____; _____. The mechanism of caking of powdered onion. Journal of Food Processing and Preservation, Westport, 1:3-11, 1977.
52. PIXTON, S.W. & WARBURTON, S. Determination of moisture content and equilibrium relative humidity of dried fruit-sultanas. Journal of Stored Products Research, Oxford, 8:263-70, 1973.
53. _____ & _____. The relationship between moisture content and relative humidity of dried figs. Journal of Stored Products Research, Oxford, 12(2):87-92, 1976.
54. PRUTHI, J.S.; SINGH, L.J. & LAL, G. The equilibrium relative humidity of garlic powder. Journal of the Science of Food and Agriculture, Oxford, 10(10):359-61, July, 1959.
55. QUAST, D.G. & TEIXEIRA NETO, R.O. Moisture problems of foods in tropical climates. Food Technology, Chicago, 30(5):98-105, May, 1976.
56. RAO, K.S. Hysteresis in sorption. V., Journal of Physical Chemistry, Washington, 45:522-5, 1941.
57. RASEKH, J.G.; STILLINGS, B.R. & DUBROW, D.L. Moisture adsorption of fish protein concentrate at various relative humidities and temperatures. Journal of Food Science, Chicago, 36(4):705-7, Apr. 1971.
58. ROCKLAND, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40°C. Analytical Chemistry, Washington, 32(10):1375-6, Sep. 1960.

59. ROCKLAND, L.B. A new treatment of hygroscopic equilibria; application to walnuts (*Juglansregis*) and others foods. Food Research, Chicago, 22(6):604-28, June, 1957.
60. _____. Water activity and storage stability. Food Technology. Chicago, 23(10):11-21, Oct. 1969.
61. _____ & NISHI, S.K. Influence of water activity on food products quality and stability. Food Technology, Chicago, 34(4):42-59, Apr. 1980.
62. SALWIN, H. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. Food Technology, Chicago, 13(10):594-5, Oct. 1959.
63. _____. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. Food Technology, Chicago, 17(9):1114-21, Sept. 1963.
64. SARAVACOS, G.D. & STINCHFIELD, R.M. Effect of temperature and pressure on the sorption of water vapor by freeze dried food materials. Journal of Food Science, Chicago, 30(5):779-86, Sept./Oct. 1965.
65. _____. Effect of the drying method on water sorption of dehydrated apple and potato. Journal of Food Science, Chicago, 32(1):81-4, Jan/Feb. 1967.
66. SELTZER, E. & SETTELMEYER, J.T. Spray drying of foods. Advances in Food Research, New York, 2:399-533, 1949.
67. SIDDAPPA, G.S. & NANJUNDASWAMY, A.M. Equilibrium relative humidity relationships of fruit juice and custard powder. Food Technology, Chicago, 14(10):533-7, Oct. 1960.
68. SIMATOS, D. & BLOND, G. The porous texture of freeze dried products. In: _____ Freeze drying and advanced food technology. London, Academic Press, 1975. p. 401-12.

69. SINGH, R.S. & OJHA, T.P. Equilibrium moisture content of groundnut and chillies. Journal of the Science of Food and Agriculture, Oxford, 25(5):451-9, 1974.
70. SMITH, D.S.; MANNHEIM, C.H. & GILBERT, S.G. Water sorption isotherm of sucrose and glucose by inverse gas chromatography. Journal of Food Science, Chicago, 46(4):1051-3, July/Aug. 1981.
71. STOKES, R.H. & ROBINSON, R.A. Standard solutions for humidity control at 25°C. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 41(9):2013, 1949.
72. TEIXEIRA NETO, R.O. & QUAST, D.G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 8:141-97, 1977.
73. VARSHNEY, N.N. & OJHA, T.P. Water vapour sorption properties of dried milk baby foods. Journal of Dairy Research, London, 44(1):92-101, Fev. 1977.
74. WINK, W.A. & SEARS, C.R. Instrumentation studies LVII. Equilibrium relative humidity above saturated salt solution at various temperatures. Tappi, New York, 33(9):96A-99A, Sept. 1950.
75. WOLF, M.; WALKER, J.E. & KAPSALIS, J.G. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 20(5):1073-7. Sept./Oct. 1972.

ANEXOS

ANEXO I. Relação entre a atividade d'água (A_w) e o conteúdo de umidade de equilíbrio (U_e) de mamão liofilizado em pó (Adsorção).

Temperatura: 13°C		Temperatura: 23°C	
A_w	U_e	A_w	U_e
0,08	0,80	0,11	0,80
0,21	3,60	0,22	3,30
0,33	7,40	0,33	7,20
0,44	11,40	0,43	11,00
0,56	16,50	0,54	15,70
0,75	34,40	0,65	22,60
0,87	53,90	0,75	34,10
0,94	86,20	0,80	43,00
		0,90	67,60

Temperatura: 33°C		Temperatura: 43°C	
A_w	U_e	A_w	U_e
0,07	0,40	0,07	0,25
0,15	1,90	0,14	1,60
0,21	2,87	0,31	5,70
0,32	6,30	0,40	8,80
0,42	9,40	0,50	12,40
0,51	14,00	0,73	23,70
0,75	27,90	0,82	35,00
0,84	38,00	0,88	49,90
0,90	59,85		

ANEXO II. Relação entre atividade d'água (A_w) e o conteúdo de umidade de equilíbrio (U_e) de mamão liofilizado em grânulos (absorção).

Temperatura: 13°C		Temperatura: 23°C	
A_w	U_e	A_w	U_e
0,08	0,60	0,11	0,45
0,21	3,00	0,22	2,80
0,33	7,30	0,33	6,90
0,44	11,00	0,43	11,00
0,56	16,20	0,54	15,80
0,75	34,00	0,65	22,60
0,87	52,40	0,75	33,90
0,94	82,40	0,90	58,20

Temperatura: 33°C		Temperatura: 43°C	
A_w	U_e	A_w	U_e
0,07	0,35	0,07	0,30
0,15	1,80	0,14	1,40
0,21	2,70	0,31	5,40
0,32	6,10	0,40	8,70
0,42	9,40	0,50	12,05
0,51	13,70	0,73	23,03
0,75	27,50	0,82	33,90
0,84	36,90	0,88	43,20
0,90	48,00		

ANEXO III. Relação entre a atividade d'água (A_w) e o conteúdo de umidade de equilíbrio (U_e) de mamão liofilizado em pó (Dessorção).

Temperatura: 13°C		Temperatura: 33°C		Temperatura: 43°C	
A_w	U_e	A_w	U_e	A_w	U_e
0,08	4,35	0,07	2,90	0,07	2,40
0,21	5,70	0,21	4,60	0,20	3,60
0,33	9,70	0,32	8,30	0,31	6,90
0,44	13,00	0,42	10,80	0,40	9,10
0,56	18,60	0,51	14,60	0,50	12,50
0,61	20,20	0,59	17,80	0,57	15,30
0,75	34,05	0,75	27,90	0,73	23,70
0,87	52,40	0,84	38,00	0,82	35,07

