

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE
SACAROSE E PECTINA SOBRE A
ESTABILIDADE DA POLPA DE GOIABA
(*Psidium guajava* L.) LIOFILIZADA**

MÁRCIA CAVALCANTE CONCEIÇÃO

2009

MÁRCIA CAVALCANTE CONCEIÇÃO

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SACAROSE E PECTINA SOBRE A
ESTABILIDADE DA POLPA DE GOIABA (*Psidium guajava* L.)
LIOFILIZADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende

LAVRAS
MINAS GERAIS- BRASIL
2009

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

Conceição, Márcia Cavalcante

Efeito da concentração de sacarose e pectina sobre a estabilidade da polpa de goiaba (*Psidium guajava* L.) liofilizada / Márcia Cavalcante Conceição. – Lavras : UFLA, 2009.

116 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Jaime Vilela de Resende.

Bibliografia.

1. Polpa de goiaba. 2. Liofilização. 3. Estabilidade. 4. Sacarose. 5. Pectina. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.804

MÁRCIA CAVALCANTE CONCEIÇÃO

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SACAROSE E PECTINA SOBRE A
ESTABILIDADE DA POLPA DE GOIABA (*Psidium guajava* L.)
LIOFILIZADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Lavras como parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos para a
obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2009.

Profa. Dra. Mônica Elisabeth Torres Prado

UFLA

Prof. Dr. Jefferson Luiz Gomes Corrêa

UFLA

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
UFLA
(Orientador)

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL**

A Deus,
pela oportunidade e sabedoria.

OFEREÇO

A minha amada família, Mário, Diná, Aline e Adriana,
pelo amor e incentivo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, sendo meu refúgio, conforto e fortaleza em todos os momentos, dando-me sabedoria e guiando meus passos.

A minha mãe, Diná e ao meu pai, Mário, pelo amor e total dedicação, e pela ótima educação e ensinamentos concedidos até aqui. Pelo apoio e incentivo em todas minhas escolhas, por me acolherem nas horas difíceis, por serem minha alegria em todos os momentos e por sempre estarem presentes, mesmo quando distantes fisicamente.

As minhas irmãs, Aline e Adriana, eternas companheiras, amigas verdadeiras que nunca me dispensaram apoio, carinho e atenção. A minha família de forma geral, obrigada por todo apoio e incentivo.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade.

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

Ao meu orientador, professor Dr. Jaime Vilela de Resende, pela oportunidade oferecida, paciência, dedicação e orientação.

Ao prof. Dr. Jefferson Luiz Gomes Corrêa e à Dr. Mônica Elizabeth Torres Prado, pela colaboração para a melhoria e a qualidade deste trabalho.

Ao Fabiano, a Joyce e ao professor José Guilherme, pela ajuda na análise estatística.

Às estagiárias Júlia e Isabella, pela contribuição, ideias e amizade.

A Tatiana e Fabiano, pelo grande exemplo, incentivo e valiosas dicas.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pela cooperação e ensinamentos. Aos colegas de mestrado, pela ajuda e amizade.

Aos funcionários do DCA, pela amizade e convívio, especialmente a Tina, Creusa e Talles, pela disponibilidade em auxiliar e ensinar. À funcionária, Heloísa, do Departamento de Fitopatologia, pelo auxílio nas análises de microscopia eletrônica de varredura; ao professor Mário Guerreiro; à doutoranda Paulize e à mestranda Aline, do Departamento de Química, pelas dicas e auxílio nas análises de calorimetria. Obrigada pela oportunidade de realizar os testes aqui reportados.

Às colegas de república, Ana Gabriela e Flávia, pela amizade, carinho e apoio.

Aqui deixo também o meu grande agradecimento a todas as amizades constituídas durante minha caminhada, em Goiás, Tocantins e Minas. Apesar da distância, de encontros e desencontros, agradeço pelos bons momentos de convívio, pelo incentivo e pelo carinho que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Todos vocês foram essenciais por mais esta conquista em minha vida, cada um de forma especial. Lembro-me de todos carinhosamente, independente da distância e do tempo que nos separam.

Em especial, a Glêndara, pela enorme amizade que veio de Palmas, TO, e que se consolidou aqui em Lavras e me ajudou muito nesta fase de crescimento e desafios. Ao Jonhson, companheiro desde a época da graduação e com o qual tive oportunidade de estar em mais uma etapa de nossas vidas. Ao Jotinha, meu amigo de todas as horas, obrigada por tudo.

A todos os amigos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, para a minha formação pessoal e profissional e não foram aqui citados, meus sinceros agradecimentos.

Obrigada!

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1 Goiaba.....	5
2.2 Polpa de fruta.....	7
2.3 Componentes da polpa.....	9
2.3.1 Pectina.....	9
2.3.2 Sacarose	11
2.3.3 Efeito da pectina e sacarose	11
2.4 Secagem	12
2.4.1 Liofilização	14
2.4.1.1 Congelamento	15
2.4.1.2 Secagem primária	16
2.4.1.3 Secagem secundária.....	16
2.4.2 Atividade de água	17
2.4.3 Higroscopicidade e suas implicações.....	20
2.5 Isotermas de sorção.....	22
2.5.1 Modelos de isotermas	25
2.5.1.1 Equação de BET	26
2.5.1.2 Equação de GAB	26
2.5.1.3 Equação de Peleg.....	28
2.6 Transições de fase.....	28
2.6.1 Temperatura de transição vítrea.....	31

2.6.2 Estado vítreo e gomoso	32
2.6.3 O efeito da água como plasticizante	33
2.6.4 Temperatura de transição vítrea e liofilização	34
2.7 Calorimetria diferencial de varredura	35
2.8 Microscopia	38
2.8.1 Microscopia fotônica	39
2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	40
3 MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1 Preparo das amostras	42
3.2 Delineamento experimental	42
3.3 Liofilização	43
3.3.1 Etapa de congelamento	43
3.3.2 Processo de liofilização das amostras	43
3.4 Métodos	44
3.4.1 Caracterização físico-química.....	44
3.4.1.1 Determinação da atividade de água	44
3.4.1.2 Determinação de sólidos solúveis.....	44
3.4.1.3 Determinação de pH	45
3.4.1.4 Determinação de acidez.....	45
3.4.1.5 Determinação do teor de umidade	46
3.4.1.6 Determinação de cor	46
3.5 Determinação do comportamento higroscópico	47
3.5.1 Ambientes de umidades relativas controladas	47
3.5.2 Determinação das características de sorção	48
3.5.2.1 Determinação do comportamento de adsorção de água.....	48
3.5.2.2 Determinação das isotermas de sorção de água.....	49
3.6 Calorimetria diferencial de varredura	50
3.7 Análises microestruturais.....	51

3.7.1 Microscopia fotônica	51
3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	51
4 Resultados e discussão	52
4.1.1 Polpa de goiaba in natura.....	52
4.1.2 Polpa de goiaba liofilizada.....	60
4.2 Comportamento higroscópico.....	65
4.2.1 Comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada ..	65
4.2.2 Isotermas de sorção de água da polpa de goiaba liofilizada	74
4.3 Calorimetria diferencial de varredura	81
4.4 Análise microestrutural.....	86
4.4.1 Microscopia fotônica	86
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	94
5 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

RESUMO

CONCEIÇÃO, Márcia Cavalcante. **Efeito da concentração de sacarose e pectina sobre a estabilidade da polpa de goiaba (*Psidium guajava* L.) liofilizada**. 2009. 116p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Pós obtidos de polpa de goiaba (*Psidium guajava* L.) liofilizada, elaborados com adição de sacarose, em concentrações variando de 0% a 20% e pectina, em concentrações de 0% a 1%, foram desenvolvidos neste trabalho. A estabilidade de tais pós foi avaliada com relação ao comportamento higroscópico durante o armazenamento, a caracterização físico-química e análise microestrutural e calorimétrica. Os resultados mostraram que, com relação à polpa *in natura*, o parâmetro L*, os sólidos solúveis e a umidade foram influenciados pela concentração de sacarose e/ou pectina; já para polpa liofilizada, apenas o teor de acidez titulável foi alterado. Os modelos de GAB e Peleg resultaram nos melhores ajustes aos dados experimentais. De acordo com o comportamento higroscópico, as formulações de polpas de goiaba liofilizadas constituídas de alta concentração de sacarose apresentaram maior estabilidade durante o armazenamento. Polpas constituídas de sacarose em sua formulação apresentaram estruturas cristalinas presentes em maior número e tamanho e esse comportamento é intensificado com o aumento da umidade relativa do ambiente, e o incremento do teor de sacarose provocou menor porosidade, proporcionando, dessa forma, maior estabilidade ao produto. A temperatura de transição vítrea diminuiu com o aumento da umidade presente nos pós de polpa de goiaba.

* Orientador: Jaime Vilela de Resende – UFLA

ABSTRACT

CONCEIÇÃO, Márcia Cavalcante. **Effect of the concentration sucrose and pectin about the stability of pulp of guava (*Psidium guajava* L.) freeze drying.** 2009. 116p. Dissertation (Master Program in Food Science) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Powders obtained freeze-dried guava pulp (*Psidium guajava* L.), elaborated with sucrose addition, in concentrations varying from 0% to 20% and pectin, in concentrations from 0% to 1%, were developed in this work. The stability of such powders was related to the hygroscopic behavior during the storage, physical-chemical characterization, microstructural and calorimetric analysis. The results showed that to the pulp *in natura*, the parameter L *, soluble solids and moisture were influenced by the concentration of sucrose and/or pectin, however for freeze-dried pulp only the level titrable acidity was altered. The GAB and Peleg models resulted in the best fittings for the experimental data. According to the hygroscopic behavior, the freeze-dried guava pulps formulations were made up of a high sucrose concentration and presented higher stability during the storage. Pulps made up of sucrose in their formulation presented crystalline structures in larger quantity and size and that behavior is intensified with the increase of the relative humidity of the environment. The increase of the sucrose level, resulted a lower porosity, therefore providing a higher stability to the product. The glass transition temperature decreased with increase of the moisture present in the guava pulp powders.

* Advisor: Jaime Vilela de Resende - UFLA

1 INTRODUÇÃO

A Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (Epamig), por meio do Núcleo de Fruticultura de Lavras, tem realizado pesquisas sobre o comportamento do mercado de frutas no município e na região. As pesquisas envolvem informações sobre o volume comercializado, a procedência das diversas espécies de frutas e a porcentagem de perdas. Quanto à procedência, constatou-se que houve um razoável aumento do volume comercializado de frutas procedentes da região, sendo o índice variável com a época do ano. As perdas verificadas no varejo foram, em média, de 7,3%, e muitas dessas frutas já consideradas impróprias para o consumo *in natura* poderiam ser perfeitamente aproveitadas no processamento industrial para a fabricação de doces, sucos e polpas congeladas (Andrade et al., 2003).

Entre as frutas produzidas na região de Lavras, a goiaba está entre as de maior produção e maiores índices de perdas.

A necessidade de estabelecer uma real melhoria nos sistemas de produção, preservação e aproveitamento da polpa de goiaba conduz ao aperfeiçoamento de métodos e processos de preservação. Dentre estes, a desidratação pode oferecer múltiplas vantagens, notadamente pelo efeito do aumento da estabilidade do produto, mesmo acondicionado à temperatura ambiente, e pela redução de peso, que provoca significativas reduções nos custos de acondicionamento, armazenamento e transporte, entre outros.

A liofilização é, entre a maioria dos processos de desidratação, a que confere ao produto as melhores características funcionais e sensoriais.

Os liofilizados de frutas tropicais se caracterizam por possuírem alta higroscopicidade e conseqüente potencial de *caking*. Esse tem sido um grande

obstáculo nas tentativas de expansão da industrialização e da comercialização desses produtos.

Em produtos liofilizados, as transições de fase governam alterações que determinam mudanças importantes do estado físico dos materiais durante o processamento, o armazenamento e o consumo.

Em vários alimentos e materiais biológicos, os sólidos podem estar em um estado metaestável que é muito sensível a mudanças na temperatura e no teor de umidade. Esta matriz amorfa pode ser formada de polímeros alimentícios e outros componentes, tais como os açúcares (Sá & Sereno, 1994; Khalloufi et al., 2000; Telis & Sobral, 2001).

Atualmente, os conceitos relacionados à atividade de água têm sido enriquecidos com os conhecimentos das temperaturas de transição vítrea (T_g), proporcionando, assim, uma análise íntegra da função da água no alimento. T_g define uma mudança de fase de segunda ordem, na qual um sólido “vítreo” é transformado a um líquido “gomoso”. Com o aumento da temperatura acima da T_g , várias alterações, como aumento do volume livre, diminuição da viscosidade, aumento do calor específico e aumento da expansão térmica, são observadas. A mais importante alteração que afeta o comportamento do alimento está relacionada ao aumento exponencial da mobilidade molecular e à diminuição da viscosidade (Goula et al., 2008).

Pós alimentícios contendo açúcares amorfos apresentam problemas de *caking* quando são expostos a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, que é função do teor de umidade/atividade de água do pó (Foster et al., 2005).

Por esta razão, o conhecimento das propriedades de absorção de água destes produtos é de grande relevância e tais propriedades são comumente estudadas mediante a determinação de isotermas, que são curvas que permitem

avaliar o comportamento higroscópico e, em decorrência, o próprio potencial de estabilidade físico-química dos produtos liofilizados.

A produção de pós com propriedades controladas e desejadas tem sido um desafio. As propriedades dos produtos podem ser substancialmente afetadas pela forma do sólido produzido, particularmente se está na forma amorfa ou cristalina.

Produtos amorfos são descritos como sendo higroscópicos mais coesivos e difíceis de escoar e dispersar comparados com os produtos cristalinos. Produtos cristalinos têm a desvantagem da baixa porosidade, mas são mais fáceis de manusear (Chiou et al., 2008).

Conhecimentos relacionando o comportamento de pós com o estado vítreo e gomoso e os estudos da cristalização de pós têm sido explorados. Alguns trabalhos relatam que, no domínio higroscópico, os resultados concordam com a hipótese de que o comportamento de adsorção e as propriedades térmicas, como a temperatura de transição vítrea (T_g) em frutas liofilizadas, são influenciadas pelo teor de água e pela presença de pectina (Maia & Cal-Vidal, 1994; Telis & Sobral, 2001).

Outros autores afirmam que são os elementos estruturais constituintes dos tecidos de frutas que atuam como meios dispersantes de água de espécies de baixos pesos moleculares, tais como açúcares, sais e ácidos orgânicos, que afetam a temperatura de transição vítrea (T_g) e a atividade de água (a_w). Dentro destes meios, hidrocoloides, principalmente pectinas solúveis, afetam fortemente a viscosidade macroscópica, mas não têm nenhum efeito sobre a atividade de água e as temperaturas de transição vítrea (Venir et al., 2007).

Em vista dessas considerações, o presente trabalho teve como objetivos:

- obter pós liofilizados comestíveis a partir da polpa de goiaba;

- determinar as propriedades físico-químicas da polpa de goiaba *in natura* e liofilizada adicionada de sacarose e pectina em diferentes concentrações e suas alterações devido ao processo de liofilização;
- avaliar o efeito da sacarose e da pectina na microestrutura e no crescimento de cristais de açúcares nos diferentes sistemas, por microscopia fotônica;
- caracterizar a absorção de água das polpas de goiaba liofilizada e adicionadas de pectina e sacarose, submetidas a diversas condições ambientais;
- verificar a influência da pectina e da sacarose sobre a atividade de água e a temperatura de transição vítrea dos sistemas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Goiaba

A goiaba (*Psidium guajava* L) é originária da região tropical das Américas, foi disseminada para as diferentes regiões do mundo (Lemos et al., 1995) e é uma das mais importantes matérias-primas para as indústrias de sucos, polpas e néctares (Rathore, 1996). Apresenta largo consumo no Brasil, tanto na forma *in natura* como na forma industrializada (Haag et al., 1993).

Dentre as frutas tropicais, a goiaba é uma das mais apreciadas pelas suas características sensoriais e nutricionais, sendo boa fonte de vitamina C, açúcares, fibras, licopeno e minerais (Mattiuz et al., 2003).

O fruto é do tipo baga, apresentando formato predominante ovulado, piriforme e arredondado, com diâmetro médio de 5 a 7 cm e peso médio de 80 gramas. Nas cultivares destinadas à mesa, o peso do fruto pode chegar a 300-400 gramas. A cor da polpa dos frutos pode apresentar diversas tonalidades: branca, creme, amarelada, amarelo-ouro, rósea e vermelha-escura. A polpa é sucosa e doce, com numerosas sementes reniformes, duras, com tamanho de 2 a 3 mm (Gonzaga Neto & Soares, 1995; Zambão & Bellintani Neto, 1998).

De acordo com Jackix (1988), a goiaba é classificada como um fruto rico em pectina e de acidez média. É uma fruta que apresenta intensa atividade metabólica, tornando-se altamente perecível, entrando em senescência rapidamente após o amadurecimento, o que impede seu armazenamento por maiores períodos (Lopes, 1980; Vila et al., 2007).

A goiaba é um fruto muito perecível, com curto período de conservação em temperatura ambiente, o que obriga a uma comercialização rápida, para evitar perdas (Jacomino, 1999). Os principais fatores que depreciam a qualidade pós-colheita da goiaba são a perda rápida da cor verde, a maciez excessiva, a incidência elevada de podridão e a perda de turgidez (Jacomino et al., 2001).

Azzolini et al. (2004) investigaram o efeito do estágio de maturação nas características físico-químicas de goiabas ‘Pedro Sato’, em três diferentes estádios de maturação (Tabela 1). Concluíram que a cor da casca é o melhor índice na determinação do estágio de maturação da goiaba, juntamente com a firmeza e a relação sólidos solúveis totais/acidez titulável. Com relação à firmeza, os frutos a perderam rapidamente durante o amadurecimento e acredita-se que seja devido às atividades das enzimas hidrolíticas, como a poligalacturonase e a pectinametilesterase.

TABELA 1 Características físicas e químicas de goiabas ‘Pedro Sato’ em três estádios de maturação, no momento da colheita

Índices de maturação	Estádios de maturação		
	Estádio 1	Estádio 2	Estádio 3
Firmeza (N)	100,80	77,60	46,30
Cor da polpa (Croma)	30,36	33,38	34,57
Sólidos solúveis totais (°Brix)	6,90	7,30	7,60
Acidez titulável (% ácido cítrico)	0,60	0,54	0,51
Relação SST/AT	11,60	13,60	15,10
Vitamina C (mg ácido ascórbico.100g ⁻¹ polpa)	30,35	44,47	48,77

Fonte: Azzolini et al. (2004).

No mundo todo, existe mais de 400 cultivares de goiaba, apesar de apenas algumas poucas dezenas serem, de fato, plantadas em escala comercial (Pommer et al., 2006). As principais cultivares de polpa vermelha são ‘Paluma’,

‘Pedro Sato’, ‘Sassaoka’ e ‘Rica’ e, entre as de polpa branca, as de maior importância econômica são ‘Kumagai’ e ‘Ogawa’.

O Brasil é um dos três maiores produtores mundiais de goiaba (*Psidium guajava* L) e a cultivar a mais produzida é ‘Pedro Sato’ (Figura 1), devido à preferência do mercado nacional (Azzoline et al., 2005).



FIGURA 1 Goiaba ‘Pedro Sato’.

São plantas vigorosas, com produções relativamente altas, frutos levemente ovais, boa aparência (150 a 280g), algumas vezes alcançando 400 g em ramos raleados, casca bem rugosa, polpa rosada, espessa e firme, sabor agradável e poucas sementes (Pereira, 1995; Pommer et al., 2006).

2.2 Polpa de fruta

A grande produção nacional de frutas tropicais e a alta perecibilidade, juntamente com o manuseio inadequado dos frutos durante a colheita, o transporte e o armazenamento, contribuem para a elevada perda de frutos. A industrialização dos frutos tropicais é a melhor opção para minimizar as grandes

perdas que ocorrem por ocasião das grandes safras, quando as frutas alcançam preços muito baixos no mercado de fruta fresca. Uma saída para se ter melhor aproveitamento das frutas frescas, além de melhores oportunidades para os produtores obterem maiores ganhos financeiros, devido à agregação de valor, é a industrialização da goiaba (Gurgel-Fernandes, 2007).

O processamento de goiaba para a obtenção de polpa é uma atividade agroindustrial importante, na medida em que agrega valor econômico à fruta, evitando desperdícios e minimizando as perdas que podem ocorrer durante a comercialização do produto *in natura* (Furtado et al., 2000), além de permitir estender sua vida útil com manutenção da qualidade (Carvalho, 1994; Araújo et al., 2000).

A legislação atual define polpa de fruta como sendo um produto não fermentado, não-concentrado, não-diluído, obtido de frutos polposos, por meio de processo tecnológico adequado, com um teor mínimo de sólidos totais, provenientes da parte comestível do fruto. Tal produto deverá ser obtido de frutas frescas, sãs e maduras, com características físicas, químicas e organolépticas do fruto. A polpa de fruta destinada à industrialização de outras bebidas e não ao consumo direto poderá ser adicionada de aditivos químicos previstos para a bebida a que se destina. Na polpa de fruta, poderá ser adicionado de acidulantes, como regulador de acidez, conservadores químicos e corantes naturais, nos mesmos limites estabelecidos para sucos de frutas, ressalvados os casos específicos (Brasil, 2000).

A polpa, ou purê, de goiaba deverá obedecer às características e à composição abaixo: cor – variável de branco a vermelho; sabor – levemente ácido, próprio; aroma – próprio; pH – mínimo 3,5 e máximo 4,2; sólidos solúveis em °Brix a 20°C – mínimo 7,00; acidez total expressa em ácido cítrico (g/100g) – mínimo 0,40; açúcares totais, naturais da goiaba (g/100g) – máximo

15,00; ácido ascórbico (mg/100g) – min. 40,00 e sólidos totais (g/100g) – 9,00 (Brasil, 2000).

A procura pelas polpas de frutas teve um aumento significativo nos últimos anos, pelo fato de as polpas terem uma alta vida de prateleira, em torno de seis meses, além de disponibilizar para as indústrias matéria-prima para o processamento de outros produtos durante todo o ano (Haminiuk, 2007). A polpa de fruta substitui perfeitamente a fruta in natura no preparo de sucos, néctares, doces, geleias, sorvetes, *baby foods* e apresenta a vantagem de estar disponível no mercado, em período de entressafra da fruta (Evangelista & Vieites, 2006).

2.3 Componentes da polpa

2.3.1 Pectina

Hidrocoloides alimentícios são biopolímeros hidrofílicos de alto peso molecular utilizados como ingredientes funcionais na indústria de alimentos. O termo “hidrocoloide” compreende todos os polissacarídeos que são obtidos de plantas, algas marinhas e fontes microbianas, bem como gomas derivadas de exsudados de plantas e biopolímeros produzidos por tratamento químico ou enzimático do amido ou celulose (Dickinson, 2003). Do ponto de vista químico, eles são polissacarídeos (goma arábica, goma guar, carboximetilcelulose, carragena, amido, pectinas) ou proteínas, como a gelatina. Alguns podem formar géis sob certas condições, enquanto outros agem somente como espessantes (Glickisman, 1982, citado por Ibañes & Ferrero, 2003).

A pectina é um coloide hidrófilo natural, polissacarídeo, que consiste em cadeias lineares de ácido D-galacturônico unidas em α -1,4. Na cadeia existem moléculas de ramnose e, nesses pontos, há uma quebra na linearidade da estrutura molecular. A pectina é um ácido poligaracturônico com grau variável

de grupos carboxílicos metilados e tem a propriedade de gelificação (Bobbio & Bobbio, 2001).

As pectinas são subdivididas em duas classes, uma com alto grau de metoxilação (>50%), HMP e a outra com baixo grau de metoxilação, LMP. Pectinas com alto grau de metoxilação gelificam em meio ácido e em presença de altas concentrações de um co-soluto, geralmente a sacarose (Brandão & Andrade, 1999).

Frutas ricas em pectina, como a maçã e outras cítricas, têm, por si mesmas, excelentes poderes geleificantes. O conteúdo em pectina, açúcar e acidez define o equilíbrio, fora do qual não se forma gel (Belitz & Grosch, 1988). As frutas pobres em pectina só formam gel se forem muito ácidas ou se o conteúdo final de açúcar for alto. Pelo contrário, se o conteúdo em pectina é elevado, menor a quantidade do açúcar para formar gel.

Na indústria alimentícia, os hidrocoloides são utilizados em concentrações baixas, que variam de 0,5% a 5% e, geralmente, não contribuem para o aroma, o paladar ou o valor nutritivo do produto. Exercem papel importante no controle da textura e na estabilidade de muitos alimentos industrializados, prevenindo ou retardando uma série de fenômenos físicos, como a sedimentação de partículas sólidas suspensas no meio, a cristalização da água ou do açúcar, a agregação ou a desagregação de partículas dispersas e a sinérese de sistemas gelificados (Cunha et al., 2003).

Além do processamento da polpa para a obtenção de outros produtos como doces e geléias, a fruta estruturada surge como uma nova opção. Baseando-se no uso de hidrocoloides, como agentes de união, para facilitar o corte e favorecer a retenção de umidade, esta técnica de obtenção de frutas estruturadas contribui para formar uma nova textura em produto, que pode ser consumido na forma em que se apresenta ou utilizado na formulação de produtos de confeitaria e alimentos congelados, entre outros (Vijayanand et al., 2000).

2.3.2 Sacarose

Os adoçantes são compostos de gosto doce, como os açúcares convencionais (sacarose, frutose, glicose, maltose, lactose), os derivados de açúcar e os polióis (sorbitol manitol, glicerol), quase sempre energéticos, tendo a sacarose como membro principal (Angelucci, 1989).

A sacarose é um carboidrato, derivado da cana-de-açúcar ou da beterraba, que apresenta qualidades únicas de aceitabilidade e palatabilidade. Além de conferir sabor doce ao alimento, possui funções tecnológicas importantes, tais como: espessante, conservante e realçador de sabor, entre outras, sendo, por isso, muito utilizada na indústria alimentícia (Umbelino, 2005).

Uma característica da sacarose e outros adoçantes tradicionais é sua capacidade de fornecer um rápido aporte energético e um grande número de calorias. Esta característica tem se tornado um risco para a sociedade devido ao sedentarismo e ao excesso de calorias presente nas dietas. Outro inconveniente da sacarose é o fato de ser considerada uma substância cariogênica. Para medir o poder edulcorante relativo de uma substância, utiliza-se a sacarose como referência (poder adoçante = 1), por apresentar um gosto doce limpo, de rápido impacto e sem gosto residual (Ketelsen et al., 1993).

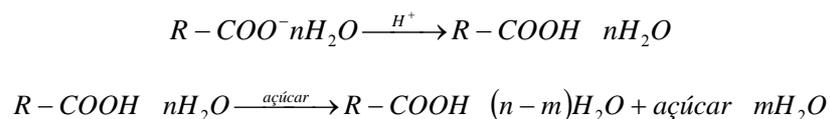
2.3.3 Efeito da pectina e sacarose

No substrato ácido da fruta, a pectina é um coloide que contém cargas negativas. A adição de açúcar a esse substrato influencia o equilíbrio entre a pectina e a água, desestabilizando a pectina, formando uma malha semelhante a uma rede, capaz de reter líquido e aglutinar o açúcar sob a forma de um gel. A continuidade da malha formada pela pectina e a densidade das fibras dependem diretamente da concentração da pectina. Quanto maior a sua concentração, mais densas serão as fibras e, portanto, o gel será mais forte. A rigidez da malha é

também influenciada pela concentração de açúcar e pela acidez do meio. Quanto maior a concentração de açúcar, menor quantidade de água livre será encontrada na estrutura e, logo, a estrutura será mais rígida (Silva, 2000).

A solução coloidal de pectina contém micelas altamente hidratadas com cargas negativas, devido aos grupos COO^- . Para a passagem de sol a gel, deve-se provocar a aproximação das micelas pela eliminação das suas cargas, abaixando-se o pH até 2,8-3,5 e retirando-se, pelo menos parcialmente, a água de hidratação. Por resfriamento, forma-se o gel que é termorreversível.

Considerando $\text{R-COO}^-n\text{H}_2\text{O}$ como uma representação da molécula de pectina hidratada, a gelificação se daria segundo o esquema:



O esquema simplificado mostra a formação do gel por efeito do ácido e do açúcar por protonação do grupo carboxílico ionizado e a desidratação da micela de pectina pelo açúcar (sacarose). O açúcar, neste esquema, tem a função de agente desidratante. Entretanto, a alta quantidade de açúcar e de água usada na gelificação permitirá a formação de soluções concentradas de sacarose e existe a possibilidade de se ter uma rede formada por moléculas de pectina, contendo solução supersaturada ou, mesmo, saturada de açúcar. O açúcar poderia estar unindo moléculas de pectina, dando rigidez ao gel (Bobbio & Bobbio, 2001).

2.4 Secagem

Vários processos tecnológicos têm sido explorados em escala industrial para preservar frutas e hortaliças, e os métodos mais antigos incluem secagem,

enlatamento, preservação química e refrigeração/congelamento. Métodos de preservação física (aquecimento, congelamento, desidratação e embalagem) e os métodos químicos (pH e conservantes) continuam a ser utilizados extensivamente e, por isso, avanços tecnológicos para melhorar a eficiência e a eficácia desses processos estão sempre em desenvolvimento.

Esses processos têm em comum o objetivo de estender a vida de prateleira dos alimentos para permitir armazenamento e distribuição adequados. Como uma das principais limitações da vida de prateleira é decorrente da atividade de microrganismos, esses processos são desenvolvidos para eliminar o dano microbiológico ou, pelo menos, controlar e/ou evitar atividades bacterianas e de outros microrganismos que sejam potencialmente prejudiciais à saúde humana; isso é feito por meio da diminuição da água disponível no alimento (Cunningham, 1982; Toledo, 1991).

A secagem é um dos mais difundidos processos de transferência de calor e massa, com aplicações em diversas áreas da engenharia. Os estudos sobre fenômenos de transporte que ocorrem durante a secagem em materiais particulados são de interesse não somente tecnológico, devido às suas inúmeras aplicações industriais, mas também técnico-científico, por causa da complexidade que o material apresenta.

A secagem pode ser definida como um processo simultâneo de transferência de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, que consiste na remoção do excesso de água contida no material por meio de evaporação, geralmente causada por convecção forçada de ar aquecido (Brooker et al., 1974; Mujumdar, 2006).

Segundo Strumillo & Kudra (1986), os materiais úmidos possuem diferentes propriedades físicas, químicas, mecânicas e estruturais, parâmetros que podem influenciar significativamente no processo de secagem. Porém, na

prática, o mais importante são as propriedades mecânica e estrutural e o tipo de água presente no material.

A qualidade de um produto desidratado é caracterizada pela aparência, cor, textura, sabor e outras propriedades físicas, como densidade e volume específico. Assim sendo, o método e as condições de desidratação empregados irão influenciar a qualidade do produto final (Krokida & Maroulis, 1997).

2.4.1 Liofilização

Dentre os métodos de desidratação aplicáveis a alimentos, a liofilização é o ideal para a manutenção das características funcionais e sensoriais desejáveis.

A liofilização começou a ser pesquisada no Reino Unido antes de 1950, o que levou ao desenvolvimento do método de liofilização acelerada (*accelerated freeze drying method* ou AFD). Nesse processo, o alimento congelado é colocado num liofilizador (uma câmara) que opera sob vácuo e remove a umidade por sublimação até um conteúdo de umidade final menor que 3% (base úmida), quando, então, o alimento é retirado do liofilizador e imediatamente embalado, para evitar adsorção da umidade do ambiente (Vodovotz & Bourland, 2002).

A liofilização é uma operação envolvendo tanto a transferência de massa como de calor e a maior ou a menor capacidade de tais transferências irão depender das características de permeabilidade e condutividade, respectivamente, da camada seca formada durante o processo (Carvalho, 1983; Maia, 1988).

A liofilização passou, então, a ser utilizada nas indústrias de carne, peixe e hortaliças. Entretanto, devido ao alto custo do processo, o interesse em produtos liofilizados diminuiu e só retornou na década seguinte, quando, em

1960, foi produzido o primeiro café instantâneo por liofilização (Brennan, 1994).

Desde então, a liofilização passou a ser um processo bastante empregado e pesquisado por apresentar uma série de vantagens, tais como altas taxas de reidratação, produtos com um mínimo ou nenhum grau de encolhimento, alta porosidade e qualidade sensorial elevada (Krokida et al., 1998). Porém, apesar da alta qualidade apresentada pelo alimento liofilizado, este ainda é um processo muito caro, principalmente quando comparado ao processo de secagem convencional e, por isso, continua sendo um importante foco de pesquisas (Ratti, 1994; Maskan, 2000).

Dentre os componentes essenciais do liofilizador encontram-se a câmara de vácuo, um condensador e a bomba de vácuo. Conforme Jayaraman & Gupta (1995), existem três tipos de operação que ocorrem no “freeze dryer”:

- transferência de calor e massa por meio do mesmo caminho, em direções opostas;
- transferência de calor que ocorre através da camada congelada e a transferência de massa que ocorre através da camada de secagem;
- a geração do calor ocorre dentro do gelo (por micro-ondas) e a transferência de massa através da camada de secagem.

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

2.4.1.1 Congelamento

O congelamento é a primeira etapa do processo de liofilização. O desempenho global da liofilização depende significativamente deste estágio por causa: da forma dos poros, da distribuição do tamanho dos poros, da conexão entre as redes de poros da camada seca formada pela sublimação da água ou da

substância aquosa congelada durante a secagem primária, da dependência do processo de liofilização com os cristais de gelo formados durante o estágio de congelamento, tendo influência, também, na consistência do produto final, na cor e na retenção de aroma (Jayaraman & Gupta, 1995).

Um congelamento lento, por exemplo, produz grandes cristais de gelo que formam, por sua vez, grandes poros e tem-se uma maior facilidade de transferência de massa durante o processo de liofilização. Já um congelamento rápido produz pequenos cristais de gelo que dificultam a transferência de massa, mas que resultam num produto com melhores qualidades porque esses pequenos cristais que não causam injúria às células (Carvalho, 1983).

2.4.1.2 Secagem primária

A secagem primária perdura enquanto a água congelada é removida por sublimação. A interface onde ocorre a mudança de fase se retrai, deixando uma camada porosa que, normalmente, é a principal resistência à transferência de calor e aos movimentos dos vapores formados. Durante essa etapa, o vácuo na câmara mantém a temperatura de sublimação e a temperatura do meio de aquecimento pode ser alta (acima de 120°C), mas controlada para evitar o colapso do material.

O momento crítico ocorre quando a frente de sublimação atinge o centro do sólido e a última estrutura de gelo desaparece. Normalmente, isso significa que 90% de água inicial do alimento já evaporaram (Pinedo, 2002).

2.4.1.3 Secagem secundária

Na secagem secundária, elimina-se a umidade não-congelada até um nível adequado para a estabilidade do produto. É um processo de desorção de umidade e o meio de aquecimento é mantido em torno de 40°C.

O conteúdo de umidade de equilíbrio no produto será dependente da temperatura do meio, da pressão parcial de vapor de água do meio e da interação química entre a composição da formulação e as moléculas de vapor de água. Para uma determinada formulação, o conteúdo de umidade final pode ser reduzido por um aumento na temperatura do meio (a uma pressão parcial constante do vapor de água) ou uma redução na pressão parcial do vapor de água sobre a superfície do meio (a temperatura de produto constante) (Pinedo, 2002).

2.4.2 Atividade de água

A água é um dos principais componentes da maioria dos alimentos e pode exercer diversas funções importantes, devido às suas características físico-químicas, tais como solvente, componente adsorvido, plastificante e reagente, de acordo com Quast & Teixeira Neto (1975).

Segundo Strumillo & Kudra (1986) e Mujumdar (2006), existem quatro tipos de água que diferem pela natureza das ligações químicas e físicas existentes entre os compostos e a molécula de água, e da predominância de compostos polares e apolares. Esses tipos são definidos como:

- água de constituição, que é removida por reações de oxidação da molécula a ela ligada, uma vez que ocorrem somente ligações covalentes;
- água adsorvida em moléculas e macromoléculas através de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Durante a secagem, essa é parcialmente retirada, dependendo das características do material e das condições de secagem;
- água solvente, encontrada sob tensão osmótica, que retém diferentes substâncias dissolvidas nas células por meio de um grande número de ligações íon-dipolo;
- água absorvida, constituída pela água de impregnação. Esse tipo de água ocorre nos capilares e nos espaços vazios, sendo retirada mecanicamente

pelas forças capilares; é bastante móvel e facilmente removida pelo processo de secagem.

A atividade de água é uma das propriedades mais importantes para o grau de processamento, conservação e armazenamento de alimentos. Ela quantifica o grau de ligação da água contida no produto e conseqüentemente sua disponibilidade para agir como um solvente e participar das transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas (Labuza, 1977). Sendo uma propriedade amplamente empregada para indicar a estabilidade do alimento (Fennema, 1996).

Caso a intenção seja realmente promover um abaixamento significativo da atividade de água do produto, pode-se fazer uso dos chamados depressores de atividade de água.

A utilização dos depressores constitui o princípio básico dos alimentos que possuem a atividade de água como principal ou como um dos obstáculos para a sua preservação. A ação desses agentes baseia-se na formação de ligações químicas (fundamentalmente pontes de hidrogênio) entre o soluto e a água presente no alimento, tornando-a menos disponível química e biologicamente para reações de deterioração (Erickson, 1982).

Existem três classes gerais de compostos químicos utilizados como depressores de atividade de água em alimentos: polióis (propileno glicol, glicerol, sorbitol), açúcares (sacarose, glicose, frutose) e os sais minerais (cloreto de sódio, cloreto de potássio e lactato de sódio). Os polióis apresentam alta afinidade pela água, são solúveis, têm baixo peso molecular, porém, são mais caros que os açúcares, conferem sabor amargo aos produtos e a adição em altas concentrações acarreta aumento de viscosidade (Antunes & Canhos, 1983). Os cloretos de sódio e potássio atuam fortemente no abaixamento da atividade de água.

O principal fator na estabilidade de um alimento não é, portanto, o teor de umidade, mas sim a disponibilidade da água para o crescimento de microrganismos e reações químicas (Figura 2). O conceito da atividade de água é, hoje em dia, universalmente adotado, por cientistas e tecnólogos da área de alimentos, para quantificar a disponibilidade.

O gráfico da Figura 2 mostra que as reações têm sua velocidade relativa reduzida com a diminuição da a_w , até que, numa a_w abaixo de 0,2, todas as reações estejam praticamente inibidas, com exceção da oxidação de lipídios. A oxidação de lipídios passa por um mínimo e, depois, sofre rápida elevação (Berg & Bruin, 1981).

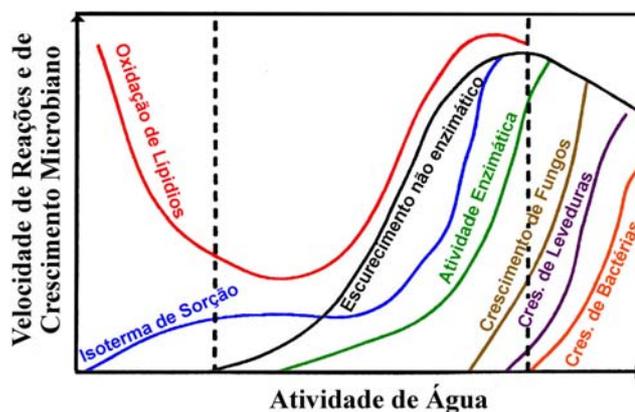


FIGURA 2 Velocidade relativa de reações, em função da atividade de água (Berg & Bruin, 1981).

É importante notar que a Figura 2 serve apenas como indicação de comportamento provável das reações num determinado alimento. Para se conhecer o comportamento real dessas reações num dado alimento, é necessário

que sejam realizadas experiências para, efetivamente, se levantarem essas curvas.

2.4.3 Higroscopicidade e suas implicações

A água é um dos principais componentes da maioria dos produtos alimentícios e, mesmo nos alimentos desidratados com baixos teores de umidade, ela exerce grande influência nas características de estabilidade do produto. O conhecimento do comportamento higroscópico de alimentos é de fundamental importância para estabelecer condições de desidratação, acondicionamento e armazenamento do produto (Labuza, 1968; Karel, 1975; Smith et al., 1981).

As interações entre água-alimento constituem importantes aspectos a serem analisados, pois estão diretamente implicadas nas modificações das propriedades dos alimentos (autoaglomeração ou *caking*, transição do estado amorfo dos açúcares, reações deteriorativas, etc.) (Borges, 1988). A higroscopicidade é a capacidade do pó alimentício de absorver água a partir de um ambiente de umidade relativa superior à de equilíbrio (Carlos et al., 2005).

No caso de pós de frutas, os açúcares (sacarose, glicose e frutose) são responsáveis por fortes interações com a molécula de água em razão dos terminais polares presentes nessas moléculas (Carlos et al., 2005). Isso ocorre devido à capacidade dos grupos hidroxílicos dos açúcares para formar pontes de hidrogênio com as moléculas de água, além de interações dipolo-dipolo e outras ligações (Karel, 1975; Labuza, 1968). Cabe ressaltar que os potenciais higroscópicos dos açúcares presentes nos alimentos diferem entre si e, possivelmente, estarão implicados na maior ou na menor higroscopicidade dos mesmos. Verifica-se, pela Figura 3, que os açúcares redutores, principalmente a frutose, são mais higroscópicos que a sacarose (Borges, 1988).

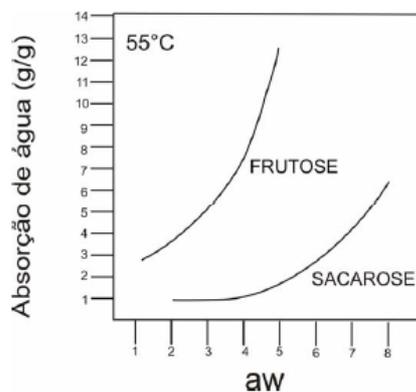


FIGURA 3 Isotermas de adsorção de água da sacarose e frutose, a 55°C (Borges, 1988).

O caráter higroscópico dos pós, com altos teores de açúcar, é atribuído ao estado amorfo desses pós (Carlos et al., 2005). Conforme o grau de cristalinidade dos mesmos, os alimentos terão maior ou menor afinidade com a água. Sólidos amorfos absorvem consideravelmente mais água que sólidos cristalinos a baixas atividades de água e somente em altas atividades de água é que ambos absorvem quantidades similares de água (Sloan & Labuza, 1975).

A porosidade dos alimentos contribui também para o aumento da higroscopicidade e, no caso específico de um liofilizado, sua alta porosidade, favorece a condição de alta higroscopicidade em relação a alimentos desidratados por outros processos (Carvalho, 1983). Segundo Saravacos (1967), maior porosidade favorece maior difusividade do vapor de água no material. As condições ambientais já mencionadas (temperatura e pressão de vapor de água) exercem consideráveis influências sobre a absorção de água. Outro fator que pode influenciar na cinética de adsorção de água é o tamanho das partículas (Góis & Cal-Vidal, 1986).

2.5 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção estabelecem a relação de equilíbrio, a uma dada temperatura constante, entre o teor de umidade do produto e a umidade relativa do ambiente que o envolve (Chirife & Iglesias, 1978; Labuza, 1980). Dessa forma, fornecem informações relevantes para a adequação dos parâmetros de secagem. Essa relação depende de diversos fatores, tais como a estrutura física da superfície do material, a composição química e a afinidade com a água (Kurozawa et al., 2005). É possível encontrar a atividade de água no alimento que, por sua vez, está associada à estabilidade do produto.

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

As isotermas de adsorção e dessorção raramente percorrem o mesmo caminho. Tal diferença, que pode ser vista na Figura 4, é denominada histerese. A isoterma divide-se em várias regiões, segundo a quantidade de água presente. Na Figura 4, podem ser observadas três regiões: região A, que corresponde à adsorção da camada monomolecular (ou monocamada) de água; região B, em que tem-se a adsorção de camadas adicionais sobre a monocamada e a região C que corresponde à condensação da água nos poros do alimento, seguida pela dissolução do material solúvel presente.

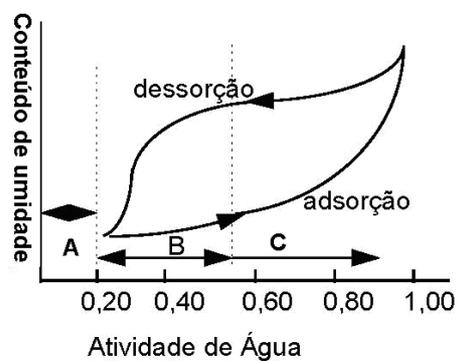


FIGURA 4 Isoterma genérica de adsorção e dessorção (Labuza et al., 1970).

As curvas de umidade de equilíbrio podem ser obtidas experimentalmente por meio dos métodos dinâmico e estático. No método dinâmico, o material é submetido a fluxos de ar sob condições controladas de temperatura e umidade relativa, até que seja atingido o equilíbrio. No método estático, o equilíbrio higroscópico entre o material e o ambiente sob condições controladas é atingido sem movimentação do ar (Jayas & Mazza, 1991; Wang & Brennan, 1991; Chen, 2000).

A metodologia de controle de umidade relativa mais utilizada é a que utiliza compostos químicos, tais como soluções aquosas de ácido sulfúrico e soluções saturadas de sais.

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, que podem ser de cinco tipos e que estão mostrados nos gráficos da Figura 5. As isotermas dos tipos I, IV e V não são de interesse para a área de alimentos, de acordo com Brunauer et al. (1938).

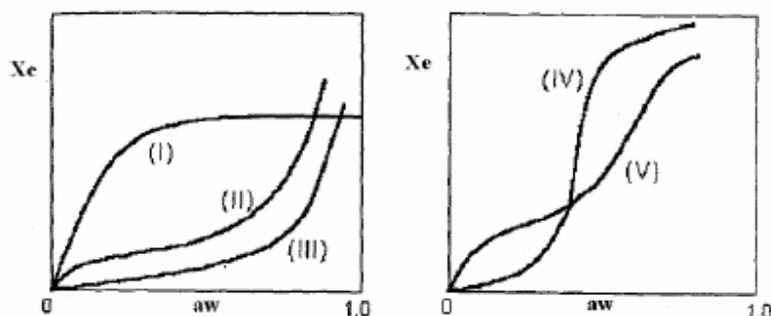


FIGURA 5 Tipos de formatos de isotermas de adsorção, segundo Brunauer et al. (1938).

O formato da isoterma é um subsídio capaz de proporcionar uma melhor caracterização dos principais componentes do alimento responsáveis pela absorção d'água. Observa-se, pelos gráficos da Figura 6, que a forma da isoterma varia de acordo com a composição do alimento. Geralmente, os alimentos ricos em proteína apresentam isotermas do tipo sigmoidal e os ricos em açúcares, do tipo exponencial. Nas isotermas do tipo II, a primeira inflexão da curva depende do valor numérico de C_{BET} e o ângulo se torna menos agudo quando o valor da constante diminui. Quando C_{BET} tem um valor positivo menor que 2, o resultado é uma curva com formato de isoterma tipo III; a curva agora é inteiramente convexa em relação ao eixo de atividade de água. Nesses alimentos, os sólidos solúveis (na maioria açúcares) adsorvem pouca água à baixa umidade relativa e a sorção é, principalmente, atribuída aos polímeros que, geralmente, acompanham os açúcares. Com o aumento da umidade relativa, a sorção aumenta consideravelmente, levando à dissolução dos açúcares (Brunauer et al., 1938).

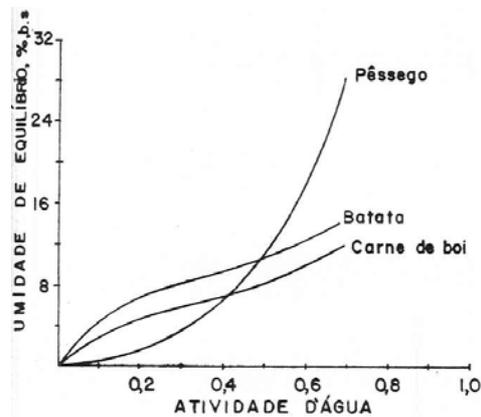


FIGURA 6 Isotérmicas típicas para diferentes grupos de alimentos.

Dentre as muitas utilizações das isotermas de adsorção, elas são úteis para se obter informação acerca das propriedades higroscópicas integradas dos numerosos constituintes de um sistema alimentar. Outra finalidade importante é que elas servem para discutir a influência do estado da água no alimento sobre as mudanças de suas propriedades, particularmente interações água-constituintes do alimento, as quais estão implicadas com a estabilidade química, física e microbiológica desses produtos (Alves, 2006).

2.5.1 Modelos de isotermas

Muitos modelos matemáticos têm sido propostos para a obtenção das isotermas de adsorção de alimentos. No entanto, a maioria dos diferentes modelos, empíricos, semiempíricos ou teóricos, apenas é preciso num limitado intervalo de a_w ou para alguns tipos de alimentos.

Alguns dos modelos mais utilizados para correlacionar os dados experimentais e prever isotermas de sorção de alimentos são o modelo de

Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o modelo de Guggenheim-Anderson-Boer (GAB).

2.5.1.1 Equação de BET

O modelo de BET (Brunauer et al., 1938) é geralmente utilizado na modelagem de dados de adsorção de alimentos para obter o valor da monocamada. Este valor expressa a umidade crítica necessária para manter a estabilidade do alimento durante o armazenamento (Labuza, 1980). A equação BET é escrita da seguinte forma:

$$X = \frac{X_m C a w}{(1 - a w) [1 + (C - 1) a w]} \quad (1)$$

Na equação 1, X representa o conteúdo de umidade do produto (gH₂O/g sólido seco), aw a atividade de água, X_m um parâmetro representativo do conteúdo de umidade da monocamada (gH₂O/g sólido seco) e C é uma constante relacionada ao excesso de entalpia de sorção.

Esta equação fornece uma isoterma sigmoidal, similar à observada experimentalmente em materiais biológicos (Tipo III). Segundo Labuza (1968) e Roos (1995b), a isoterma BET apresenta ajuste satisfatório somente para dados de sorção com aw entre 0,1 e 0,5, para a maioria dos alimentos.

2.5.1.2 Equação de GAB

O modelo de GAB (Guggenheim, Anderson, Boer) é semelhante ao modelo de BET, sendo um dos mais utilizados por apresentar melhor ajuste para a maior parte dos produtos alimentares, uma vez que pode ser aplicável a uma ampla faixa de valores de atividade de água (0,1 a 0,9), sobretudo para valores elevados. Pode ser empregado para ajustar dados experimentais de várias

temperaturas e também fornece boa estimativa para o conteúdo de água da monocamada (Roos, 1995b; Sá, 1997).

$$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)} \quad (2)$$

Nesse caso, X representa o conteúdo de umidade do produto (gH₂O/g sólido seco), a_w a atividade de água, X_m um parâmetro representativo do conteúdo de umidade da monocamada (gH₂O/g sólido seco), C_{GAB} é a constante de Guggenheim relacionada com o calor de sorção da primeira camada e, por fim, K_{GAB} é o parâmetro de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido. Quando K_{GAB}=1, a equação GAB fica reduzida a equação de BET.

Uma detalhada pesquisa na literatura (Berg & Bruin, 1981) indicou que a equação mais eficiente para a predição das isotermas de sorção era a equação GAB. É um modelo relativamente simples, com um pequeno número de parâmetros que têm significado físico, e pode ser aplicada uma grande faixa de atividade de água.

A isoterma de sorção ajustada pelo modelo de GAB permite prever o efeito da umidade relativa na temperatura de transição vítrea (T_g) de alimentos de umidade baixa e intermediária com facilidade. Essa relação é um importante critério no estabelecimento das condições de estocagem e da embalagem dos produtos. A limitação desse método é a de que a relação é dependente da temperatura, devido às mudanças na atividade e sorção da água com a temperatura (Baroni, 2004).

2.5.1.3 Equação de Peleg

Modelo empírico de quatro parâmetros tenta conjugar duas tendências em uma equação (Peleg, 1993).

$$X = K_1aw^{n_1} + K_2aw^{n_2} \quad (3)$$

Na equação 3, K_1 , K_2 , n_1 , n_2 são os parâmetros do modelo.

A restrição para esta equação é que $n_1 < 1$ e $n_2 > 1$.

2.6 Transições de fase

Transições de fase são alterações no estado físico dos materiais, que têm efeito significativo sobre as suas propriedades físicas. Existem três estados físicos básicos: sólido, líquido e gasoso. O termo transição refere-se à mudança no estado provocada por uma alteração de temperatura ou pressão. As transições de fase em alimentos ocorrem, geralmente, como resultado de mudanças na composição ou na temperatura, durante as etapas de processamento ou armazenagem (Roos, 1995a).

De acordo com Ross (1995a), o estado físico dos alimentos, geralmente, é governado pela transição de fase dos seus principais componentes. Uma vez que a água é o principal componente e diluente, na grande maioria dos alimentos, ela deve afetar, significativamente, o estado físico e as propriedades dos demais compostos.

A mudança de um sólido cristalino a líquido ocorre a uma temperatura determinada, a temperatura de fusão, quando os componentes passam para o estado líquido, aumentando a mobilidade das moléculas. Esse processo é conhecido como uma transição de fase de primeira ordem (Martinez et al., 1998). Entretanto, a mudança de estado mais importante, característica do estado amorfo, ocorre na temperatura denominada temperatura de transição vítrea (T_g).

T_g envolve a transição de um estado amorfo sólido-vítreo para um estado amorfo de semilíquido-gomoso, conhecido como estado gomoso (Roos, 1995a).

Em linguagem termodinâmica, a transição vítrea é definida como uma transição de segunda ordem, envolvendo uma etapa de mudança no calor específico na temperatura de transição. As transições de primeira ordem envolvem mudanças no estado físico entre gases, líquidos e sólidos cristalinos. A temperatura de transição vítrea (T_g) é dependente do tipo de soluto e do teor de água (Ribeiro & Seravalli, 2004).

No estado vítreo, as moléculas apresentam um grau de imobilidade semelhante ao dos sólidos cristalinos, enquanto que, no estado gomoso, a mobilidade molecular aumenta significativamente e o material adquire propriedades mecânicas tipicamente viscoelásticas. Essa passagem do estado vítreo ao gomoso, denominada transição vítrea, é o fenômeno mais importante de uma transição de fase de segunda ordem (Martinez et al., 1998). Em termos termodinâmicos, a transição vítrea é denotada por (1) uma mudança no volume, (2) uma descontinuidade no coeficiente de expansão térmico e (3) uma descontinuidade na capacidade calorífica (Slade & Levine, 1995; Martinez et al., 1998).

Na Figura 7 estão esquematizados, sobre um hipotético eixo de temperatura, os estados mais frequentes em que podem se encontrar os constituintes mais importantes dos alimentos sólidos (carboidratos, proteínas, água e lipídeos) e suas correspondentes transições de fase.

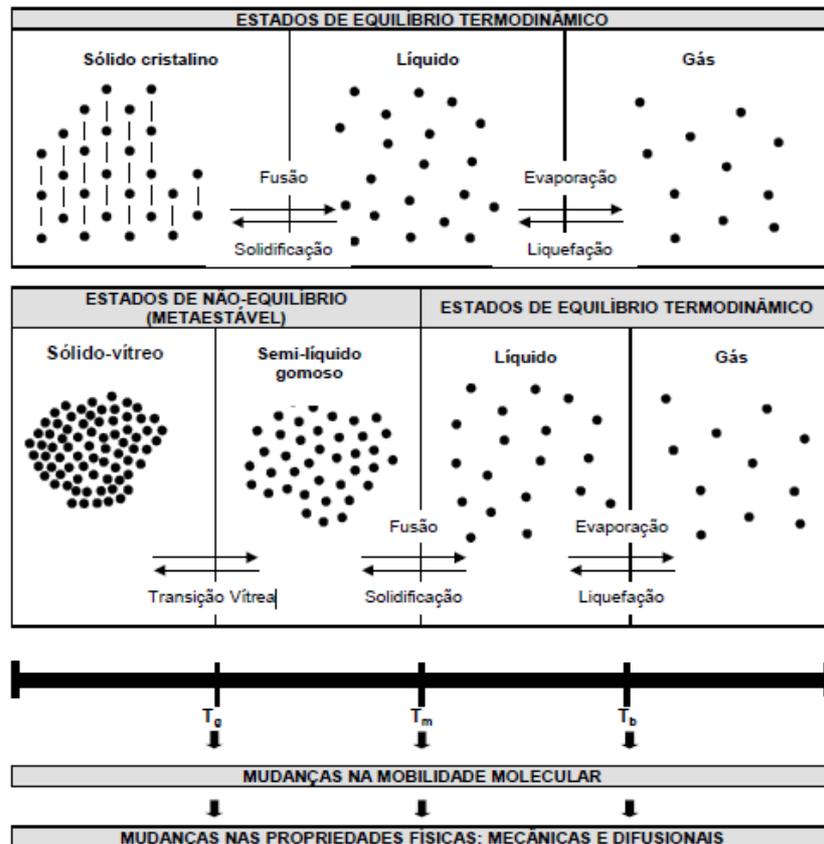


FIGURA 7 Estados em que podem se encontrar os constituintes mais importantes dos alimentos sólidos em função da temperatura (T_g é a temperatura de transição vítrea, T_m é a temperatura de fusão e T_b é a temperatura de ebulição) (Martinez et al., 1998).

Portanto, a transição vítrea pode resultar em um índice para o comportamento físico e químico de um produto alimentício, o que tem despertado muita atenção devido às consequências no processamento e na vida útil dos mesmos (Roos & Karel, 1991b).

2.6.1 Temperatura de transição vítrea

O conhecimento da temperatura de transição vítrea é de grande importância em materiais amorfos, pois muitas propriedades físicas desses materiais podem ser relacionadas ao seu valor (Slade & Levine, 1993).

A principal consequência da transição vítrea é um aumento exponencial na mobilidade molecular e no volume livre acima da temperatura de transição vítrea (T_g), assim como mudanças nas propriedades mecânicas (mudanças nas propriedades viscoelásticas) e dielétricas (aumento da constante dielétrica) (Roos & Karel, 1991a; Roos, 1995a; Roos et al., 1996; Yamaki et al., 2002). O volume livre, que corresponde ao volume não ocupado pelo material, representa o espaço disponível para o movimento livre das moléculas. Acima de T_g , a mobilidade molecular melhora a difusão, afetando a cristalização, as taxas de reações e a deterioração de alimentos, como pode ser observado na Figura 8.

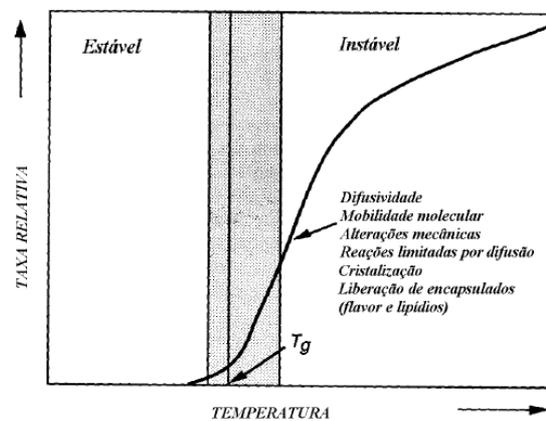


FIGURA 8 Representação do efeito da temperatura de transição vítrea nas velocidades de alterações mecânicas e das reações de deterioração em alimentos.

A partir dessa figura, observa-se que, em temperaturas abaixo da T_g , os alimentos são estáveis. Em temperaturas um pouco maiores que a T_g , as alterações ocorrem de forma acentuada (Ribeiro & Seravalli, 2004).

Portanto, é de fundamental importância e necessidade o conhecimento da T_g nos alimentos amorfos, justamente para obter informações que permitam processamento, embalagem e armazenamento adequados ao produto. No caso de alimentos desidratados e congelados que sejam armazenados acima de sua T_g , ocorre uma variação brusca nas suas propriedades físicas, como a perda da estrutura e da firmeza (White & Cakebread, 1966; Telis & Sobral, 2001). Assim, pelo valor da T_g pode-se prever como será o material à temperatura ambiente, ou seja, se será vítreo ou gomoso.

Logo, não há dúvida sobre a importância de T_g na Ciência de Alimentos. A dificuldade, contudo, está na determinação exata desta temperatura transição vítrea, devido à baixa energia associada (Takeiti, 2007) e à heterogeneidade dos sistemas alimentícios, pois a T_g é diferente para cada material e é afetada, além de outros, por três principais fatores: o material plastificador, a massa molecular e a composição da mistura (Bell & Touma, 1996).

Estudos recentes têm sido realizados, de modo a verificar qual é a influência da T_g em outras propriedades dos alimentos, como a porosidade e nos fenômenos de encolhimento e colapso, uma vez que esta propriedade é, do ponto de vista termodinâmico, bastante complexa (Ross et al., 2002; Katekawa, 2006; Marques et al., 2007).

2.6.2 Estado vítreo e gomoso

Materiais amorfos no estado vítreo são praticamente sólido-líquidos que têm uma viscosidade extremamente alta, acima de 10^{12} Pa. Tais viscosidades são difíceis de serem medidas. Nesta condição, o movimento molecular, necessário para um alinhamento ordenado das moléculas para a cristalização, é

altamente limitado, sendo restrito a vibrações e a uma pequena faixa de movimentos rotacionais. As alterações que podem acontecer no estado vítreo, conhecidas como envelhecimento físico, são tão lentas que não são perceptíveis num longo intervalo de tempo de observação. É por isso, então, que os alimentos vítreos são geralmente considerados cineticamente estáveis (Roos, 1995a). As propriedades típicas de materiais vítreos são fragilidade e brilho e o estado vítreo é de grande importância para as características de texturas de alimentos crocantes, como batata frita, biscoitos e snacks (White & Cakebread, 1966; Levine & Slade, 1986; Slade & Levine, 1995).

A transformação de um material do estado vítreo para o estado gomoso ocorre numa região conhecida como transição vítreo-gomosa. Porém, esta transformação não acontece num único valor de temperatura de transição vítrea, mas numa faixa de temperatura que pode variar em até 20°C (Roos, 1995a).

2.6.3 O efeito da água como plasticizante

Nos materiais amorfos, os plasticizantes podem ser considerados componentes que aumentam o volume livre e, por isso, diminuem as temperaturas de transição. Como os alimentos são normalmente solúveis em água, um aumento no conteúdo de água pode tornar esse alimento gomoso, o que faz da água um componente com propriedades plasticizantes (Roos, 1995a).

Como a água é o principal agente plasticizante dos alimentos, a T_g de uma dada substância diminui com o aumento do conteúdo de água. Assim, os valores de T_g dos alimentos variam de -135°C (valor da T_g da água pura) até valores presentes nos polissacarídeos, como o amido (valores de T_g estimados de 151°C a 227°C) (Roos et al., 1996). Outros valores de T_g importantes são os açúcares e as proteínas, também presentes nos alimentos. Geralmente, esses materiais e alimentos não-gordurosos são suscetíveis à plasticização pela água (Roos & Karel, 1991c; Kokini et al., 1994; Slade & Levine, 1995).

A predição da diminuição da T_g como resultado da plasticização pela água é útil na avaliação dos efeitos da composição dos alimentos sobre a T_g , uma vez que as alterações relacionadas à transição vítrea podem afetar o tempo de prateleira e a qualidade dos mesmos. Logo, essa relação pode ser escrita de acordo com a equação empírica de Gordon-Taylor (equação 4) (Roos et al., 1996; Sereno et al., 1999; Champion et al., 2000), que permite prever a T_g de uma mistura, conhecidas as temperaturas de transição vítrea dos respectivos componentes.

$$T_g = \frac{X_s T_{gs} + K X_a T_{ga}}{X_s + K X_a} \quad (4)$$

Na equação 4, X_s e X_a são as frações mássicas do sólido e da água; T_g , T_{gs} e T_{ga} são as temperaturas de transição vítrea da amostra, da matriz sólida e da água, respectivamente, em °C e K é a constante empírica da equação.

2.6.4 Temperatura de transição vítrea e liofilização

No caso da liofilização, o produto é primeiramente congelado e a água é então removida por sublimação. Enquanto a água evapora, o produto se torna poroso e a rede sólida deveria ser capaz de manter esta estrutura porosa. Durante essa operação, se o conteúdo de água aumentar, o que significa que o produto desidratado está acima da sua T_g , a viscosidade do material sólido não será suficiente para suportar esta estrutura e ocorre o colapso do alimento, o que induz à perda da estrutura e à redução no tamanho do poro e no volume do material. Isso resulta num alimento com aparência e textura indesejáveis, perda da crocância, pouca retenção de aroma e capacidade de reidratação, além de uma secagem irregular. A perda da estrutura (colapso) está relacionada ao decréscimo da viscosidade, sendo, portanto, um fenômeno parecido ao da transição vítrea nos polímeros e a temperatura na qual ocorre o colapso, a temperatura de

colapso (T_{col}), não difere muito da T_g , podendo estimar-se T_{col} por determinação da T_g .

To & Flink (1978) também encontraram significativas semelhanças entre as temperaturas de colapso e de transição vítrea de polímeros. Roos & Karel (1991) verificaram que a temperatura de colapso é ligeiramente superior a T_g e, assim como esta, depende do conteúdo de umidade e da massa molecular do produto, o que reforça a hipótese de o colapso ser consequência da transição vítrea em materiais amorfos, dependente da mobilidade molecular do sistema.

Assim sendo, todas as mudanças físicas citadas anteriormente – aparência, textura, crocância, aroma e capacidade de reidratação, entre outras – vêm sendo estudadas utilizando a T_g como temperatura de referência (Katz & Labuza, 1981; Levi & Karel, 1995; Bhandari & Howes, 1999; Georget et al., 1999; Champion et al., 2000).

2.7 Calorimetria diferencial de varredura

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada (Skoog et al., 2002).

O método analítico mais utilizado para determinar a T_g é a calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry* ou DSC), que detecta mudanças na capacidade calorífica. Outros métodos utilizados, e algumas vezes mais sensíveis na determinação da T_g , são a análise térmica diferencial (DTA), que também detecta mudanças na capacidade calorífica e a análise termomecânica (TMA), que detecta mudanças no módulo de elasticidade (Roos, 1995a; Roos et al., 1996; Bhandari & Howes, 1999).

No caso do DSC, o método consiste em medir a diferença de absorção de energia necessária pela substância e por um material de referência, de

composição conhecida e que não sofre mudanças no intervalo de temperatura em que serão feitas as determinações, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Pode-se utilizar também uma cápsula de referência vazia (Mothé & Azevedo, 2002; Takeiti, 2007).

O DSC pode ser definido como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais, em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução do calor) ou mudanças na capacidade calorífica (ΔC_p) (Wunderlich, 2000; Souza, 2001; Mothé & Azevedo, 2002). O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas como a temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão e cinética de reação, entre outros (Mothé & Azevedo, 2002).

A temperatura de transição vítrea produz degraus endotérmicos no fluxo de calor, conforme apresentado na Figura 9 (Roos, 1995a; Martinez et al., 1998). Tanto a temperatura de início quanto a central (midpoint) e a do final da faixa de temperatura de transição vítrea são, normalmente, referenciadas como T_g , comprovando que esta transformação não acontece numa temperatura exata, mas sim numa faixa de temperatura de aproximadamente 20°C, conforme relatos na literatura (Roos, 1995a). As mudanças nos degraus endotérmicos no fluxo de calor durante o aquecimento de materiais vítreos ocorrem devido a mudanças na capacidade calorífica, na faixa de temperatura de transição vítrea (Roos, 1995a).

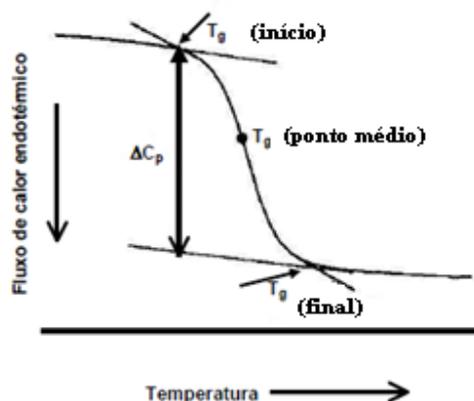


FIGURA 9 Representação esquemática de um termograma obtido por DSC, mostrando um pico endotérmico correspondente a uma temperatura de transição vítrea e a respectiva mudança na capacidade calorífica (ΔC_p) (Roos, 1995a).

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica que é aplicável a vários materiais, incluindo polímeros, produtos farmacêuticos e alimentos, sendo uma das mais utilizadas (Wunderlich, 2000; Souza, 2001).

Uma ampla variedade de sistemas alimentares tem sido estudada com esta técnica, frequentemente utilizada em estudos de transição de fase, no estudo da desnaturação de proteínas (Hastings et al., 1985; Park & Lanier, 1989; Wright et al., 1997; Sobral et al., 1998), biopolímeros (Cuq et al., 1997) e biomateriais (Tomasi et al., 1996; Mazzobre et al., 1997; Mcphillips et al., 1999).

Algumas das vantagens que contribuíram para a ampla utilização do DSC são: a fácil preparação da amostra, a aplicabilidade em sólidos e líquidos, o rápido tempo de análise e a ampla faixa de temperatura (Wunderlich, 2000).

Qualquer mudança induzida termicamente, que ocorra na amostra, é registrada na forma de um pico no termograma, quando se trata de uma transição de primeira ordem. Em alguns equipamentos, a energia extra requisitada para aquecer a amostra (processo endotérmico) é apresentada, convencionalmente, como um pico negativo, enquanto um pico positivo no termograma indica um processo com liberação de energia (processo exotérmico) (Takeuchi, 2003).

O DSC possui algumas limitações, como a dificuldade de interpretação dos resultados de fluxo de calor se múltiplos processos estão ocorrendo em uma mesma faixa de temperatura. Em um material com um único componente pode ocorrer a sobreposição de diferentes tipos de transições, tais como fusão e recristalização, se o material for semicristalino e mudanças na capacidade calorífica durante a reação de cura exotérmica. No caso de materiais multicomponentes, transições de diferentes componentes podem se sobrepor. Além disso, nem sempre é trivial identificar a natureza de uma transição: um pico de relaxação entálpica sobreposto à variação da capacidade calorífica na temperatura de transição vítrea pode ser confundido com uma fusão (Takeuchi, 2003).

2.8 Microscopia

A microscopia é definida como o campo da ciência que utiliza o microscópio como ferramenta e é subdividida em três tipos: microscopia de luz (ML) ou fotônica, eletrônico de varredura (MEV) e eletrônico de transmissão (MET). Todos os tipos utilizam um sistema de geração de imagens, sendo todas microscopias ópticas (Alves, 2006).

A microscopia em alimentos é a técnica microanalítica que pode ser utilizada no controle de qualidade para a identificação dos componentes de um produto. O exame microscópico fornece informações importantes, tais como a verificação da correta designação do produto no rótulo, se a amostra é pura ou

contém alguma mistura estranha, se esta mistura é uma impureza acidental ou uma falsificação premeditada visando a um fim econômico (Barbieri, 1990).

2.8.1 Microscopia fotônica

Dentre os tipos de microscopia existente, a mais comumente utilizada é a microscopia de luz, a qual proporciona informações como tamanho da partícula, homogeneidade do material alimentício e interações água-alimento. No entanto, tem poder de resolução limitado em relação à microscopia eletrônica (transmissão e varredura), cuja principal vantagem está na habilidade em apresentar vistas tridimensionais da superfície do material inteiro e fraturado (Borges, 1988).

A microscopia ótica foi inicialmente utilizada na ciência de alimentos para detectar contaminações ou adulterações, tanto acidentais quanto deliberadas. Entretanto, disso seguiu-se um interesse pela microestrutura e em como ela se relaciona com as propriedades e as constituintes do alimento. Com a comercialização de alimentos processados, tornou-se necessário entender como os diferentes processos (emulsificação, dispersão, extrusão, secagem, entre outros) afetavam a estrutura do alimento e, assim, conseguir evitar defeitos durante o processamento (Kaláb et al., 1995).

O microscópio de luz é assim chamado pelo fato de ter como fonte luminosa a luz branca, geralmente proveniente de uma lâmpada com filamento de tungstênio. Este microscópio é composto basicamente por dois sistemas de lentes de aumento (oculares e objetivas) que produzem imagens ampliadas do material observado. Além dessas lentes, o microscópio possui uma parte mecânica (base, braço, revólver, platina, charriot, parafusos macro e micrométrico e parafuso de regulagem do condensador) e um sistema de iluminação (fonte luminosa, diafragmas, condensador e filtros) (Melo, 2002).

O comprimento de onda da luz utilizada (geralmente luz branca) é da ordem de $0,55\mu\text{m}$ e a abertura numérica máxima de 1,4 (obtida com objetiva de imersão), assim o microscópio de luz tem um limite de resolução de cerca de $0,2\mu\text{m}$.

A microscopia de luz tem grande importância no estudo de microrganismos em alimentos e na caracterização de estruturas dos mesmos. Mõro et al. (2003) realizaram um estudo da morfologia de frutos de goiabeira. Nos cortes transversais, observados em microscópio de luz, avaliou-se o grau de espessamento da cutícula, que pode ser utilizado como caráter taxonômico.

2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

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

O uso de um feixe de elétrons em vez de luz visível permite resoluções significativamente melhores, considerando a resolução do instrumento óptico como metade do comprimento de onda da radiação de iluminação. Contudo, houve dificuldades iniciais em se manipular um feixe de elétrons em função do baixo poder de penetração e da propagação do elétron apenas em alto vácuo. Assim, lentes convencionais de vidro, quartzo e plástico não foram consideradas adequadas por não permitirem a passagem dos elétrons. O impasse foi resolvido por um físico alemão, Bush, que, no fim da década de 1920, verificou que, se o feixe de elétrons se propagasse ao longo de um eixo de um solenóide (um cilindro oco, no qual se enrolam fios e, ao se passar uma corrente elétrica nos fios, cria-se um campo magnético simétrico em todo o eixo), seu campo magnético desvia este feixe, convergindo-o em um ponto (Alves, 2006).

O funcionamento do microscópio eletrônico só é possível a vácuo, o que preserva o fluxo de elétrons da coluna, removendo a interferência de moléculas de ar. Além disso, é fundamental a presença de um sistema de refrigeração que impeça o superaquecimento do aparelho (Melo, 2002).

Um exemplo de aplicação da microscopia de varredura é a avaliação de estruturas em alimentos. No trabalho desenvolvido por Borba et al. (2005), o aspecto geral das farinhas de batata-doce, antes e após extrusão, foi avaliado pelas micrografias em microscópio eletrônico de varredura e não foram observadas diferenças entre os tratamentos de extrusão quanto ao aspecto geral.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparo das amostras

Foram selecionadas goiabas da variedade Pedro Sato, inteiras, sadias, com maturidade uniforme, casca de cor verde-clara a amarelada. Após a seleção, as goiabas foram higienizadas e processadas inteiras e com casca, com a utilização de despoldador de frutas (Tomasi - modelo DPT-50, Brasil), obtendo-se, dessa forma, polpa necessária para a execução do presente trabalho.

As polpas passaram por um pré-tratamento, quando foram adicionadas de sacarose (Isofar - Brasil) (0% a 20%) e pectina cítrica (Proquímios - Brasil) (0% a 1%) e homogeneizadas com o auxílio do misturador Turratec TE-102.

3.2 Delineamento experimental

Para estudo dos efeitos da adição de sacarose e pectina nas polpas sobre as variáveis resposta, utilizou-se o delineamento rotacional composto associado ao método de superfície de resposta (MSR), conforme descrevem Rodrigues & Iemma (2005).

Foram utilizados onze tratamentos, sendo quatro pontos fatoriais, três repetições no ponto central e quatro pontos axiais (2k) (Tabela 2). Estudaram-se os efeitos de duas variáveis independentes: adição de sacarose em porcentagem (X1) e adição de pectina em porcentagem (X2).

Os valores reais das variáveis independentes foram codificados em cinco níveis: $-\alpha$; -1; 0; +1; $+\alpha$ (Tabela 2). Os valores de α foram calculados pela equação (5) ("k" é o número de variáveis independentes). Como foram estudados dois fatores, o valor de $+\alpha$ foi +1,41 e o de $-\alpha$, -1,41.

$$\alpha = \left(2^k\right)^{\frac{1}{4}} \quad (5)$$

TABELA 2 Estrutura dos tratamentos segundo o delineamento rotacional composto para duas variáveis e três níveis.

Ensaio	Codificado		Real (%)	
	Adição de sacarose	Adição de pectina	Adição de sacarose	Adição de pectina
1	-1	-1	2,91	0,15
2	+1	-1	17,09	0,15
3	-1	+1	2,91	0,85
4	+1	+1	17,09	0,85
5	0	0	10,00	0,50
6	0	0	10,00	0,50
7	0	0	10,00	0,50
8	- 1,41	0	0,00	0,50
9	+ 1,41	0	20,00	0,50
10	0	- 1,41	10,00	0,00
11	0	+ 1,41	10,00	1,00

Os dados foram analisados pela metodologia de superfícies de resposta, utilizando-se o software Statistica versão 5.0 (Statsoft®).

3.3 Liofilização

3.3.1 Etapa de congelamento

A polpa de goiaba foi colocada em potes de vidro com capacidade de 100mL, utilizando-se apenas 50% do volume útil do frasco. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao congelamento em ar estático em congelador (Deep Freezer - Revco, Asheville, EUA) à temperatura de -85°C, até o momento das análises.

3.3.2 Processo de liofilização das amostras

A polpa congelada foi conduzida a um liofilizador piloto (Liobras - Modelo L108 - Brasil), que consiste de uma câmara de vácuo, condensador,

unidade de refrigeração e bomba de vácuo à temperatura de -50°C e pressão de, aproximadamente, 400 mHg. O tempo médio para a liofilização das amostras foi de 7 dias.

Após a retirada do liofilizador, as amostras foram trituradas em multiprocessador doméstico (Arno, Magiclean Dueto LN507311) para a obtenção dos pós. Em seguida, foram armazenadas em dessecadores contendo pentóxido de fósforo da marca (Vetec - Brasil) por, aproximadamente, vinte dias ou até peso constante e transferidas para dessecadores com sílica gel até o momento da realização das análises.

3.4 Métodos

3.4.1 Caracterização físico-química

As análises foram realizadas com as polpas de goiaba *in natura* e liofilizadas nos onze tratamentos com adição de sacarose e pectina. Para a realização das análises de sólidos solúveis totais, pH e acidez titulável, realizou-se uma diluição de 10g de polpa *in natura* para 50 ml de água destilada, enquanto que, para a polpa liofilizada, foi de 1g pra 100ml de água destilada. Estas diluições foram determinadas após realizações de testes.

3.4.1.1 Determinação da atividade de água

As atividades de água (aw) das amostras foram obtidas por leitura direta no termo-higrômetro AQUA-LAB digital, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., EUA), com temperatura controlada de 25,0±0,1°C.

3.4.1.2 Determinação de sólidos solúveis

A determinação de sólidos solúveis foi feita por refratometria, segundo o método 932.12 da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (1990),

utilizando-se o refratômetro digital (Modelo Reichert AR200 - EUA). Os resultados foram expressos em °Brix.

3.4.1.3 Determinação de pH

O pH foi determinado por potenciometria com eletrodo indicador de vidro, utilizando-se o pHmetro (Tecnal - Modelo Tec-3MP – Brasil), de acordo com Fernandes (2008).

3.4.1.4 Determinação de acidez

A acidez titulável foi analisada pelo método de volumetria 942.15 da AOAC (1990). O extrato (1mL de polpa/50mL de água destilada) foi titulado com hidróxido de sódio (NaOH 0,1N), tendo como indicador a fenolftaleína. Os resultados foram expressos em porcentagem de gramas de ácido cítrico por 100g de amostra.

A fenolftaleína tem seu ponto de viragem em pH 8,3, passando de incolor para a cor rósea. Durante a titulação com a solução de hidróxido de sódio, os ácidos orgânicos vão sendo neutralizados, até que todo o seu conteúdo seja neutralizado. A gota posterior da solução de hidróxido de sódio eleva o pH, atingindo o ponto de viragem e a mudança de cor do indicador. A acidez titulável é calculada pela equação (6).

$$\%AT = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times F_c \times (PM / n \circ H)}{te} \times 100 \quad (6)$$

em que:

%AT = a porcentagem de acidez titulável (g ácido cítrico/100g amostra);

N_{NaOH} = normalidade do NaOH;

V_{NaOH} = volume de NaOH gasto na titulação;

Fc = fator de correção;

PM = peso molecular do ácido predominante;

n° H = número de hidrogênios ionizáveis do ácido predominante;

te = tomada de ensaio (mg ou µL).

3.4.1.5 Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi feita por método gravimétrico (secagem em estufa, a 65°C, até peso constante), segundo adaptação da AOAC (1990) modificada. O cálculo do teor de umidade (base úmida) foi realizado pela equação (7).

$$X_w = \frac{M_t - M_s}{M_t} \times 100 \quad (7)$$

em que:

X_w = teor de umidade em grama/100g de amostra;

M_t = massa total em gramas;

M_s = massa seca em gramas.

3.4.1.6 Determinação de cor

A coloração da polpa foi mensurada com colorímetro eletrônico Minolta Chroma Meter CR 2000 (Minolta Câmera Co. Ltd, Osaka, Japan), a 25°C. Neste sistema de representação de cor, os valores L*, a* e b* descrevem a uniformidade da cor no espaço tridimensional, em que o valor L* corresponde a quão claro e quão escuro é o produto analisado (0 = preto; 100 = branco). Os valores de (a*) correspondem à escala do verde ao vermelho (a* negativo, verde; a* positivo, vermelho) e os valores de (b*), à escala do azul ao amarelo (b* negativo, azul; b* positivo, amarelo).

A tonalidade (a^*/b^*) e a saturação ($a^{*2}+b^{*2}$) foram calculadas. O cálculo do índice colorimétrico diferença de cor (ΔE^*) foi obtido pela equação (8) (Minolta, 1994).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad (8)$$

em que: ΔE^* é o valor para diferença de cor;

ΔL^* é a diferença entre a leitura L^* da amostra *in natura* e a leitura L^* da amostra liofilizada;

Δa^* é a diferença entre a leitura a^* da amostra *in natura* e a leitura a^* da amostra liofilizada;

Δb^* é a diferença entre a leitura b^* da amostra *in natura* e a leitura b^* da amostra liofilizada.

3.5 Determinação do comportamento higroscópico

3.5.1 Ambientes de umidades relativas controladas

Ambientes de umidades relativas controladas, necessários para a determinação do comportamento higroscópico dos pós liofilizados foram criados no interior de dessecadores, utilizando-se soluções salinas saturadas à temperatura ambiente, 25°C. Os valores das umidades relativas obtidas com a solução salina correspondente estão mostrados na Tabela 3.

TABELA 3 Umidades relativas (%) obtidas por soluções saturadas de sais para temperatura de 25°C.

Sais		Umidade relativa (%)
Cloreto de lítio	LiCl	11,30
Acetato de potássio	C ₂ H ₃ KO ₂	22,60
Cloreto de magnésio	MgCl ₂ ·6H ₂ O	33,20
Nitrato de magnésio	MgNO ₃ ·6H ₂ O	52,90
Cloreto de sódio	NaCl	75,30
Cloreto de potássio	KCl	84,30
Cloreto de bário	BaCl ₂	90,30

Fonte: Sá et al. (1994)

3.5.2 Determinação das características de sorção

Após a liofilização, 5 gramas das amostras foram pesadas em triplicata e distribuídas uniformemente em potes pequenos de plástico e levadas aos dessecadores contendo as soluções salinas saturadas.

A obtenção de dados para as análises da cinética de adsorção de água e das isotermas de sorção dos pós liofilizados foi feita por meio de pesagens periódicas, à temperatura de 25±1°C, para cada ambiente de umidade relativa controlada.

A realização das pesagens foi feita em intervalos de tempo de 7 horas nos dois primeiros dias, de 12 horas no terceiro e no quarto dia, de 24 horas do quinto ao décimo primeiro dia e de 48 horas nos demais, até atingir peso constante. Para a determinação das isotermas, foram necessários, em média, 15 dias para alcançarem o teor de umidade de equilíbrio.

3.5.2.1 Determinação do comportamento de adsorção de água

O comportamento de adsorção de água dos pós liofilizados obtidos da polpa de goiaba para diferentes tratamentos foi obtido com as medições do teor de umidade das amostras em função do tempo, em intervalos de 7 horas nos dois

primeiros dias, de 12 horas no terceiro e no quarto dia, de 24 horas do quinto ao décimo primeiro dia e de 48 horas nos demais, até atingir peso constante.

3.5.2.2 Determinação das isotermas de sorção de água

As isotermas do material liofilizado foram obtidas por meio de gráficos que relacionam os valores das umidades de equilíbrio das amostras em função da atividade de água dos ambientes de umidade em que foram expostas. Os dados experimentais foram submetidos aos modelos matemáticos de BET, GAB e Peleg. Os ajustes matemáticos para as isotermas de adsorção foram feitos utilizando-se o programa computacional Statistica versão 8.0, modelo de Quasi-Newton, com critério de convergência de 0,0001.

Os critérios utilizados para a escolha do melhor ajuste, dos modelos aos dados experimentais, foram determinados conforme as estimativas dos parâmetros, bem como os valores do erro padrão residual (P) e do coeficiente de determinação (R^2). Na Tabela 4, encontram-se os modelos matemáticos utilizados para os ajustes.

TABELA 4 Modelos matemáticos utilizados para ajustes dos dados experimentais

Modelo	Equações
BET	$X = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]}$
GAB	$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w) (1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)}$
Peleg	$X = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$

Em que: X é o conteúdo de umidade do produto ($\text{gH}_2\text{O/g}$ sólido seco); a_w é a atividade de água; X_m é o conteúdo de umidade da monocamada ($\text{gH}_2\text{O/g}$ sólido seco); C_{BET} é a constante de BET relacionada ao excesso de entalpia de sorção; C_{GAB} e K_{GAB} são as constantes de sorção de GAB relacionadas com as interações energéticas entre moléculas da monocamada e as subsequentes, em um dado sítio de sorção e K_1 , K_2 , n_1 e n_2 são os parâmetros do modelo de Peleg.

3.6 Calorimetria diferencial de varredura

Propriedades térmicas foram medidas como uma função da concentração e da atividade de água nos sistemas.

A temperatura de transição vítrea e os demais parâmetros foram determinados por calorimetria diferencial de varredura utilizando-se um DSC-60A (Shimadzu) acoplado a um computador, para tratamento simultâneo dos dados. Um sistema para controle de temperatura utilizando nitrogênio líquido foi empregado para o controle de temperatura.

O instrumento foi calibrado para temperatura e fluxo de calor com índio ($T_g=156,6 \pm 6^\circ\text{C}$ e $\Delta H= -30,25\text{J/g}$) e zinco ($T_g=28,5 \pm 1,5^\circ\text{C}$ e $\Delta H= 104,71\text{J/g}$).

Uma amostra de cerca de 5mg de cada formulação foi transferida para uma panela, que foi pesada e selada imediatamente. Uma panela similar vazia foi utilizada como referência.

As amostras foram resfriadas a -100°C e a varredura foi feita por aquecimento, a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de -100 a 100°C . A transição vítrea apareceu como um declínio endotérmico.

3.7 Análises microestruturais

3.7.1 Microscopia fotônica

O estudo da microestrutura de cristais de açúcares na polpa liofilizada antes e após as isotermas de adsorção foi realizado por microscopia fotônica em um microscópio (Meiji, ML 5000), com filtro de luz polarizada e acoplado a um sistema de vídeo captura. Fotomicrografias foram obtidas com ampliação de 4 vezes.

3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-químicas

4.1.1 Polpa de goiaba *in natura*

Na Tabela 5 estão apresentadas as médias das respostas de atividade de água, sólidos solúveis, pH, acidez titulável, teor de umidade e parâmetros de cor da polpa de goiaba *in natura* com adição de sacarose e pectina em diferentes concentrações, de acordo com as formulações propostas no planejamento experimental.

TABELA 5 Médias das respostas obtidas da polpa de goiaba *in natura*, atividade de água (a_w), sólidos solúveis (SS), pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra), teor de umidade (X_w) e parâmetros de cor (L^* , a^* e b^* , tonalidade e saturação).

F.	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11
aw	0,986	0,976	0,984	0,986	0,981	0,995	0,996	0,997	0,977	0,983	0,981
SS	9,50	26,83	12,17	22,67	20,00	14,50	19,33	7,17	28,50	17,50	17,33
pH	3,99	3,99	3,98	3,96	3,93	4,00	3,96	3,95	3,95	4,00	3,95
AT	0,49	0,45	0,62	0,42	0,49	0,40	0,46	0,46	0,42	0,41	0,44
Xw	84,57	73,39	84,34	72,43	79,00	78,58	78,99	88,11	71,09	79,30	77,88
L*	36,69	34,72	36,58	34,78	36,11	36,63	36,17	37,98	34,16	35,26	35,95
a*	14,82	15,21	14,28	16,01	16,39	16,38	15,22	15,67	13,28	13,10	14,94
b*	6,31	6,36	6,02	6,32	6,89	7,36	6,87	7,05	5,75	5,67	6,26
Ton.	2,35	2,39	2,37	2,53	2,38	2,23	2,22	2,22	2,31	2,32	2,39
Sat.	260,10	273,52	246,59	296,49	316,02	322,79	279,06	299,63	209,47	205,50	263,64

Os resultados resumidos da análise de regressão para os parâmetros físico-químicos de atividade de água, sólidos solúveis totais, pH, acidez titulável e teor de umidade são mostrados na Tabela 6.

TABELA 6 Resumo da análise de regressão da atividade de água (aw), sólidos solúveis (SS), pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra), teor de umidade (X_w), da polpa de goiaba *in natura*.

Resposta	Fonte de variação	Efeito	Erro padrão	Valor p
aw	Intercepto	0,990672	0,003753	1,48E-11
	Sacarose	-0,009077	0,004603	0,105668
	Sacarose ²	-0,00443	0,005493	0,456548
	Pectina	0,001299	0,004603	0,789124
	Pectina ²	-0,00946	0,005493	0,14563
	Sacarose*pectina	0,006	0,0065	0,398339
SS	Intercepto	17,94266	1,125265	1,77E-05
	Sacarose	14,51952	1,380234	0,000134*
	Sacarose ²	-0,0231	1,646978	0,989352
	Pectina	-0,43372	1,380234	0,766032
	Pectina ²	-0,44561	1,646978	0,797539
	Sacarose*pectina	-3,415	1,949039	0,140134
pH	Intercepto	3,963264	0,014708	1,34E-11
	Sacarose	-0,00501	0,01804	0,792154
	Sacarose ²	-0,00454	0,021527	0,841334
	Pectina	-0,02771	0,01804	0,18517
	Pectina ²	0,020611	0,021527	0,382312
	Sacarose*pectina	-0,01	0,025475	0,710833
AT	Intercepto	0,449752	0,033255	3,96E-05
	Sacarose	-0,074321	0,04079	0,128071
	Sacarose ²	0,021678	0,048673	0,674661
	Pectina	0,035681	0,04079	0,42173
	Pectina ²	0,006589	0,048673	0,897604
	Sacarose*pectina	-0,08	0,0576	0,223551
Xw	Intercepto	78,85831	0,212604	2,70E-12
	Sacarose	-11,8072	0,260777	9,92E-08*
	Sacarose ²	0,537938	0,311175	0,144428
	Pectina	-0,80043	0,260777	0,027803**
	Pectina ²	-0,47811	0,311175	0,185027
	Sacarose*pectina	-0,365	0,368246	0,367107

* significativo, pelo teste t, a 1% de probabilidade

** significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Os resultados resumidos da análise de regressão para os parâmetros de cor, L*, a*, b*, tonalidade e saturação da polpa de goiaba encontram-se na Tabela 7.

TABELA 7 Resumo da análise de regressão dos parâmetros de cor (L*, a*, b*, tonalidade e saturação) da polpa de goiaba *in natura*

Resposta	Fonte de variação	Efeito	Erro padrão	Valor p
L*	Intercepto	36,30389742	0,211754829	1,28E-10
	Sacarose	-2,295880244	0,259735363	0,000307914*
	Sacarose^2	-0,306825927	0,309931886	0,367642548
	Pectina	0,231413455	0,259735363	0,413764622
	Pectina^2	-0,774609238	0,309931886	0,054537537
	Sacarose*pectina	0,085	0,366774476	0,82591817
a*	Intercepto	15,99332303	0,672774561	2,45E-06
	Sacarose	-0,313407387	0,825215397	0,719699045
	Sacarose^2	-1,103420973	0,984696737	0,313388459
	Pectina	0,715729295	0,825215397	0,425423039
	Pectina^2	-1,561144428	0,984696737	0,173730429
	Sacarose*pectina	0,67	1,165293555	0,590219367
b*	Intercepto	7,039701986	0,249611254	1,05E-06
	Sacarose	-0,371856272	0,306169499	0,278765279
	Sacarose^2	-0,605741376	0,365339894	0,158211322
	Pectina	0,125849402	0,306169499	0,698063544
	Pectina^2	-1,043345118	0,365339894	0,035580211**
	Sacarose*pectina	0,125	0,432344506	0,784092808
Tonalidade	Intercepto	2,276271	0,049651	9,32E-08
	Sacarose	0,081969	0,060901	0,236127
	Sacarose^2	0,038859	0,072671	0,615757
	Pectina	0,064868	0,060901	0,335524
	Pectina^2	0,129397	0,072671	0,135092
	Sacarose*pectina	0,06	0,085999	0,516479
Saturação*	Intercepto	305,8576	22,46374	3,83E-05
	Sacarose	-15,999	27,55369	0,586664
	Sacarose^2	-39,0492	32,87873	0,288301
	Pectina	22,92756	27,55369	0,443264
	Pectina^2	-59,1488	32,87873	0,131928
	Sacarose*pectina	18,24	38,9088	0,658949

* significativo, pelo teste t, a 1% de probabilidade

** significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Observa-se, pelos dados das Tabelas 6 e 7, que apenas as respostas sólidos solúveis, teor de umidade e parâmetros de cor L* e b* apresentaram diferença significativa em relação aos tratamentos. A concentração de sacarose é o principal fator que influencia as respostas do teor de sólidos solúveis totais, teor de umidade e o parâmetro de cor L* em função da concentração de aditivos.

Na Tabela 8 é mostrada a análise de regressão das respostas sólidos solúveis e teor de umidade, parâmetros de cor L* e b*, em relação ao erro residual significativo

TABELA 8 Resumo da análise de regressão do teor de sólidos solúveis (SS), teor de umidade (Xw) e parâmetro de cor (L* e b*) em relação à adição de sacarose e pectina em polpas de goiaba *in natura*, apenas com erros residuais significativos

Resposta	Fonte de variação	Efeito	Erro padrão	Valor p
SS	Intercepto	17,77272727	0,562521567	1,56455E-10
	Sacarose	7,259760287	0,660598378	1,62273E-06
Xw	Intercepto	78,88	0,144335898	1,40746E-19
	Sacarose	-5,903588175	0,169501164	5,05119E-10
	Pectina	-0,400215642	0,169501164	0,045876654
L*	Intercepto	35,91181818	0,128589641	4,92474E-19
	Sacarose	-1,147940122	0,151009514	3,32055E-05
b*	Intercepto	6,756098575	0,186543171	4,61819E-11
	Pectina	-0,43342498	0,179312051	0,038791213

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Os modelos de regressão, a 5% de significância, foram estabelecidos a partir dos resultados experimentais das variáveis significativas. Nos modelos completos, eliminaram-se os coeficientes não significativos, obtendo-se os modelos ajustados com o emprego de variáveis codificadas (Tabela 9).

O efeito b^* foi significativo a 5% de probabilidade, porém, não teve um bom ajuste, apresentando valor de R^2 muito baixo.

TABELA 9 Equações de regressão com variáveis codificadas e coeficiente de determinação do modelo em relação aos parâmetros significativos para as respostas das análises de sólidos solúveis, teor de umidade e parâmetros de cor (L^* e b^*)

Resposta	Modelo	R^2
SS	$SS = 17,77 + 7,26 * X_1$	0,9305
Xw	$Xw = 78,88 - 5,90 * X_1 - 0,40 * X_2$	0,9935
L^*	$L^* = 35,91 - 1,15 X_1$	0,86525
b^*	$b^* = 6,76 - 0,43 X_1^2$	0,38791

X_1 =concentração de sacarose (%); X_2 = concentração de pectina (%)

Os teores de sólidos solúveis totais variaram de 7,17° a 28,50°Brix (Tabela 5). O valor máximo foi encontrado na polpa de goiaba adicionada com a maior concentração de sacarose, enquanto o menor valor foi identificado na formulação que apresentava 0% do aditivo em questão. Os dados da Tabela 6 mostram que a adição da sacarose teve efeito significativo em relação ao teor de sólidos solúveis das polpas.

A superfície de resposta para o teor de sólidos solúveis dos sistemas constituídos de polpa de goiaba, em função das concentrações de sacarose e pectina, é mostrada na Figura 10.

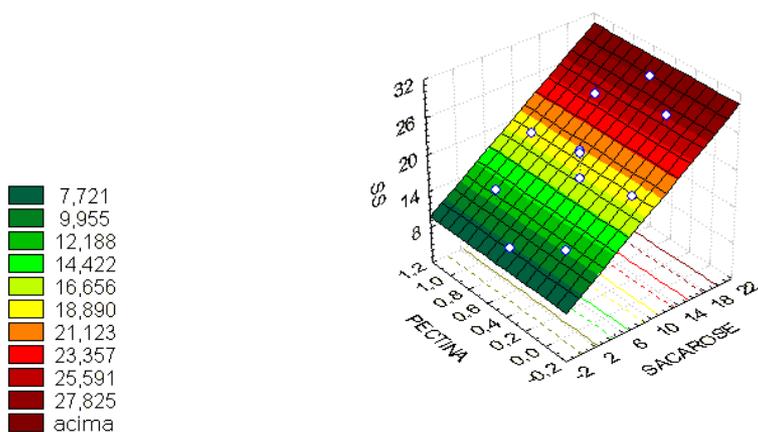


FIGURA 10 Superfície de resposta de sólidos solúveis - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de goiaba *in natura*.

No gráfico da Figura 10 observa-se que o aumento da concentração de sacarose elevou linearmente o teor de sólidos solúveis das polpas de goiaba. O teor de sólidos solúveis totais (SS) é utilizado como uma medida indireta do teor de açúcares, uma vez que aumenta de valor à medida que esses compostos vão se acumulando na fruta. A sua medição não representa o teor exato dos açúcares, pois outras substâncias também se encontram dissolvidas na seiva vacuolar (vitaminas, fenólicos, pectinas, ácidos orgânicos, etc.); no entanto, entre essas, os açúcares são as mais representativas, chegando a constituir até 85%-90% dos sólidos solúveis.

O teor de umidade apresenta comportamento diferente, tendo a adição de sacarose e pectina sido o fator que influenciou o comportamento dessa resposta, como mostrado na Figura 11, na qual o aumento da concentração da sacarose e pectina causou a diminuição da umidade da polpa de goiaba *in natura*.

Comportamento semelhante foi observado no trabalho realizado por Fernandes (2008) com polpa de abacaxi e de morango adicionadas de sacarose e pectina.

De acordo com Silva (2000), a adição de açúcar ao substrato ácido da fruta influencia o equilíbrio entre a pectina e a água, desestabilizando-a, formando uma malha semelhante a uma rede, capaz de reter líquido e aglutinar o açúcar sob a forma de um gel. A continuidade da malha formada pela pectina e a densidade das fibras dependem diretamente da concentração da pectina. Quanto maior a sua concentração, mais densas serão as fibras e, portanto, o gel será mais forte. A rigidez da malha é também influenciada pela concentração de açúcar e pela acidez do meio. Quanto maior a concentração de açúcar, menor quantidade de água livre será encontrada na estrutura, logo, a estrutura será mais rígida.

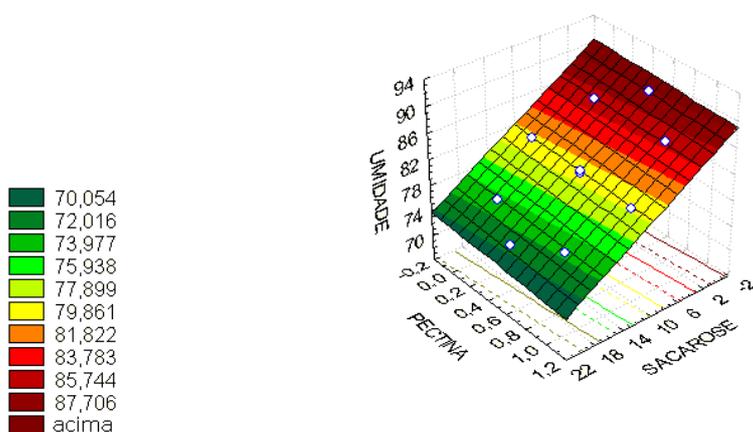


FIGURA 11 Superfície de resposta do teor de umidade - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de goiaba *in natura*.

A sacarose atua também como agente umectante, diminuindo o teor de umidade da polpa de goiaba. Os agentes umectantes são substâncias que protegem os alimentos da perda de umidade em ambiente de baixa umidade relativa ou que facilitam a dissolução de uma substância seca em meio aquoso.

Na Figura 12 está representada a superfície de resposta para o parâmetro de cor L^* dos sistemas constituídos de polpa de goiaba, em função das concentrações de sacarose e pectina. O parâmetro L^* mede a luminosidade, isto é, o quanto a cor é clara ou escura.

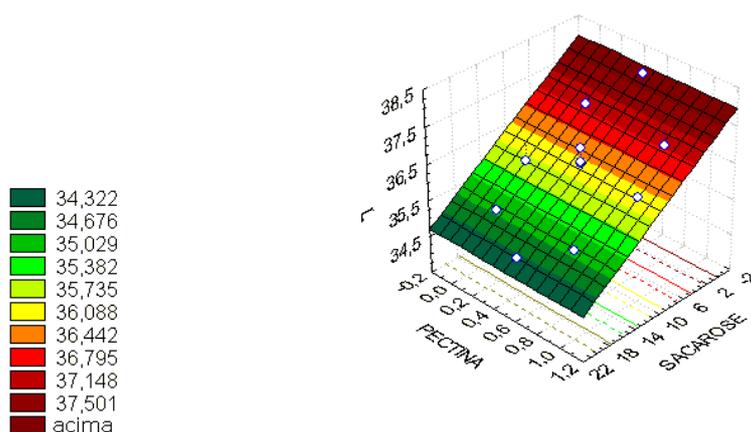


FIGURA 12 Superfície de resposta do parâmetro de cor (L^*) - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de goiaba *in natura*

Observa-se, pelo gráfico da Figura 12, que o aumento da concentração de sacarose provocou a diminuição da luminosidade da polpa de goiaba. Provavelmente, esse comportamento ocorre devido ao fato de estes tratamentos

apresentarem nível de adição de açúcar muito superior, favorecendo a ocorrência de escurecimento não enzimático.

A cor das polpas de frutas está relacionada com a sua qualidade e também com o tipo e quantidade de pigmentos presentes. No caso da polpa de goiaba, a cor varia do amarelo ao vermelho, como resultado da presença de carotenóides. Os principais carotenóides presentes são o β -caroteno e licopeno (Padula et al., 1983; Wilberg & Rodriguezamaya, 1995).

Bezerra et al. (2006) observaram que, na polpa de goiaba, os valores obtidos para cor indicaram maior tendência ao escurecimento (redução de L*) com o tempo de armazenamento devido à presença de maiores quantidades de sacarose. Comportamento semelhante foi observado, também para polpa de goiaba, por Torrezan et al. (2000).

De acordo com Alexandre et al. (2004), durante a conservação do açaí pela tecnologia de obstáculos, a adição de sacarose afetou significativamente o parâmetro L*, que diminuiu com o aumento da concentração de sacarose em relação ao fruto *in natura*.

4.1.2 Polpa de goiaba liofilizada

Na Tabela 10 estão apresentadas as médias das respostas de atividade de água, sólidos solúveis, pH, acidez titulável, teor de umidade e parâmetros de cor da polpa de goiaba liofilizada com adição de sacarose e pectina em diferentes concentrações.

TABELA 10 Médias das respostas obtidas da polpa de goiaba liofilizada (atividade de água (aw), sólidos solúveis (SS), pH, acidez titulável (AT em g ácido cítrico/100g amostra), teor de umidade (X_w) e parâmetros de cor.

F.	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11
aw	0,201	0,213	0,174	0,21	0,184	0,198	0,212	0,199	0,219	0,218	0,202
SS	50,00	63,33	50,00	60,00	56,67	63,33	70,00	46,67	53,33	43,33	56,67
pH	4,21	4,40	4,35	4,44	4,47	4,33	3,96	4,31	4,18	4,26	4,08
AT	2,63	1,57	2,49	1,71	1,49	2,06	2,35	3,20	1,21	1,49	2,49
Xw	1,40	0,81	1,20	0,74	0,67	0,94	0,67	0,99	1,16	0,71	0,75
L*	69,79	70,79	71,80	74,25	73,70	65,11	65,03	60,70	64,99	62,35	64,40
A*	9,96	11,32	9,87	9,55	9,51	15,25	15,13	16,95	14,27	15,91	14,90
B*	16,49	14,12	16,40	13,64	14,78	16,25	16,14	16,89	16,18	17,03	16,38
Ton.	0,60	0,80	0,60	0,70	0,64	0,94	0,94	1,00	0,88	0,93	0,91
Sat.	371,22	327,65	366,83	277,38	308,82	496,66	489,61	572,67	465,51	543,01	490,32
ΔE	35,00	37,12	37,12	40,66	39,02	29,86	30,32	24,88	32,57	29,51	30,22

Observa-se, por meio da Tabela 10, que, com o processo de liofilização, houve redução do teor de umidade e atividade de água em relação à polpa de goiaba *in natura*, provocando, dessa forma, uma concentração dos sólidos solúveis. Os resumos das análises de regressão encontram-se na Tabela 11.

Pelos dados da Tabela 11 observa-se que, dentre os efeitos estudados, apenas a acidez titulável foi significativa, sendo influenciada principalmente pela concentração de sacarose. Os resultados da análise de regressão para os parâmetros de cor da polpa de goiaba encontram-se na Tabela 12 e nenhum resultado significativo em decorrência do uso de aditivos foi encontrado.

TABELA 11 Resumo da análise de regressão da atividade de água, sólidos solúveis, pH, acidez titulável, teor de umidade, tonalidade, saturação da polpa de goiaba liofilizada.

Resposta	Fonte de variação	Efeito	Erro padrão	Valor p
aw	Intercepto	0,1980399	0,0065737	7,56E-07
	Sacarose	0,0191068	0,0080633	0,0639831
	Sacarose^2	0,0059613	0,0096216	0,5626738
	Pectina	-0,0131792	0,0080633	0,1630867
	Pectina^2	0,0069673	0,0096216	0,5014353
	Sacarose*pectina	0,012	0,0113862	0,340167
SS	Intercepto	63,309882	4,0336977	1,91E-05
	Sacarose	8,2045586	4,9476743	0,1581615
	Sacarose^2	-10,415825	5,9038631	0,1379678
	Pectina	3,8813972	4,9476743	0,468273
	Pectina^2	-10,415825	5,9038631	0,1379678
	Sacarose*pectina	-1,665	6,9866522	0,8210981
pH	Intercepto	4,252767	0,1237957	3,93E-07
	Sacarose	0,0242471	0,151846	0,8793815
	Sacarose^2	0,063998	0,1811918	0,7383378
	Pectina	-0,0185051	0,151846	0,9077506
	Pectina^2	-0,0114509	0,1811918	0,9520576
	Sacarose*pectina	-0,05	0,2144231	0,8248641
AT	Intercepto	1,9666599	0,2241951	3,19E-04
	Sacarose	-1,1649407	0,2749944	0,0081991
	Sacarose^2	0,2406303	0,3281399	0,4962856
	Pectina	0,3535518	0,2749944	0,254881
	Pectina^2	0,0243434	0,3281399	0,9437389
	Sacarose*pectina	0,14	0,3883219	0,7331843
Xw	Intercepto	0,7607811	0,1427819	3,12E-03
	Sacarose	-0,2052115	0,1751341	0,2940922
	Sacarose^2	0,3869362	0,2089806	0,1233042
	Pectina	-0,0541526	0,1751341	0,7696345
	Pectina^2	0,0363502	0,2089806	0,8687354
	Sacarose*pectina	0,06565	0,2473084	0,8012539

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

TABELA 12 Resumo da análise de regressão dos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , tonalidade e saturação) da polpa de goiaba *in natura*

Resposta	Fonte de variação	Efeito	Erro padrão	Valor p
L^*	Intercepto	67,912648	3,6291683	8,02E-06
	Sacarose	2,3818109	4,4514845	0,6155389
	Sacarose ²	-0,7842675	5,3117796	0,8883907
	Pectina	2,0963617	4,4514845	0,6575168
	Pectina ²	-0,2510951	5,3117796	0,964127
	Sacarose*pectina	0,725	6,2859785	0,9126675
a^*	Intercepto	13,317871	2,3276422	2,28E-03
	Sacarose	-0,6867431	2,8550518	0,819466
	Sacarose ²	-0,3829044	3,4068198	0,9148843
	Pectina	-0,8234748	2,8550518	0,7845942
	Pectina ²	-0,5891314	3,4068198	0,8694911
	Sacarose*pectina	-0,84	4,0316425	0,8431757
b^*	Intercepto	15,729136	0,717816	3,67E-06
	Sacarose	-1,5373486	0,8804626	0,141236
	Sacarose ²	0,0749067	1,050621	0,9459249
	Pectina	-0,3727339	0,8804626	0,6896405
	Pectina ²	0,2459243	1,050621	0,8242091
	Sacarose*pectina	-0,195	1,2433086	0,8815077
Tonalidade	Intercepto	0,8410136	0,1205562	9,31E-04
	Sacarose	0,0327976	0,1478725	0,8332467
	Sacarose ²	-0,0289499	0,1764503	0,8761035
	Pectina	-0,0321456	0,1478725	0,8364989
	Pectina ²	-0,0490696	0,1764503	0,7920742
	Sacarose*pectina	-0,05	0,2088119	0,8202628
Saturação*	Intercepto	432,42104	77,057909	2,49E-03
	Sacarose	-71,240842	94,5181	0,4849723
	Sacarose ²	-4,6666881	112,78469	0,9685968
	Pectina	-32,33442	94,5181	0,7461879
	Pectina ²	-7,1062032	112,78469	0,9522023
	Sacarose*pectina	-22,94	133,4698	0,8702764

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

Os dados da Tabela 13 mostram a análise de regressão para a acidez titulável e, na Tabela 14, encontra-se a equação de regressão. No modelo completo, eliminaram-se os coeficientes não significativos, obtendo-se o modelo ajustado com o emprego de variável codificada.

TABELA 13 Resumo da análise de regressão do teor da acidez titulável em relação à adição de sacarose e pectina em polpas de goiaba liofilizada apenas com erros residuais significativos

Resposta	Fonte de variação	Efeito	Erro padrão	Valor p
AT	Intercepto	2,062727	0,10575	1,13E-08*
	Sacarose	-1,16494	0,248375	0,001136

* significativo, pelo teste t, a 5% de probabilidade

TABELA 14 Equações de regressão com variáveis codificadas e coeficiente de determinação do modelo em relação aos parâmetros significativos para as respostas das análises de sólidos solúveis e teor de umidade

Resposta	Modelo	R ²
AT	$AT = 2,06 - 0,58 * X_1$	0,7096

X₁=concentração de sacarose(%); X₂=concentração de pectina(%)

O gráfico da Figura 13 mostra a superfície de resposta para o parâmetro acidez titulável, para os sistemas constituídos de polpas de goiaba, em função das concentrações dos aditivos sacarose e pectina. Observa-se que a acidez titulável segue uma tendência de aumento com o incremento da concentração de sacarose.

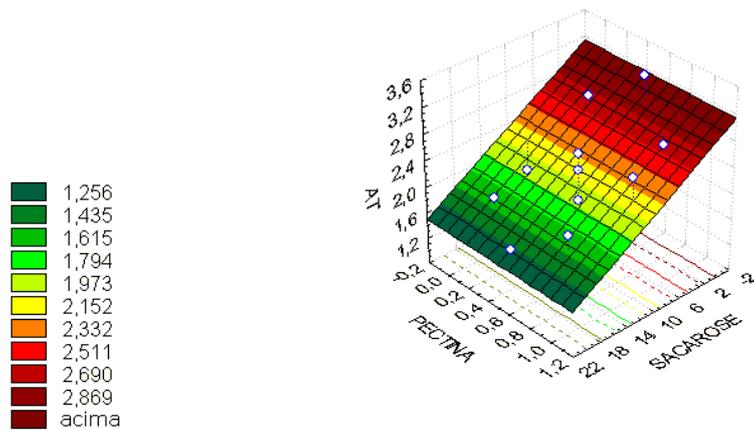


FIGURA 13 Superfície de resposta da acidez titulável - relação entre as porcentagens de adição de sacarose e de pectina para polpa de goiaba liofilizada.

4.2 Comportamento higroscópico

4.2.1 Comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada

Pelas Figuras 14 a 20 pode-se observar o comportamento de adsorção de água em função do tempo dos sistemas constituídos de polpa de goiaba, 0,5% de pectina e diferentes concentrações de sacarose, em ambientes de atividade de água de 0,1115 a 0,9026, a 25°C.

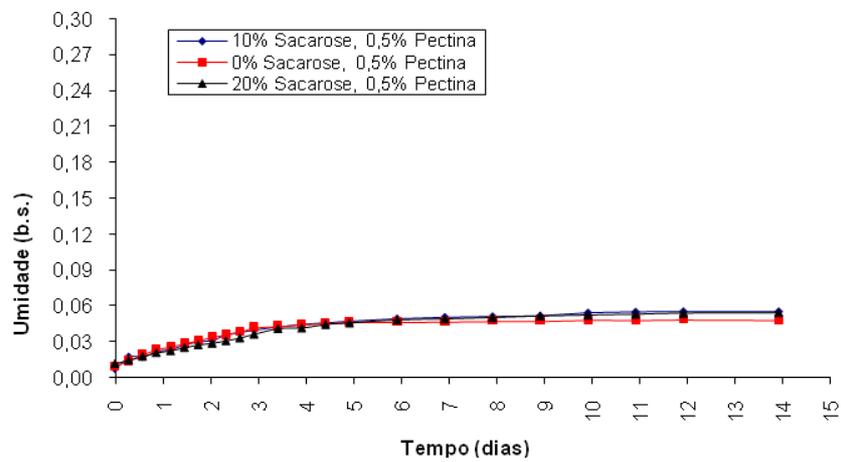


FIGURA 14 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,1115$, a 25°C .

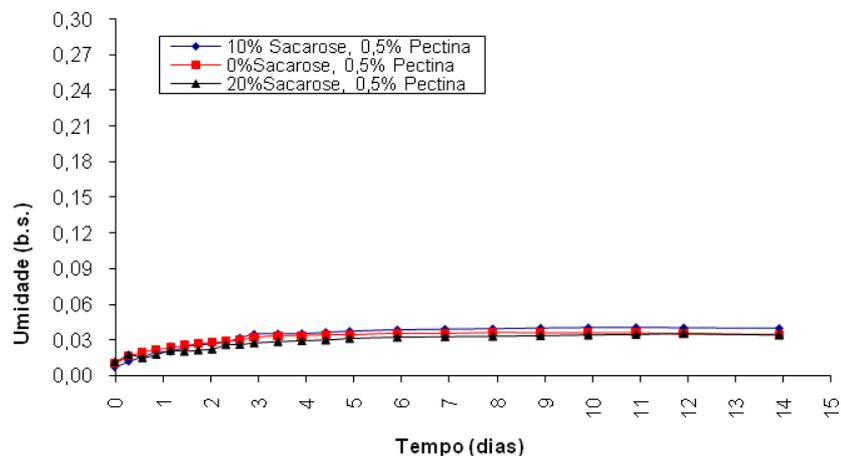


FIGURA 15 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,2260$, a 25°C .

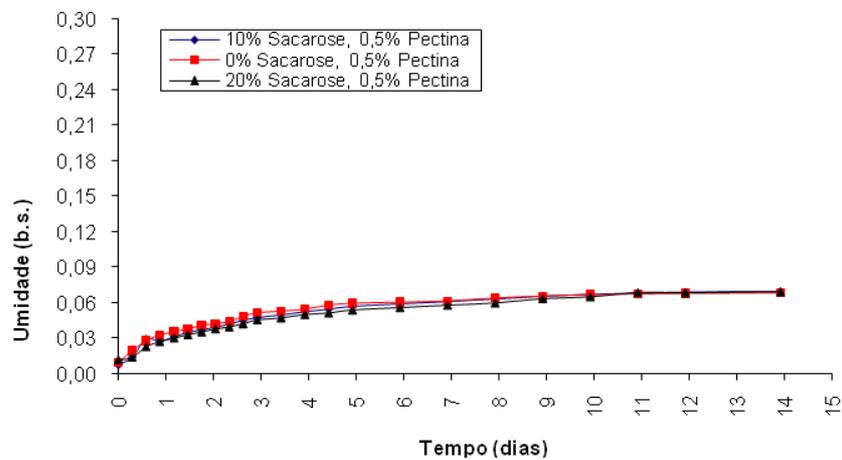


FIGURA 16 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,3250$, a 25°C .

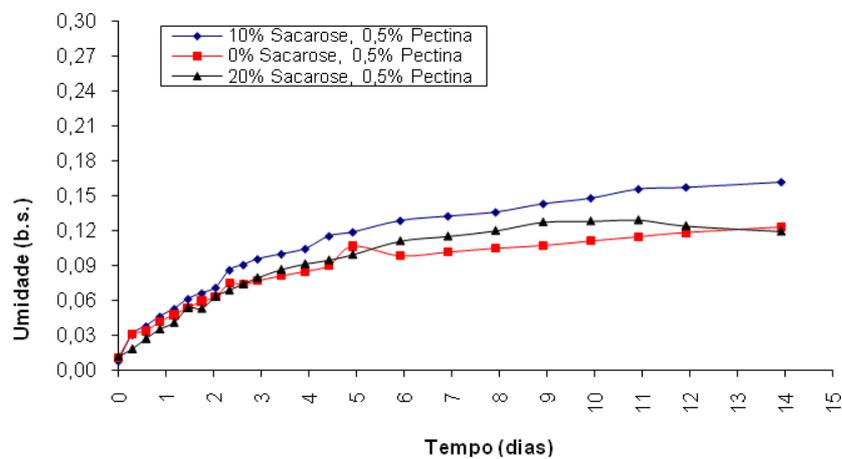


FIGURA 17 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,5300$, a 25°C .

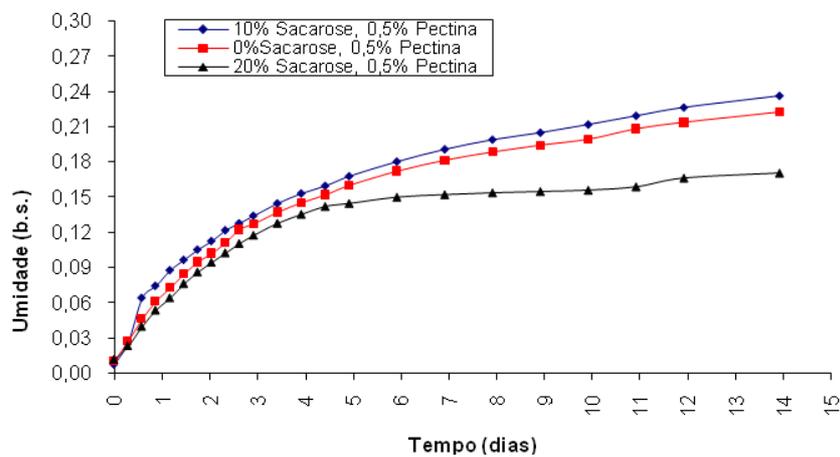


FIGURA 18 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,7532$, a 25°C .

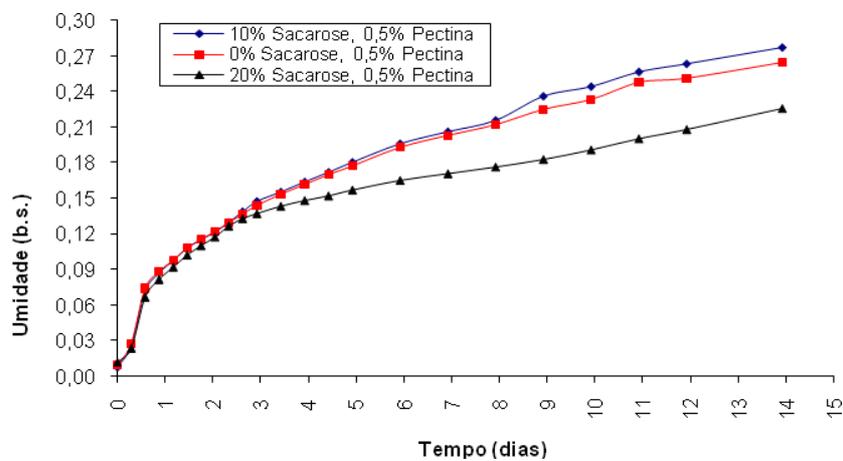


FIGURA 19 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,8432$, a 25°C .

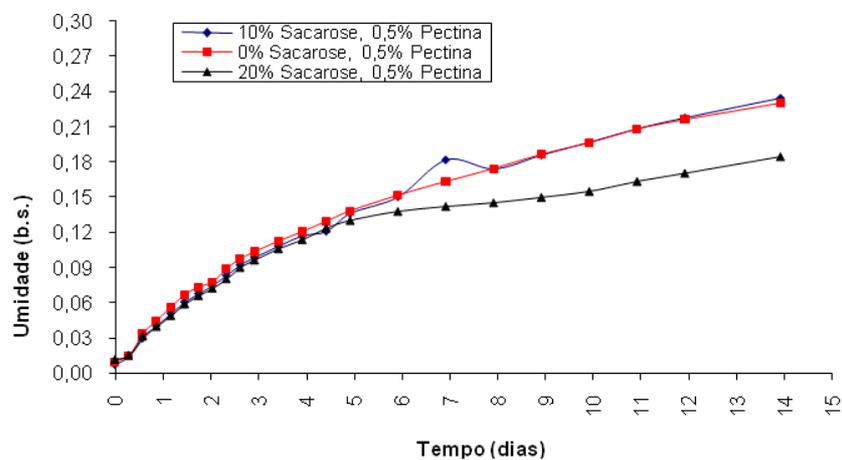


FIGURA 20 Efeito da sacarose no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,9026$, a 25°C .

Os gráficos das Figuras 21 a 27 mostram o ganho de umidade dos sistemas liofilizados constituídos de polpa de goiaba, 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina.

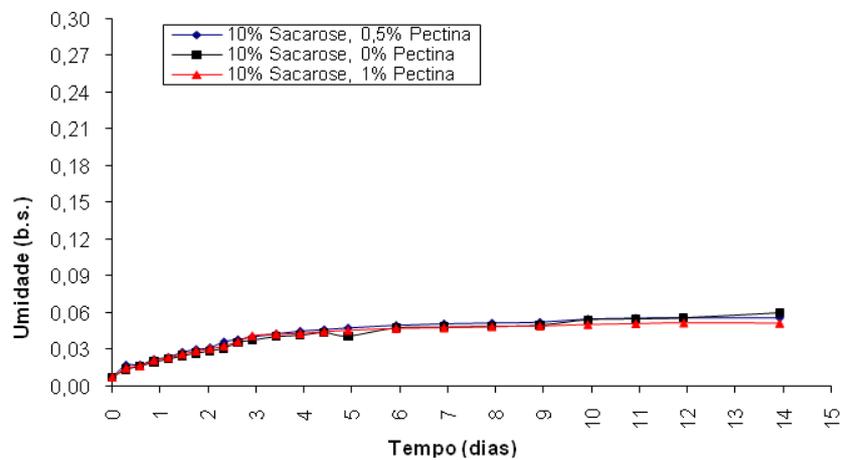


FIGURA 21 Efeito da pectina no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,1115$, a 25°C.

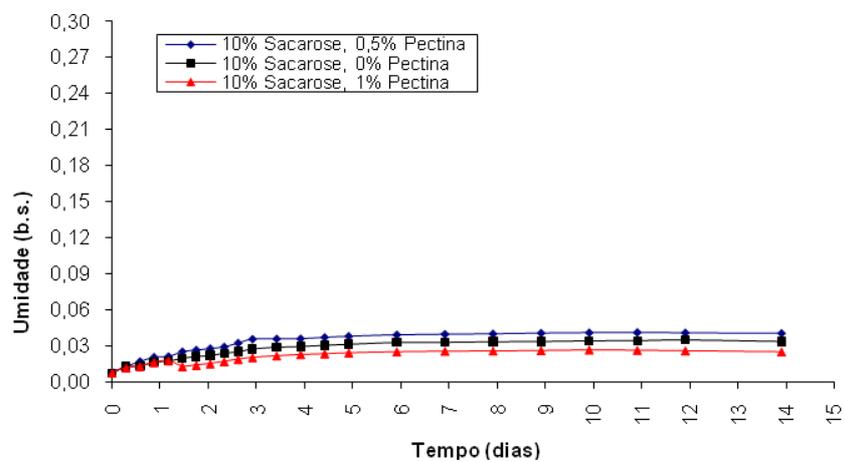


FIGURA 22 Efeito da pectina e no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,2260$, a 25°C.

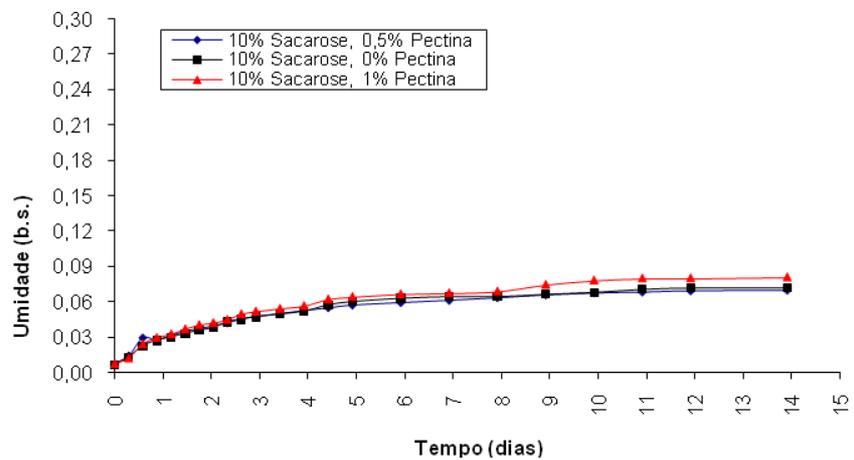


FIGURA 23 Efeito da pectina no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,3250$, a 25°C .

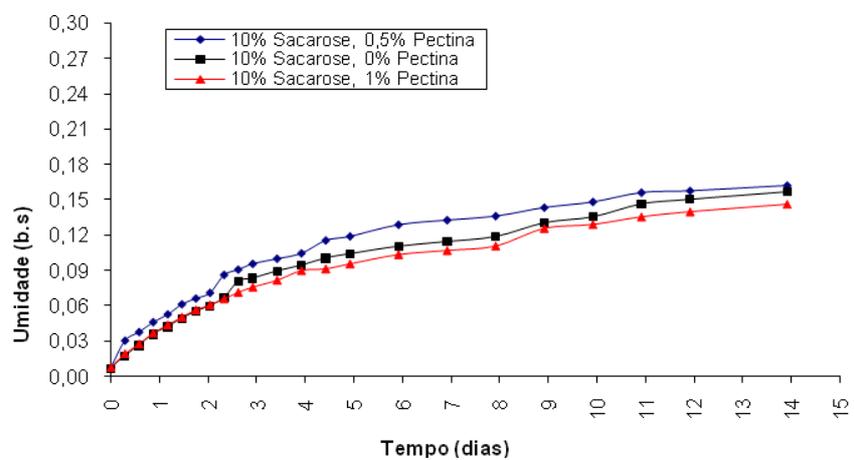


FIGURA 24 Efeito da pectina no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,5300$, a 25°C .

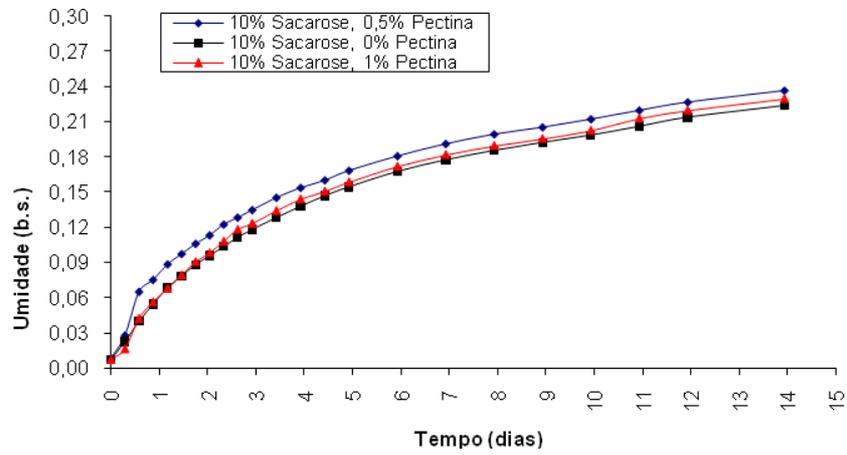


FIGURA 25 Efeito da pectina no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,7532$, a 25°C.

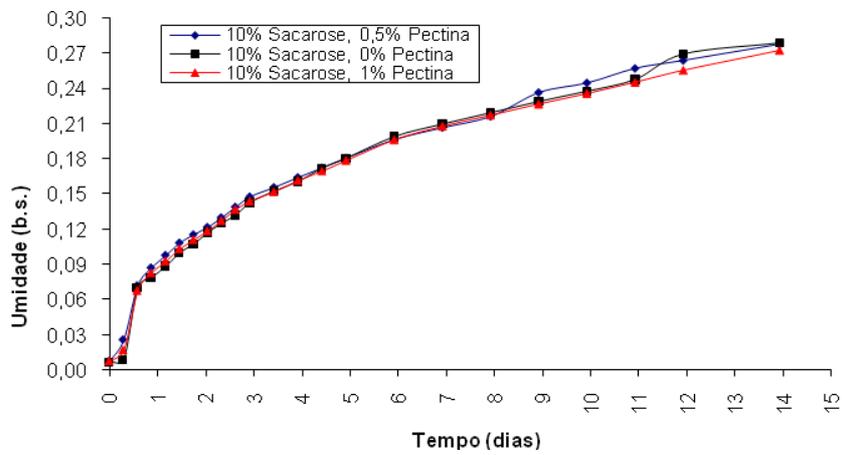


FIGURA 26 Efeito da pectina no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,8432$, a 25°C.

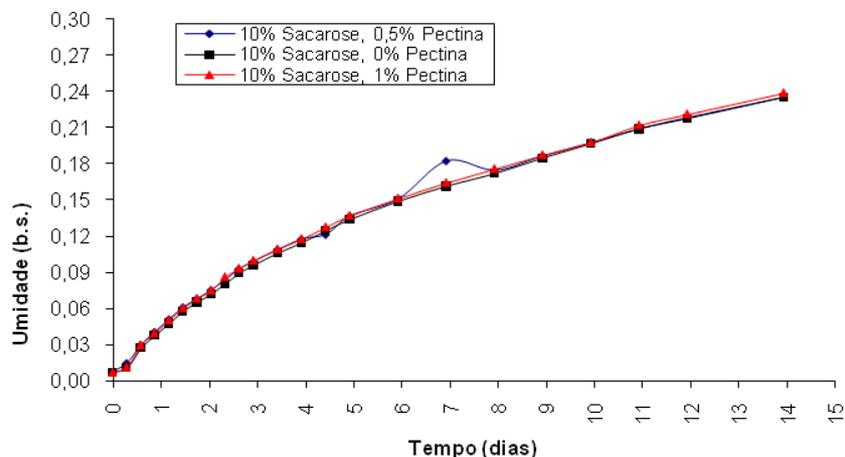


FIGURA 27 Efeito da pectina no comportamento de adsorção de água da polpa de goiaba liofilizada em ambiente de $a_w = 0,9026$, a 25°C .

De acordo com os gráficos destas figuras, observa-se, de forma geral, um aumento na adsorção de água pelas formulações de polpa de goiaba liofilizada, com aumento da atividade de água do ambiente de armazenamento.

Com relação à sacarose, observa-se que a formulação composta de 10% de sacarose e 0,5% de pectina foi a que apresentou maior caráter higroscópico durante o armazenamento dos pós liofilizados durante 15 dias, enquanto a formulação composta de 20% de sacarose e 0,5% de pectina apresentou a maior estabilidade durante a estocagem. Já com relação à pectina, não foi observada influência em relação adsorção de água pelos pós liofilizados.

Também se pode observar, em alguns gráficos (Figuras 17, 21, 22, 24), que existem regiões nas quais ocorre queda na absorção de umidade pelo material liofilizado, estágio este que corresponde ao fenômeno de dessorção, causado pelo rearranjo estrutural dos açúcares amorfos ou parcialmente cristalizados existentes no pó (Carlos et al., 2005).

Quanto menor a umidade relativa do ambiente circundante, maior a variação no comportamento higroscópico da curva de sorção, tendendo, rapidamente, ao equilíbrio higroscópico. Esse fato foi comprovado também em trabalho de Fadini et al. (2006).

À temperatura de 25°C, a umidade de equilíbrio alcançada nas amostras é maior em mais altas atividades de água do ambiente em detrimento do maior diferencial de pressão de vapor de água do ambiente e do alimento.

Em relação à concentração de pectina, observa-se, por meio das Figuras 21 a 27, que formulações contendo concentrações de pectina de 1% são ligeiramente mais estáveis, absorvendo menos água durante o armazenamento, principalmente em ambientes de umidades relativas intermediárias (Figuras 22, 23, 24 e 25). Nestes gráficos também se pode verificar que as formulações contendo 10% de sacarose e 0,5% de pectina são aquelas que apresentam maior caráter higroscópico.

4.2.2 Isotermas de sorção de água da polpa de goiaba liofilizada

O gráfico da Figura 28 apresenta as isotermas de adsorção para os pós de goiaba liofilizados obtidos com pré-tratamentos de sacarose e pectina, nas concentrações de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina ajustados pelo modelo de GAB, para o modelo de Peleg (Figura 29) e para o modelo de BET (Figura 30). Já na Figura 31, observam-se as isotermas de adsorção para os pós de goiaba liofilizados obtidos com pré-tratamentos de sacarose e pectina, nas concentrações de 0,5% de pectina e diferentes concentrações de sacarose ajustadas pelo modelo de GAB, e para os modelos de Peleg (Figura 32) e de BET (Figura 33).

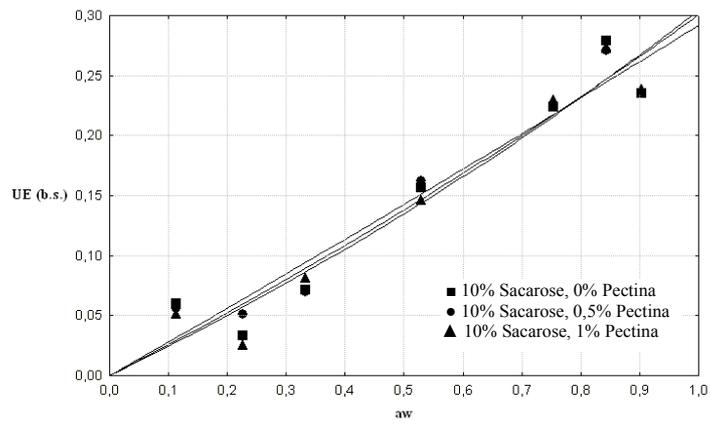


FIGURA 28 Efeito da pectina na isoterma de adsorção da polpa de goiaba liofilizada ajustada pelo modelo de GAB

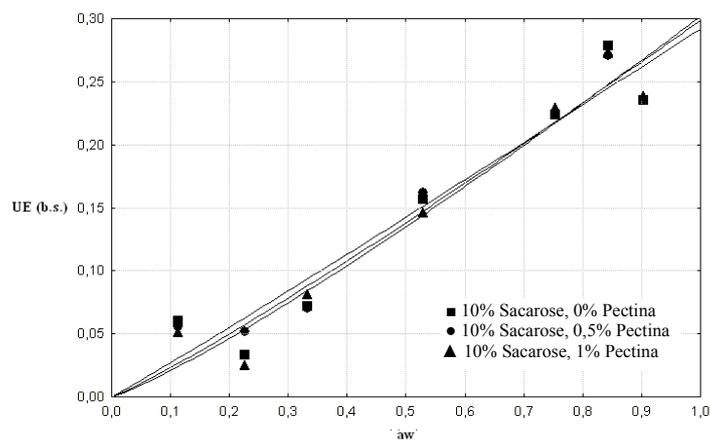


FIGURA 29 Efeito da pectina na isoterma de adsorção da polpa de goiaba liofilizada Peleg

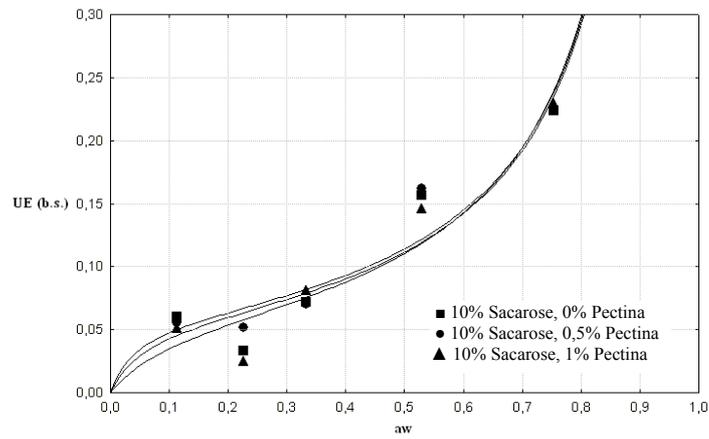


FIGURA 30 Efeito da pectina na isoterma de adsorção da polpa de goiaba liofilizada BET

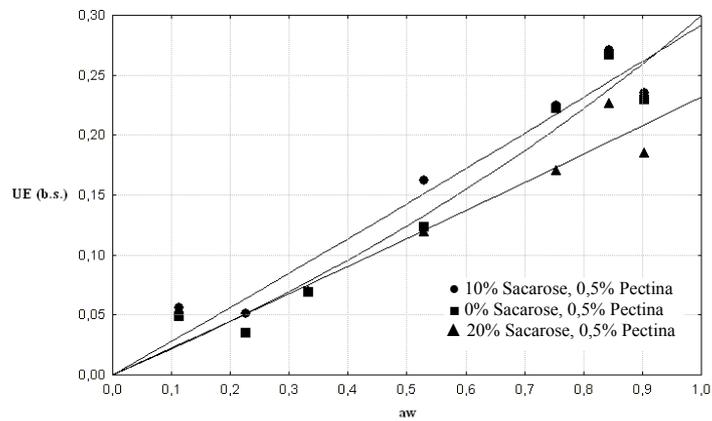


FIGURA 31 Efeito da sacarose na isoterma de adsorção da polpa de goiaba liofilizada ajustada pelo modelo de GAB

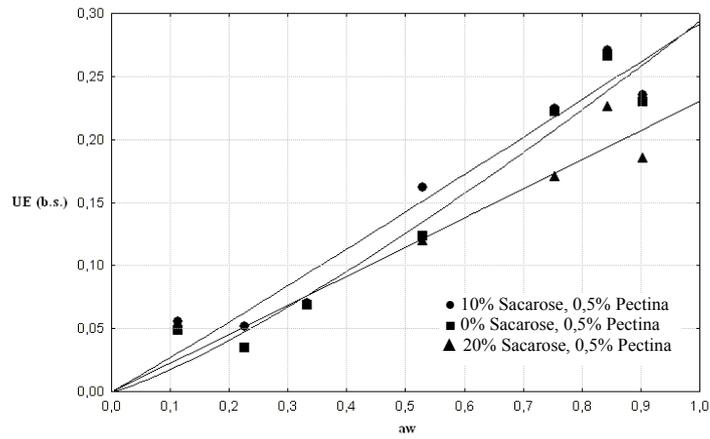


FIGURA 32 Efeito da sacarose na isoterma de adsorção da polpa de goiaba liofilizada ajustada pelo modelo de Peleg

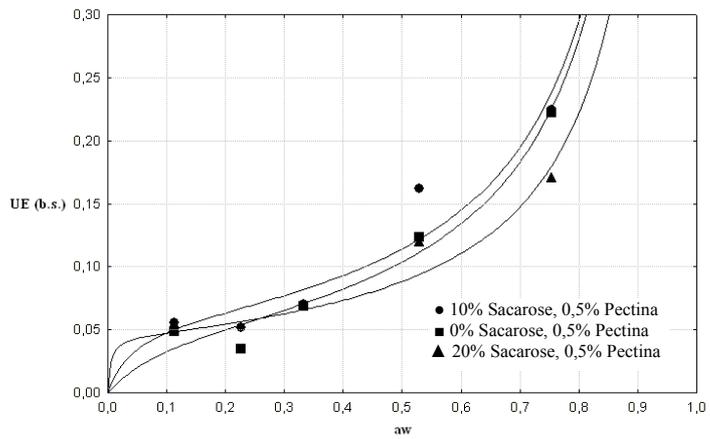


FIGURA 33 Efeito da sacarose na isoterma de adsorção da polpa de goiaba liofilizada ajustada pelo modelo de BET

O afiado da curva isotérmica é típico de produtos com altos conteúdos de açúcares que adsorvem quantidades relativamente pequenas de água a baixas atividades de água; em atividades de água mais altas apresenta aumento acentuado na quantidade de água de adsorvida, apresentando comportamento semelhante nas isothermas de abacaxi liofilizado (Telis & Sobral, 2001), nas isothermas de pós de fruta modelo, constituídos de sacarose e pectina (Tsami et al., 1998).

A delicada forma sigmóide da primeira parte das curvas isotérmicas é causada pela sorção de água do biopolímeros e o aumento acentuado no teor de água em ambientes com alta atividade de água é devido aos açúcares presentes (Tsami et al., 1998).

Os sólidos solúveis, principalmente açúcares, adsorvem pequeno teor de água a baixas atividades de água e essa sorção ocorre, principalmente, devido ao biopolímero que normalmente acompanha os açúcares. O aumento de sorção com aumento da atividade de água deve-se, principalmente, à dissolução de açúcares (Hubinger et al., 1992; Fabra et al., 2009).

Com atividades de água baixas e intermediárias, caracteriza-se a região de sorção chamada de monocamada. Depois, o teor de umidade aumenta linearmente com a atividade de água, enquanto, com altos níveis de atividade de água, caracteriza-se a região chamada de condensação capilar (Goula et al., 2008).

Apesar de as isothermas apresentarem o mesmo comportamento, independentemente dos tratamentos, verifica-se uma diferença, em termos de umidade de equilíbrio, para os pós obtidos da polpa de goiaba liofilizada. Nos tratamentos constituídos de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina e 0,5% de pectina e diferentes concentrações de sacarose, tomando-se o segundo ponto de inflexão da curva, observam-se maiores valores, na formulação constituída de 10% de sacarose e 0,5% de pectina, comparados com

os demais tratamentos. E, a partir de atividade de água superior a 0,3, o teor de umidade de equilíbrio em todas as formulações de polpa de goiaba liofilizada mostra elevação acentuada com altas atividades de água, que é um comportamento típico para substâncias com alto teor de açúcares (Khalloufi et al., 2000; Venir et al., 2007).

Em relação à pectina, não foi observado nenhum efeito em relação às isotermas de adsorção de polpa de goiaba liofilizada; já em relação à sacarose, observou-se que o teor de umidade de equilíbrio dos sistemas constituídos de 0,5% de pectina e 10% de sacarose é mais alto, fato observado também no comportamento de adsorção da polpa de goiaba liofilizada durante o armazenamento, comentado no item anterior.

Os modelos de GAB (Tabela 15) e Peleg (Tabela 16) descreveram com precisão as isotermas de adsorção para a atividade de água de 0,11 a 0,90, com valores de coeficiente de correlação variando de 91,45% a 94,58%

TABELA 15 Estimativas dos parâmetros, erro padrão e coeficiente de determinação do modelo de GAB para avaliar o ajuste das isotermas de sorção dos pós de goiaba liofilizados

Formulações		Modelo GAB				
		Estimativas			P	R ²
Sacarose	Pectina	X _m	C	K		
0%	0,5%	0,4708	0,0268	0,1661	0,020939	0,9448
20%	0,5%	0,4283	0,2470	0,0211	0,019685	0,9156
10%	0,5%	0,3894	0,2797	0,0256	0,020476	0,9440
10%	0%	0,5416	0,0574	0,0820	0,024262	0,9279
10%	1%	0,6375	0,0334	0,1130	0,021876	0,9436

TABELA 16 Estimativas dos parâmetros, erro padrão e coeficiente de determinação do modelo de Peleg para avaliar o ajuste das isotermas de sorção dos pós de goiaba liofilizados

Formulações		Modelo PELEG					
		Estimativas				P	R ²
Sacarose	Pectina	K1	n1	K2	n2		
0%	0,5%	0,1469	1,2266	0,1469	1,2266	0,020753	0,9458
20%	0,5%	0,1152	1,0073	0,1152	1,0073	0,019703	0,9154
10%	0,5%	0,1459	1,0337	0,1459	1,0337	0,020440	0,9442
10%	0%	0,1494	1,1108	0,1494	1,1108	0,024103	0,9288
10%	1%	0,1510	1,1615	0,1510	1,1615	0,021459	0,9458

O modelo de BET apresentou bom ajuste para prever o comportamento higroscópico dos pós obtidos da polpa de goiaba liofilizada, representados nas isotermas de sorção, como se observa na Tabela 17, em que os valores do coeficiente de correlação variaram entre 89,21% e 97,01%.

TABELA 17 Estimativas dos parâmetros, erro padrão e coeficiente de determinação do modelo de BET para avaliar o ajuste das isotermas de sorção dos pós de goiaba liofilizados

Formulações		Modelo BET			
		Estimativas		P	R ²
Sacarose	Pectina	Xm	C		
0%	0,5%	0,0575	9,2599	0,011824	0,9701
20%	0,5%	0,0444	221,8669	0,015892	0,8953
0%	0,5%	0,0596	22,6921	0,021069	0,9065
10%	0%	0,0591	16,6984	0,023196	0,8921
10%	1%	0,0611	9,4312	0,020748	0,9204

Segundo Labuza (1968) e Roos (1995b), a isoterma BET apresenta ajuste satisfatório somente para dados de sorção, com a_w entre 0,1 e 0,5, para a

maioria dos alimentos. No caso da toranja, o limite utilizado para o modelo de BET foi uma atividade de água de 0,68, indicando o limite das interações soluto-solventes mais importantes nesta fruta (Fabra et al., 2009).

4.3 Calorimetria diferencial de varredura

As Figuras 34, 35 e 36 mostram os termogramas de calorimetria diferencial de varredura ao redor das zonas de transição vítrea dos pós de goiaba liofilizados e adicionados de 10% de sacarose e 0,5% de pectina (Figura 34); 0% de sacarose e 05% de pectina (Figura 35) e 10% de sacarose e 0% de pectina (Figura 36) expostos a ambientes com diferentes atividades de água a 25°C.

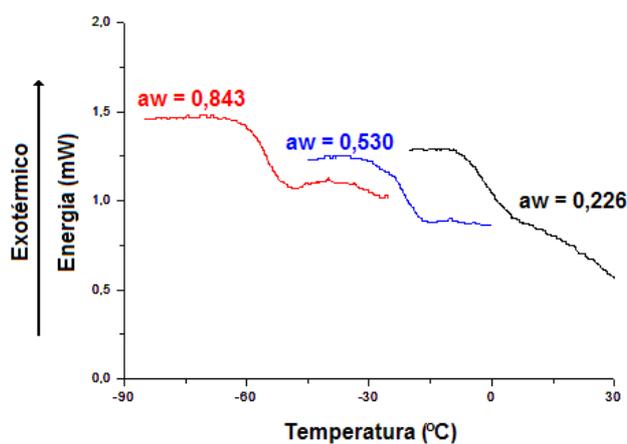


FIGURA 34 Termograma da polpa de goiaba liofilizada adicionada de 10% de sacarose e 0,5% de pectina, exposta a ambiente com diferentes atividades de água

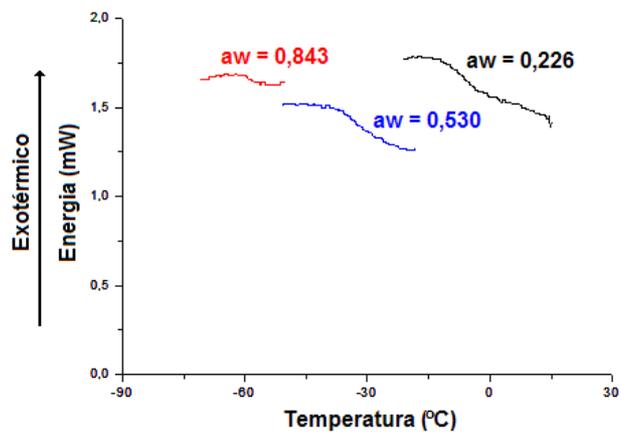


FIGURA 35 Termograma da polpa de goiaba liofilizada adicionada de 0% de sacarose e 0,5% de pectina, exposta a ambiente com diferentes atividades de água

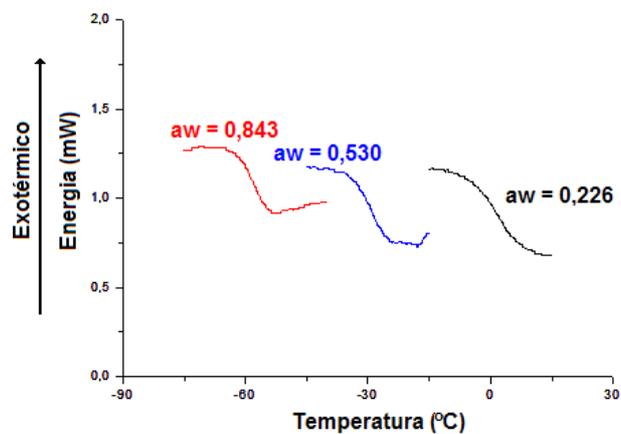


FIGURA 36 Termograma da polpa de goiaba liofilizada adicionada de 10% de sacarose e 0% de pectina (formulação 10), exposta a ambiente com diferentes atividades de água

O comportamento térmico se assemelha ao daquelas obtidas por Sá & Sereno (1994), Khalloufi et al. (2000), Venir et al. (2007) e Sablani et al. (2008).

Os parâmetros característicos da transição vítrea inicial (T_{gi}), média (T_{gm}) e final (T_{gf}) dos materiais liofilizados foram estimados a partir dos termogramas das Figuras 34, 35 e 36 e encontram-se na Tabela 18.

TABELA 18 Temperaturas de transição vítrea (T_g) de pós de goiaba liofilizados preparados utilizando-se diferentes concentrações de sacarose e pectina, expostos a ambientes com diferentes atividades de água.

10% sacarose + 0,5% pectina					
URE	$T_{gi}(^{\circ}\text{C})$	$T_{gm}(^{\circ}\text{C})$	$T_{gf}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i(\text{J/g}^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_e(\text{J/g}^{\circ}\text{C})$
aw=0,843	-61,52	-56,37	-48,00	1,44	1,07
aw=0,530	-29,94	-22,00	-15,09	1,22	0,88
aw=0,226	-9,52	-2,67	7,76	1,29	0,88
0% sacarose + 0,5% pectina					
aw=0,843	-60,48	-59,22	-54,19	1,68	1,63
aw=0,530	-38,45	-31,58	-21,13	1,50	1,27
aw=0,226	-12,09	-5,81	6,83	1,77	1,52
10% sacarose + 0% pectina					
aw=0,843	-64,08	-59,15	-52,49	1,27	0,92
aw=0,530	-35,71	-30,25	-23,69	1,15	0,76
aw=0,226	-10,75	-0,11	11,56	1,16	0,69

Pelas Figuras 37, 38 e 39 observam-se os termogramas da calorimetria diferencial de varredura para as três formulações expostas a ambientes de atividade de água controlada de aw=0,226 (Figura 37), aw=0,530 (Figura 38) e aw=0,843 (Figura 39), à temperatura de 25°C.

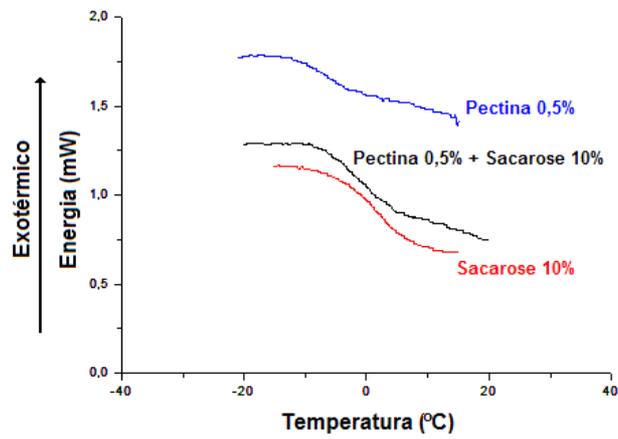


FIGURA 37 Termograma da polpa de goiaba liofilizada adicionada de pectina e sacarose em diferentes concentrações, exposta a ambiente de $a_w=0,226$

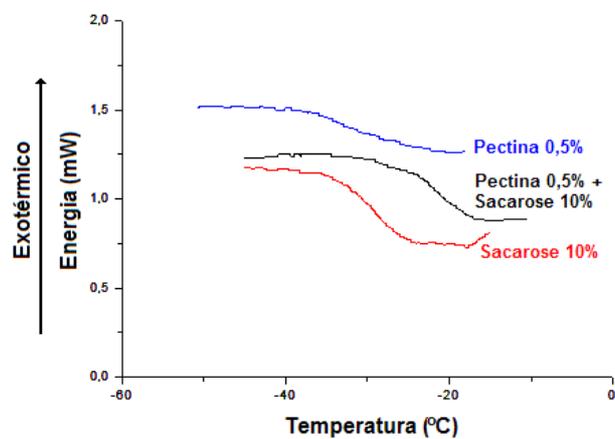


FIGURA 38 Termograma da polpa de goiaba liofilizada adicionada de pectina e sacarose em diferentes concentrações, exposta a ambiente de $a_w=0,530$

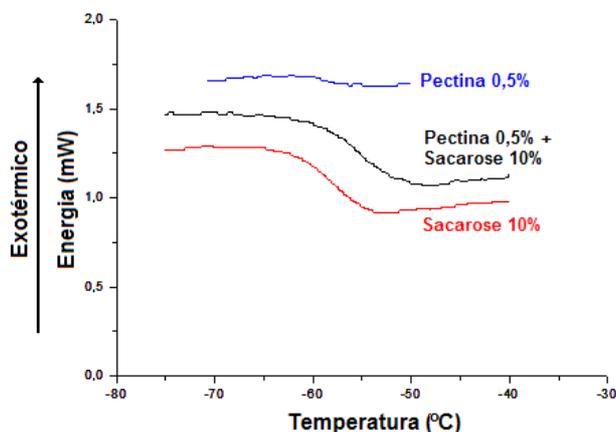


FIGURA 39 Termograma da polpa de goiaba liofilizada adicionada de pectina e sacarose em diferentes concentrações, exposta a ambiente de $a_w=0,843$

Observa-se, pelas Figuras 37, 38 e 39 e na Tabela 18, que a transição vítrea encontrada depende, primariamente, do teor de umidade das amostras. Quanto maior o teor de umidade das amostras, mais baixas são as temperaturas nas quais ocorrem as transições vítreas.

O que se observa, nas Figuras 37, 38 e 39, é que a presença dos aditivos influencia as capacidades térmicas específicas dos sistemas que dependem também do teor de umidade das amostras.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) de açúcares de baixos pesos moleculares (frutose e glicose) são muito baixas (frutose anidra = -5°C e glicose = 32°C) e esse é o motivo pelo qual os pós se tornam pegajosos (sticky) a temperaturas ambientes, até mesmo com baixos teores de umidade. A pegajosidade dos pós produzidos a partir de produtos ricos em açúcares pode ser reduzida e a estabilidade pode ser aumentada adicionando-se compostos tendo valores mais altos de T_g . Materiais de alto peso molecular, tais como a

maltodextrina ($T_g=160^\circ$), são geralmente utilizados para aumentar a T_g (Sablini et al., 2008).

Estudos têm mostrados os efeitos da transição vítrea sobre o fenômeno de *caking* em pós alimentícios amorfos (Jouppila & Ross, 1994).

A pegajosidade de pós amorfos deve-se ao mecanismo e teor de umidade. Sob a influência da água e/ou plasticização térmica, um material vítreo se transforma em gomoso quando a viscosidade da superfície reduz a níveis baixos de 10^8 Pas e com esta viscosidade superficial o material se torna pegajoso. Uma consequência imediata do fenômeno é que as partículas se tornam autoadesivas (coesivas) e lentamente fluem sob gravidade, para formarem um leito sinterizado (Sablini et al., 2008).

Marques et al. (2007) encontraram valores de temperaturas de transição vítrea para algumas frutas liofilizadas, dentre elas, a goiaba, que apresentou T_g de $-17,9^\circ\text{C}$, sendo um valor intermediário a $T_{gf} = -15,09$ da polpa de goiaba liofilizada adicionada de 10% de sacarose e 0,5% de pectina, num ambiente de atividade de água de 0,530 e $T_{gf} = -21,13$ da formulação composta de 0% sacarose e 0,5% de pectina em ambiente com mesma atividade de água. Observa-se que o teor de água e a composição dos alimentos interferem no valor da T_g .

No caso das polpas de goiaba com sacarose e pectina, praticamente todas as amostras apresentaram o fenômeno de *caking* porque tiveram temperatura de transição vítrea inferiores às temperaturas de armazenamento.

4.4 Análise microestrutural

4.4.1 Microscopia fotônica

Na Figura 40 são mostradas as fotomicrografias obtidas por microscopia fotônica com luz polarizada dos pós obtidos da liofilização dos sistemas

constituídos de polpas de goiaba adicionadas de 0,5% de pectina e diversas concentrações de sacarose após armazenamento em pentóxido de fósforo e sílica gel. As estruturas cristalinas são identificadas pelas regiões mais claras e brilhantes nas fotomicrografias, em decorrência dos desvios da luz polarizada e o material amorfo pode ser identificado pelas regiões mais escuras.

Em sistemas constituídos de pectina 0,5%, as estruturas cristalinas são observadas em maior número e tamanho naqueles sistemas adicionados de sacarose 10% e 20%. Observa-se que a frequência de distribuição dessas estruturas é proporcional à concentração de sacarose nos sistemas (Figura 40C).

Esta relação é adversa nos sistemas constituídos de 10% de sacarose e diferentes concentrações de pectina (Figura 41). Tratamentos com concentrações mais altas de pectina resultam em pós com estruturas amorfas e as regiões características dos sistemas cristalinos são reduzidas à medida que se aumenta a concentração de pectina (Figura 41C).

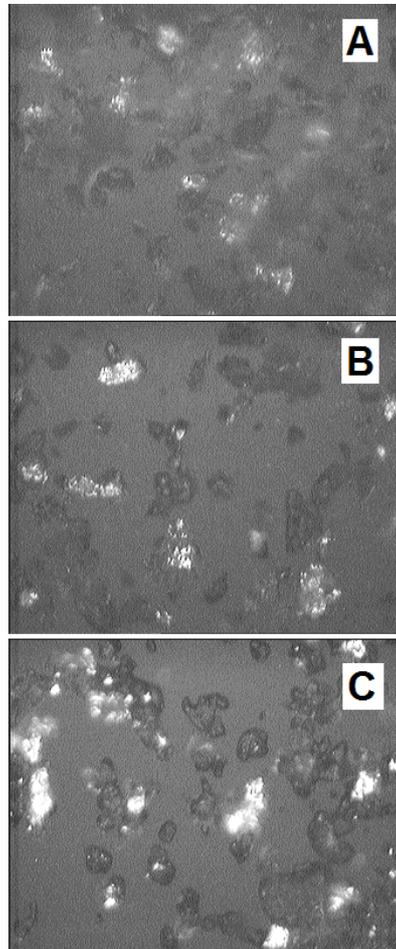


FIGURA 40 Fotomicrografias das polpas de goiaba com adição de 0,5% de pectina e 0%(A), 10% (B) e 20%(C) de sacarose no aumento de 4 vezes

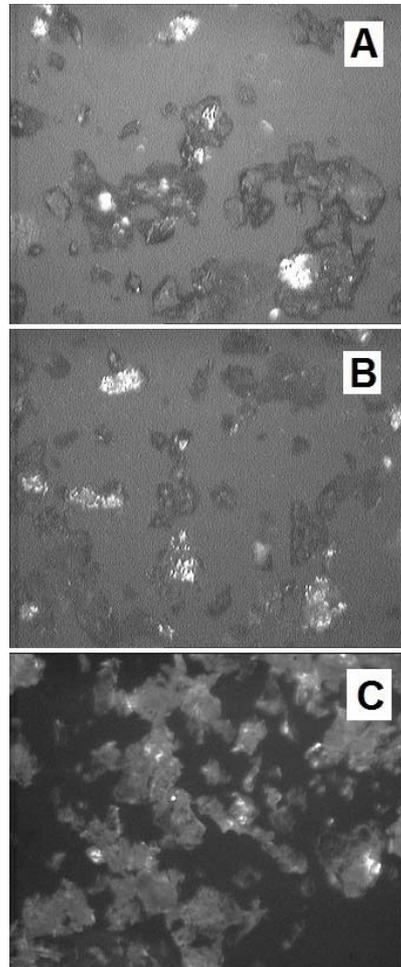


FIGURA 41 Fotomicrografias das polpas de goiaba com adição de 10% de sacarose e 0% (A), 0,5% (B) e 1,0%(C) de pectina no aumento de 4 vezes

As fotomicrografias reproduzidas nas Figuras 42, 43 e 44 mostram os pós obtidos da polpa de goiaba liofilizada adicionados de A)10% de sacarose + 0,5% de pectina; B) 0% de sacarose + 0,5% de pectina e C)10% de sacarose +

0% de pectina, após atingirem o equilíbrio em ambientes com umidades relativas controladas de $a_w = 0,226$ (Figura 42); $a_w = 0,530$ (Figura 43) e $a_w = 0,843$ (Figura 44) na temperatura de 25°C.

Observa-se que as estruturas cristalinas estão presentes em frequência e tamanho apenas naqueles sistemas constituídos de sacarose (sistemas A e C), sendo observados com mais intensidade à medida que se aumenta a atividade de água de equilíbrio dos ambientes aos quais estão expostas (Figura 42A, 42C, 43A, 43C, 44A, 44C).

Quando se comparam os sistemas contendo sacarose 10% e pectina 0,5% (Figura 42A, 43A e 44A) com aquele contendo sacarose 10% e ausência de pectina (Figuras 42C, 43C e 44C) em diferentes condições ambientais, verifica-se que a presença da pectina ameniza a formação das estruturas cristalinas. Isto também pode ser observado nas fotomicrografias das Figuras 42B, 43B e 44B, que apresentam estruturas praticamente amorfas com poucas regiões características de sistemas cristalinos.

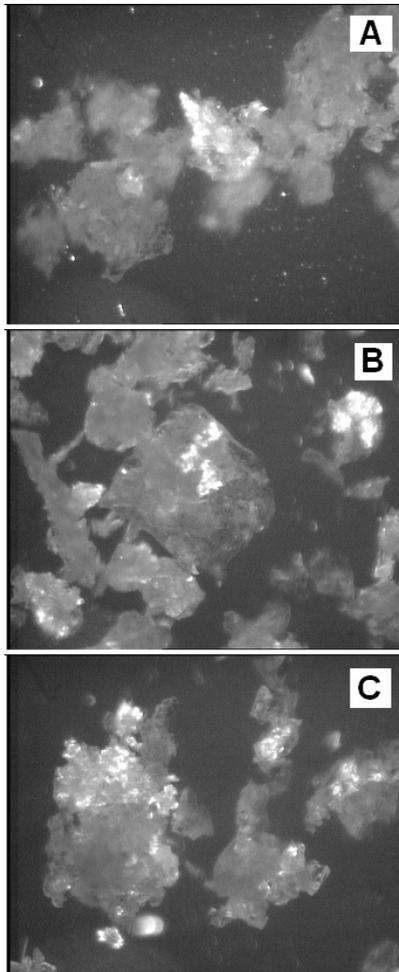


FIGURA 42 Fotomicrografias das polpas de goiaba nas respectivas formulações:
A) 10% sacarose + 0,5% pectina; B) 0% sacarose + 0,5 % pectina;
C) 10% sacarose + 0% pectina expostas a ambiente de $a_w = 0,226$
no aumento de 4 vezes

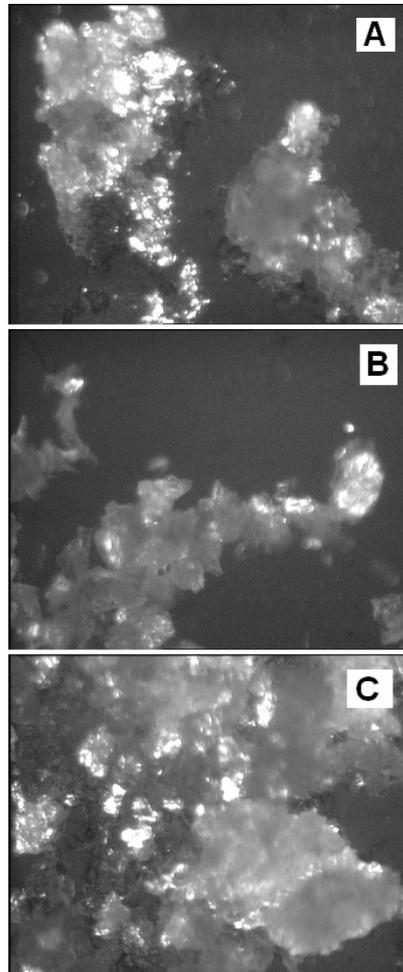


FIGURA 43 Fotomicrografias das polpas de goiaba nas respectivas formulações:
A) 10% sacarose + 0,5% pectina; B) 0% sacarose + 0,5 % pectina;
C) 10% sacarose + 0% pectina exposta a ambiente de $a_w = 0,530$
no aumento de 4 vezes

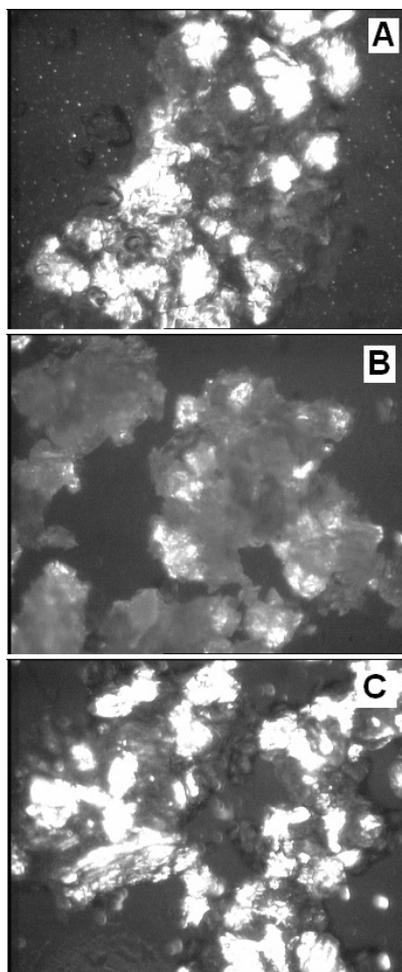


FIGURA 44 Fotomicrografias das polpas de goiaba nas respectivas formulações:
A) 10% sacarose + 0,5% pectina; B) 0% sacarose + 0,5 % pectina;
C) 10% sacarose + 0% pectina expostas a ambiente de $a_w = 0,843$
no aumento de 4 vezes

Produtos amorfos são metaestáveis e tendem a se tornar pegajosos. O potencial higroscópico de alimentos desidratados que contém açúcares está

intimamente ligado ao estado físico destes. Os açúcares são os principais responsáveis pela alta higroscopicidade, sendo os açúcares redutores, principalmente a frutose, mais higroscópicos que a sacarose.

A maior porosidade dos produtos liofilizados favorece a difusividade da água e a absorção favorece a formação de pontes líquidas e sólidas, a fusão parcial e a cristalização de substâncias dissolvidas que dão origem a agregados de alta rigidez (Scoville & Peleg, 1981).

Produtos amorfos apresentam estruturas ordenadas, permitindo que uma considerável quantidade de umidade seja aprisionada.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

O exame da superfície dos pós de goiaba obtidos por liofilização foi procedido em caráter tridimensional, via análise em microscópio eletrônico de varredura. Por meio desse procedimento, pôde-se correlacionar a microestrutura das partículas com as fotomicrografias obtidas por microscópio fotônico.

Na Figura 45 são mostradas eletromicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos da polpa de goiaba liofilizada após tratamentos com adição de 2,91% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina com aumento de 100 μ m. Já na Figura 46, apresentam-se eletromicrografias das polpas de goiaba liofilizada com adição de 2,91% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina com maiores aumentos.

Na Figura 47 são mostradas eletromicrografias de pós de goiaba para tratamentos com sacarose 17,09% de sacarose e 0,15%(A), 0,85% (B) de pectina com aumento de 100 μ m. Na Figura 48, eletromicrografias das polpas de goiaba liofilizada com adição de 17,09% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina com maiores aumentos.

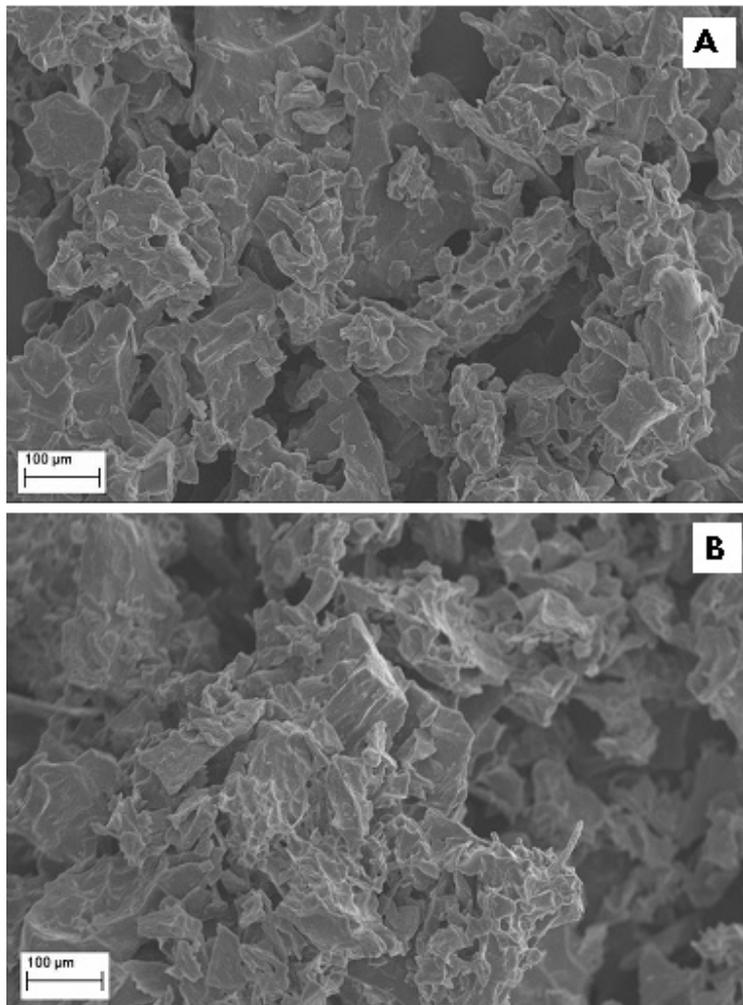


FIGURA 45 Eletromicrografias das polpas de goiaba liofilizada com adição de 2,91% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina, com aumento de 100µm

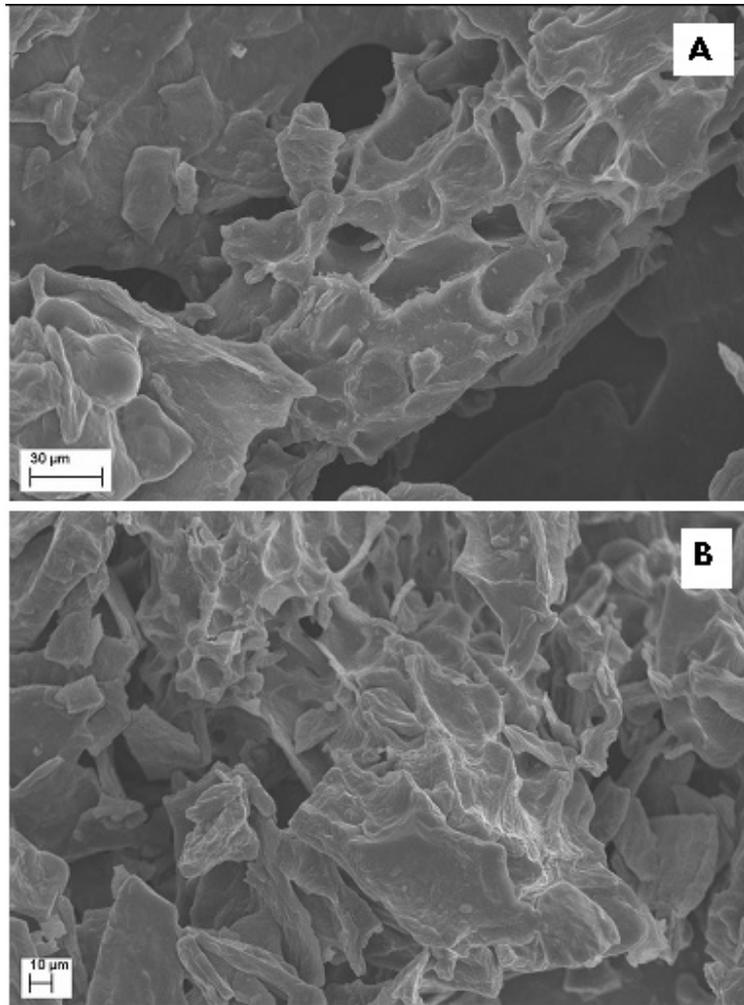


FIGURA 46 Eletromicrografias das polpas de goiaba liofilizada com adição de 2,91% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina

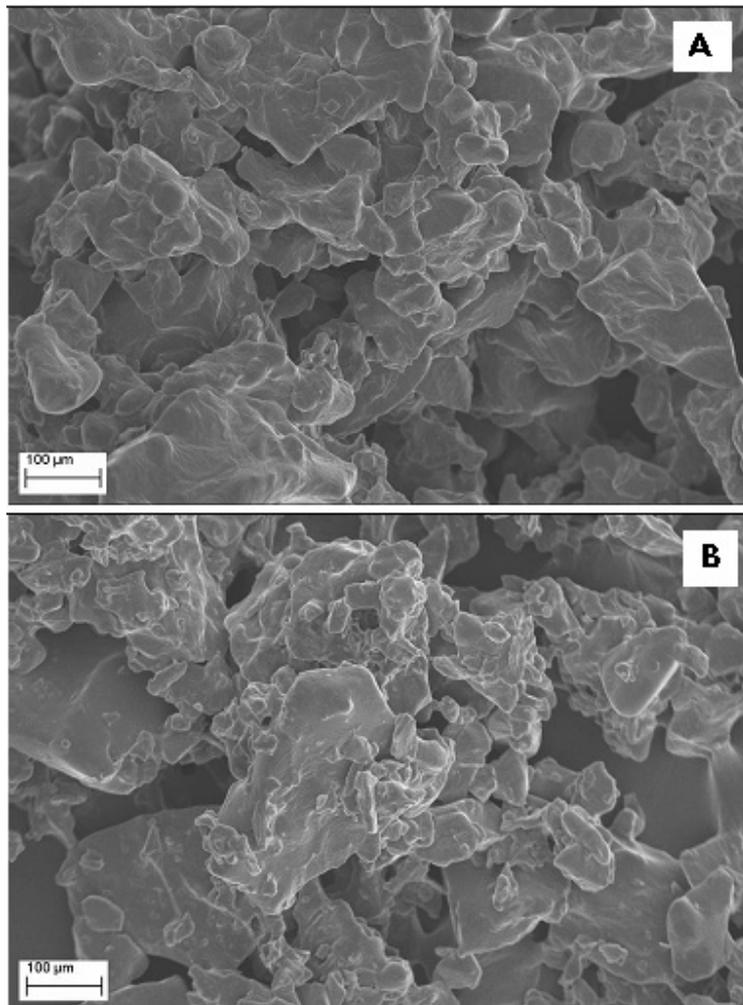


FIGURA 47 Eletromicrografias das polpas de goiaba liofilizada com adição de 17,09% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina

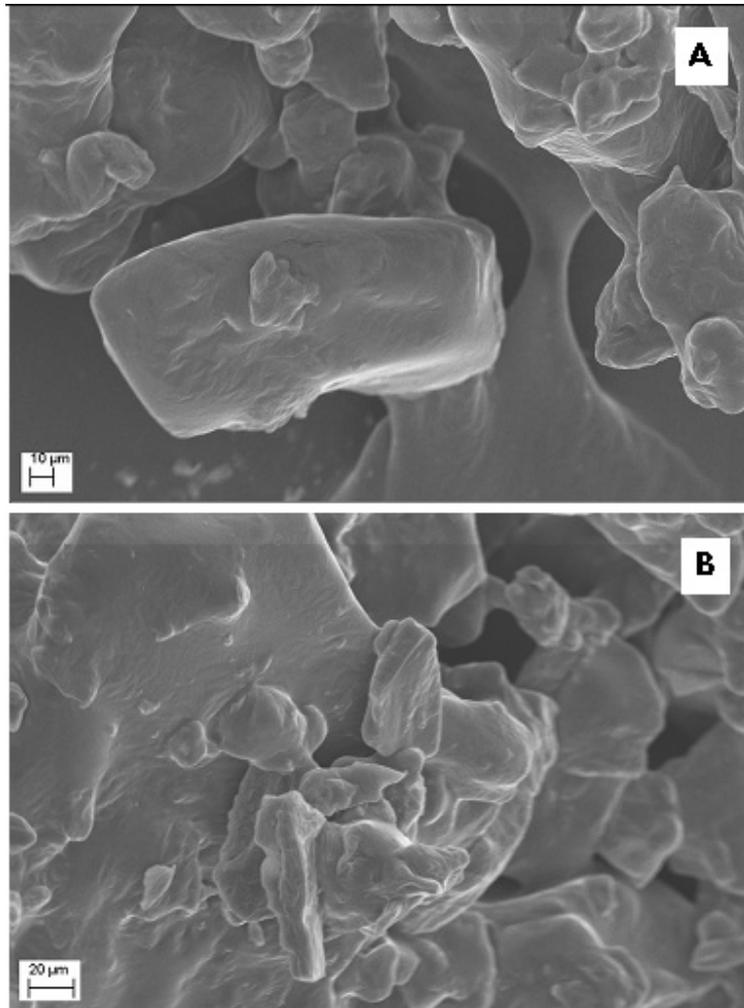


FIGURA 48 Eletromicrografias das polpas de goiaba liofilizada com adição de 17,09% de sacarose e 0,15%(A) e 0,85% (B) de pectina

Por meio dessas eletromicrografias, observa-se que, em formulações de polpa de goiaba liofilizada com maiores teores de sacarose, houve menor porosidade das mesmas, com isso, diminuindo a higroscopicidade da polpa

liofilizada durante seu armazenamento. Este comportamento pode ser observado com maiores detalhes em eletromicrografias de maior resolução, como mostrado nas Figuras 46 e 48. Este comportamento também foi observado pelas isotermas, nas quais a formulação que apresentou maior teor de sacarose foi a que apresentou menor adsorção de água, ou seja, menor higroscopicidade e, conseqüentemente, menor porosidade.

Dentre as técnicas de secagem disponíveis, há um interesse crescente na liofilização, que proporciona produtos secos de estrutura porosa com propriedades de qualidade vantajosas. O estado sólido de água durante a liofilização protege a estrutura primária e minimiza mudanças na forma do produto, com encolhimento mínimo. Além disso, as baixas temperaturas empregadas no processo contribuem para preservar componentes, como minerais e vitaminas, bem como para reter sabor original e aroma (Marques et al., 2007).

As diferenças observadas em capacidade de sorção de umidade podem ser explicadas pela diferenças no volume da porosidade e no tamanho de poros dos materiais secos. A liofilização resulta em um produto altamente poroso, com pequenos poros que absorvem mais água que os outros materiais secos. O produto secado a vácuo, embora de porosidade de tamanho alto, absorve menos umidade que o material liofilizado, devido aos poucos, mas maiores, poros. O produto seco por micro-ondas apesar de apresentar o mesmo volume de porosidade do que o material seco por micro-ondas convencional, absorve mais água, devido ao grande número de pequenos poros desenvolvidos durante a evaporação interna de água (Tsami et al., 1998).

5 CONCLUSÕES

As propriedades físico-químicas atividade de água, pH e acidez titulável não foram influenciadas pelo processo de adição de sacarose e pectina na polpa de goiaba *in natura*. A adição de sacarose aumentou o teor de sólidos solúveis totais. Já o incremento da sacarose e pectina diminuiu o teor de umidade para a polpa *in natura*. Dentre os parâmetros de cor analisados, apenas o L* apresentou diferença significativa, tendo o aumento da concentração de sacarose provocado diminuição da luminosidade da polpa de goiaba.

Em relação à polpa de goiaba liofilizada, a propriedade físico-química que observou influência de aditivo foi o teor de acidez titulável. A adição de sacarose provocou um aumento na acidez titulável do pó de goiaba liofilizada.

Observou-se, de forma geral, um aumento na adsorção de água pelas formulações de polpa de goiaba liofilizada com o aumento da atividade de água do ambiente de armazenamento. Com relação à pectina, não foi observada influência em relação à adsorção de água pelas amostras; já em relação à sacarose, observou-se que a formulação composta de 10% de sacarose e 0,5% de pectina foi que apresentou maior caráter higroscópico e a formulação constituída de 20% de sacarose e 0,5% foi a que apresentou maior estabilidade durante o armazenamento.

À temperatura de 25C, a umidade de equilíbrio alcançada nas amostras é maior em mais altas atividades de água do ambiente, em detrimento do maior diferencial de pressão de vapor de água do ambiente e do alimento. Quanto menor a umidade relativa do ambiente circundante, maior a variação no comportamento cinético da curva de sorção, tendendo, rapidamente, ao equilíbrio higroscópico.

Entre os modelos testados, o de GAB e o Peleg resultaram, em média, nos melhores ajustes aos dados experimentais, podendo representar satisfatoriamente as isotermas de adsorção de umidade da polpa de goiaba liofilizada, as quais apresentaram, levemente, formas sigmodais típicas de polpas de frutas liofilizadas.

O teor de umidade presente em polpa de goiaba liofilizada influencia os valores de capacidade térmica e temperatura de transição vítrea (Tg). As temperaturas nas quais ocorrem as transições vítreas diminuem com o incremento da umidade presente na polpa de goiaba liofilizada.

As estruturas cristalinas estão presentes em maior número e tamanho nas formulações de polpa de goiaba liofilizada constituídas de sacarose e a frequência de distribuição dessas estruturas é proporcional à concentração de sacarose nos sistemas. Esse comportamento é intensificado de acordo com o aumento da atividade de água do ambiente. A adição de pectina nos sistemas diminuiu a cristalização dos açúcares, apresentando maiores estruturas amorfas nos pós liofilizados.

Formulações de polpa de goiaba liofilizada com altos teores de sacarose apresentaram menor porosidade na estrutura quando analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Logo, quanto maior a concentração de sacarose, menor será a higroscopicidade da polpa de goiaba liofilizada e maior a estabilidade durante o armazenamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIEC, J.; KAMINSKI, W.; MARKOWSKI, A.; STRUMILLO, C. Drying of biotechnological products. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: M. Dekker, 1995. p. 775-808.

ALEXANDRE, D.; CUNHA, R. L.; HUBINGER, M. D. Conservação do açaí pela tecnologia de obstáculos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 114-119, jan. 2004.

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

ANDRADE, J. C. de; PEREIRA, L. V.; SANTOS, C. C. dos; FRÁGUAS, J. C.; ABRAHÃO, E.; ALVARENGA, A. A. **Mercado de frutas em Lavras, MG**. Lavras: Epamig/CTSM, 2003. 4 p. (Circular técnica, 161).

ANGELUCCI, E. Legislação brasileira sobre edulcorantes. In: SEMINÁRIO SOBRE EDULCORANTES EM ALIMENTOS, 1., 1989, Campinas, SP. **Resumos...** Campinas: ITAL/SBCTA, 1989. p. 1-7.

ANTUNES, A. J.; CANHOS, W. P. **Aditivos em alimentos**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1983. 178 p.

ARAÚJO, M. S. O.; BRAGA, M. E. D.; MATA, M. E. R. M. C. Cinética de congelamento de polpa de acerola a baixas temperaturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina grande, v. 2, n. 1, p. 27-34, jan. 2000.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15. ed. Arlington, 1990. 1298 p.

AZZOLINE, M. A.; JACOMINO, A. P.; BRON, I. U.; KLUGE, R. A.; SCHIAVINATO, M. A. Ripening of 'Pedro Sato' guava: study on its climacteric or non-climacteric nature. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Pelotas, v. 17, n. 3, p. 299-306, Sept. 2005.

AZZOLINI, M.; JACOMINO, A. P.; SPOTO, M. H. F. Estádio de maturação e qualidade pós-colheita de goiabas 'Pedro Sato'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 29-31, abr. 2004.

BARBIERI, M. K. **Microscopia em alimentos**: identificação histológica, isolamento e detecção de material estranho em alimentos. Campinas: ITAL, 1990. 109 p. Manual técnico.

BARONI, A. F. **Propriedades mecânicas, termodinâmicas e de estado de tomate submetido à desidratação osmótica e secagem**. 2004. 122 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1988. 358 p.

BELL, L. N.; TOUMA, D. E. Glass transition temperature determined using a temperature-cycling differential scanning calorimeter. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 61, n. 4, p. 807-810, Aug. 1996.

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

BEZERRA, G. A. S.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUZA FILHO, M. de S. M. de; SOUZA, P. H. M. de. Influência da adição de sacarose na estabilidade da polpa de bacuri conservada por métodos combinados. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 4, p. 715-723, jul./ago. 2006.

BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 40, n. 1/2, p. 71-79, May 1999.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, 2001. 143 p.

BORBA, A. M.; SARMENTO, S. B. S.; LEONEL, M. Efeito dos parâmetros de extrusão sobre as propriedades funcionais de extrusados da farinha de batata-doce. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 835-843, out./dez. 2005.

BORGES, S. V. **Análise higroscópica e microestrutural de flocos de frutas desidratadas**. 1988. 152 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 38-44, jul./set. 1999.

BRASIL. Instrução Normativa nº 1, de 07 de janeiro de 2000. Aprova o regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, p. 54, 10 jan. 2000. Seção I. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=1620>>. Acesso em: 12 dez. 2008.

BRENNAN, J. G. **Food dehydration: a dictionary and guide**. New York: Woodhead, 1994. 196 p.

BROOKER, D. B.; BAKKER-AREMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying cereal grains**. Connecticut: AVI, 1974. 265 p.

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

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

CARVALHO, R. F. de. **Higroscopicidade e auto-aglomeração (Caking) de pós liofilizados de goiaba contendo agentes anti-caking**. 1983.156 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras.

CARVALHO, V. D. Qualidade e conservação póscolheita de goiaba. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 17, n. 179, p. 48-54, 1994.

CHAMPION, D.; LE MESTE, M.; SIMATOS, D. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 11, n. 2, p. 41-55, Feb. 2000.

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

CHIOU, D.; LANGRISH, T. A. G.; BRAHAM, R. The effect of temperature on the crystallinity of lactose powders produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 86, n. 2, p. 288-293, May 2008.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part I. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 13, n. 3, p. 159-174, June 1978.

CUNHA, M. A. A. da; GÓMEZ, R. J. H. C.; AMORIM, E. S. Goma curdlana: um importante hidrocolóide microbiano. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 24, n. 2, p. 379-384, jul./dez. 2003.

CUNNINGHAM, F. E. Practical applications of food dehydration: a review. **Journal of Food Protection**, Des Moines, v. 45, n. 5, p. 479-483, Oct. 1982.

CUQ, B. T.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar proteinbased films as affected by moisture content. **Polymer**, Oxford, v. 38, n. 10, p. 2339-2405, May 1997.

DHINGRA, O. D.; SINCLAIR, J. B. **Basic plant pathology methods**. 2. ed. Boca Raton: CRC, 1995. 434 p.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 17, n. 1, p. 25-39, Jan. 2003.

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

EVANGELISTA, R. M.; VIEITES, R. L. Avaliação da qualidade de polpa de goiaba congelada, comercializada na cidade de São Paulo. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 76-81, jun. 2006.

FABRA, M. J.; TALENS, P.; MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 93, n. 1, p. 52-58, July 2009.

FADINI, A. L.; SILVA, P. M. P. da; JAARDIM, D. C. P.; VISSOTO, F. Z.; QUEIROZ, M. B.; BATISTA, G. Isotermas de sorção de umidade e estudo de estabilidade de macadâmias drageadas. **Brazilian Journal Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 2, p. 83-88, abr./jun. 2006.

FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 3. ed. New York: M. Dekker, 1996. 1067 p.

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

FERNANDES, T. N. **Relação entre a adição de sacarose e pectina, comportamentos reológicos e dinâmicas do congelamento e descongelamento de polpas de morango e abacaxi**. 2008. 154 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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

FURTADO, A. A. L.; CABRAL, L. M. C.; ROSA, M. F.; MODESTA, R. C. D.; PONTES, S. M. Avaliação microbiológica e sensorial da polpa de goiaba tratada termicamente. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 22, p. 91-95, 2000. Edição especial.

GAVA, A. I. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 1999. 284 p.

GEORGET, D. M. R.; SMITH, A. C.; WALDRON, K. W. Thermal transitions in freeze-dried carrot and its cell wall components. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 332, n. 2, p. 203- 210, July 1999.

GÓIS, V. A.; CAL-VIDAL, J. Water sorption characteristics of freeze dried papaya in powdered and granular forms. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, Ottawa, v. 19, n. 1, p. 7-11, 1986.

GONZAGA NETO, L.; SOARES, J. M. **A cultura da goiaba**. Brasília, DF: Embrapa-SPI, 1995. 75 p.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 85, n. 1, p. 73-83, Mar. 2008.

GURGEL-FERNANDES, A. G. **Alterações das características químicas e físico-químicas do suco de goiaba (*Psidium guajava* L.) durante o processamento**. 2007. 84 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

HAAG, H. P.; MONTEIRO, F. A.; WAKAKURI, P. Y. Frutos de goiaba (*Psidium guajava* L.): desenvolvimento e extração de nutrientes. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, n. 3, p. 413-418, jul. 1993.

HAMINIUK, C. W. I. E. **Estudo do comportamento reológico e colorimétrico de misturas ternárias e sistemas pécticos de polpas de morango, amora-preta e framboesa**. 2007. 124 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

HASTINGS, R. J.; RODGER, G. W.; PARK, R.; MATTHEWS, A.; ANDERSON, E. M. Differential scanning calorimetry of fish muscle: the effect of processing and species variation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, n. 2, p. 503-510, Mar./Apr. 1985.

HUBINGER, F. C.; MENEGALLI, R. J.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Water vapor adsorption isotherms of guava, mango and pineapple. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 57, n. 6, p. 1405-1407, Nov. 1992.

IBAÑEZ, M. C.; FERRERO, C. Extraction and characterization of the hydrocolloid from *Prosopis flexuosa* DC seeds. **Food Research International**, Barking, v. 36, n. 5, p. 455-460, Feb. 2003.

JACOMINO, A. P. **Conservação de goiabas ‘Kumagai’ em diferentes temperaturas e materiais de embalagem**. 1999. 90 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

JACKIX, M. H. **Doces, geléias e frutas em calda**. São Paulo: Ícone, 1988. 158 p.

JACOMINO, A. P.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; SIGRIST, J. M. M.; KLUGE, R. A.; MINAMI, K. Sensorial characteristics of 'Kumagai' guavas submitted to passive modified atmosphere in plastic packages. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, London, v. 17, n. 1, p. 6-21, Jan. 2001.

JAYARAMAN, K. S.; GUPTA, D. K. Drying of fruits and vegetable. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: M. Dekker, 1995. p. 643-665.

JAYAS, D. S.; MAZZA, G. Equilibrium moisture characteristics of safflower seeds. **Transaction of the American Society of Agricultural Engineers**, Saint Joseph, v. 34, n. 5, p. 2099-2103, June 1991.

JOUPPILA, K.; ROSS, Y. H. Glass transition and crystallization of milk powders. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 77, n. 7, p. 1799-1807, July 1994.

KALÁB, M.; ALLAN-WOJTAS, P.; MILLER, S. S. Microscopy and other imaging techniques in food structure analysis. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 6, n. 6, p. 177-186, June 1995.

KAREL, M. Freeze dehydration of foods. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Principles of food science: physical principles of food preservation**. New York: M. Dekker, 1975. v. 4, chap. 11, p. 359-395.

KATEKAWA, M. E. **Análise teórico-experimental do encolhimento: estudo da secagem de banana**. 2006. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KATZ, E. E.; LABUZA, T. P. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 46, n. 2, p. 403-409, Mar. 1981.

KETELSEN, S. M.; KEAY, C. L.; WIET, S. G. Time-intensity parameters of selected carbohydrate and high potency sweeteners. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, n. 6, p. 1418-1421, Nov. 1993.

KHALLOUFI, S.; EL-MASLOUHI, Y.; RATTI, C. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 5, p. 842-848, Nov. 2000.

KOKINI, J. L.; COCERO, A. M.; MADEKA, H.; GRAAF, E. de. The development of state diagrams for cereal proteins. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 5, n. 12, p. 281-288, Dec. 1994.

KROKIDA, M. K.; KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B. Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 35, n. 4, p. 369-380, Mar. 1998.

KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B. Effect of drying method on shrinkage and porosity. **Drying Technology**, New York, v. 15, n. 10, p. 2441-2458, Oct. 1997.

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

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

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

LABUZA, T. P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. **Food Technology**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 36-41, Aug. 1980.

LABUZA, T. P.; TANNENBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture e intermediate-moisture foods. **Food Technology**, Oxford, v. 24, p. 543-550, 1970.

LEMOES, G. C. da S.; OLIVEIRA JUNIOR, J. C.; COLLIER, L. S.; CARVALHO, A. J. C. M.; MANICA, I. Goiaba: amadurecimento, colheita, classificação, embalagem, transporte e armazenamento. **Cadernos de Horticultura da UFRS**, Porto Alegre, v. 3, n. 4, p. 1-8, jul./ago. 1995.

LEVI, G.; KAREL, M. Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. **Food Research International**, Barking, v. 28, n. 2, p. 145-151, Apr. 1995.

LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). **Carbohydrate Polymers**, Berking, v. 6, n. 3, p. 213-244, 1986.

LOPES, L. C. **Anotações de fisiologia pós-colheita de produtos hortícolas**. Viçosa, MG: UFV, 1980. 104 p.

MAIA, M. C. A. **Influência da adição de pectina, gelatina e ácido cítrico na higroscopicidade dos pós liofilizados de sucos cítricos**. 1988. 177 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras.

MAIA, M. C. A.; CAL-VIDAL, J. Kinetics of water uptake by citrus juices in powder form. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 29, n. 2, p. 137-141, Apr. 1994.

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

MARTINEZ, N. N.; ANDRES, A. M. G.; CHIRALT, A. B.; FITO, P. M. Transiciones de fase em alimentos. In: FITO, P. M. (Org.). **Termodinâmica y cinética de sistemas alimento entorno**. Valencia: Universidad Politecnica de Valencia, 1998. cap. 9, p. 223-262.

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

MATTIUZ, B. H.; DURIGAN, J. F.; ROSSI JUNIOR, O. D. Processamento mínimo em goiabas ‘Paluma’ e ‘Pedro Sato’: avaliação química, sensorial e microbiológica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 409-413, maio/jun. 2003.

MAZZOBRE, M.; BUERA, M. P.; CHIRIFE, J. Glass transition and thermal stability in low-moisture amorphous polymeric matrices. **Biotechnology Progress**, New York, v. 13, n. 2, p. 195-199, Apr. 1997.

MELO, R. C. N. **Células & microscopia: princípios básicos e práticas**. Juiz de Fora: UFJF, 2002. 144 p.

McPHILLIPS, H.; CRAIG, D. Q. M.; ROYALL, P. G.; HILL, V. L. Characterisation of the glass transition of HPMC using modulated temperature differential scanning calorimetry. **International Journal of Pharmaceutics**, London, v. 180, n. 1, p. 83-90, Mar. 1999.

MINOLTA COMPANY. **Precise color communication**: color control from feeling to instrumentation. New Jersey: AEBDPK, 1994. 49 p.

MÔRO, F. V.; NATALE, W.; DAMIAO FILHO, C. F.; PRADO, R. M. Morfologia de frutos de goiabeira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 1, p. 32-34, jan. 2003.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial (DTA/DSC)**: análise térmica de materiais. São Paulo: Editco, 2002. v. 1, 300 p.

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

PADULA, M.; RODRIGUESAMAYA, D. B.; MORAES, M. A. C. Comparison of the carotenoid composition and general properties of the processed juice of guava cultivar IAC4 and commercial juices. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 3, n. 2, p. 109-116, mar./abr. 1983.

PARK, J. W.; LAINER, T. C. Scanning calorimetric behavior of tilapia myosin and actin due to processing of muscle and protein purification. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 54, n. 1, p. 49-51, Jan. 1989.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v. 16, n. 1, p. 21-37, Jan. 1993.

PEREIRA, F. M. **Cultura da goiabeira**. Jaboticabal: FUNEP, 1995. 47 p.

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

POMMER, C. V.; MURAKAMI, K. R. N.; WATLINGTON, F. Goiaba no mundo. **O Agrônomo**, Campinas, v. 58, n. 1/2, p. 22-26, jan./fev. 2006.

QUAST, D. G.; TEIXEIRA NETO, R. O. Atividade de água em alguns alimentos de teor intermediário de umidade. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 6, n. 1, p. 203-232, 1975.

RATHORE, D. S. Effect of season on the growth and chemical composition of guava (*Psidium guajava* L.) fruits. **The Journal of Horticultural Science**, London, v. 51, n. 1, p. 41-47, Feb. 1996.

RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 23, n. 1, p. 91-105, 1994.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: E. Blucher, 2004. 184 p.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa de Pão, 2005. 326 p.

ROOS, Y. H. **Phase transitions in foods**. San Diego: Academic, 1995a. 360 p.

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

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 45, n. 12, p. 66-71, Dec. 1991a.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 38-43, Jan. 1991b.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. **Journal of Food Science**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 266-267, Jan. 1991c.

ROOS, Y. H.; KAREL, M.; KOKINI, J. L. Glass transition in low moisture and frozen foods: effect on shelf life and quality. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 50, n. 11, p. 95-108, Nov. 1996.

ROSS, K. A.; CAMPANELLA, O. H.; OKOS, M. R. The effect of porosity on glass transition measurement. **International Journal of Food Properties**, Philadelphia, v. 5, n. 3, p. 611-628, June 2002.

SÁ, M. M. **Interpretação do comportamento e estabilidade dos alimentos considerados como sistemas poliméricos naturais plastificados pela água.** 1997. 157 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto.

SÁ, M. M.; FIGUEIREDO, A. M.; SERENO, A. M. Glass transition and state diagrams for fresh and processed apple. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 329, n. 1, p. 31-38, Apr. 1994.

SÁ, M. M.; SERENO, A. M. Glass transitions and state diagrams for typical natural fruits and vegetables. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 246, n. 2, p. 285-297, Nov. 1994.

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

SARAVACOS, G. D. Effect of the drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 32, n. 1, p. 81-84, Jan./Feb. 1967.

SCOVILLE, E.; PELEG, M. Evaluation of the effect of liquid bridges on the bulk properties of model powders. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 46, n. 1, p. 174-177, Jan. 1981.

SERENO, A. M.; SÁ, M. M.; FIGUEIREDO, A. M. Glass transitions and state diagrams for fresh and processed apple. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 329, n. 1, p. 31-38, Apr. 1999.

SILVA, J. A. **Tópicos da tecnologia dos alimentos.** São Paulo: Varela, 2000. 227 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SLADE, L.; LEVINE, H. Glass transitions and water-food structure interactions. In: KINSELLA, J. E.; TAYLOR, S. L. **Advances in food and nutrition research.** San Diego: Academic, 1995. p. 103-156.

SLADE, L.; LEVINE, H.; IEVOLELLA, J.; WANG, M. The glassy state phenomenon in applications for the food industry: application of the food polymer science approach to structure: function relationships of sucrose in coolie and cracker systems. **Journal of Science of Food and Agriculture**, London, v. 63, n. 2, p. 133-176, 1993.

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

SMITH, D. S.; MANNHEIM, C. H.; GILBERT, S. G. Water sorption isotherms of sucrose and glucose by inverse gas chromatography. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 46, n. 4, p. 1051-1053, Aug. 1981.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D.; SAVASTANO JUNIOR, H. Preparo de proteínas miofibrilares de carne e elaboração de biofilmes com dois tipos de ácidos: propriedades mecânicas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 1, n. 1/2, p. 44-52, 1998.

SOUZA, C. M. L. **Aplicação da calorimetria diferencial de varredura modulada no estudo de blendas poliméricas**. 2001. 168 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

TAKEITI, C. Y. **Estudo da influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida**. 2007. 191 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TAKEUCHI, K. P. **Análises reológicas e calorimétricas de sistemas-modelo de proteínas do leite adicionados de carragena e sacarose**. 2003. 155 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. **Lebensmittel - Wissenschaft und Technologies**, London, v. 34, n. 4, p. 199-205, Oct. 2001.

TO, E. C.; FLINK, J. M. “Collapse”, a structural transition in freeze dried carbohydrates: III., prerequisite of recrystallization. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 13, n. 1, p. 583-594, 1978.

TOLEDO, R. T. Dehydration. In: _____. **Fundamentals of food process engineering**. 2. ed. New York: Chapman & Hall, 1991. p. 456-506.

TOMASI, C.; MUSTARELLI, P.; HAWKINS, N. A.; HILL, V. Characterisation of amorphous materials by modulated differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 278, n. 1/2, p. 9-18, May 1996.

TORREZAN, R.; FERREIRA, V. L. P.; YOTSUYANAGI, K.; JARDINE, J. G.; VITALI, A. A. Efeito da adição de ingredientes na cor de polpa de goiaba. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 18, n. 2, p. 209-220, jan./jun. 2000.

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

TSAMI, E.; KROKIDA, M. K.; DROUZAS, A. E. Effect of drying method on the sorption characteristics of model fruit powders. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 38, n. 4, p. 381-392, Dec. 1998.

UMBELINO, D. C. **Caracterização sensorial por análise descritiva quantitativa e análise tempo-intensidade de suco e polpa de manga (Mangífera indica L.) adoçados com diferentes edulcorantes**. 2005. 190 p. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VENIR, E.; TORRE, M. D.; STECCHINI, M. L.; MALTINI, E.; NARDO, P. D. Preparation of freeze-dried yoghurt as a space food. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 80, n. 2, p. 275-280, May 2007.

VIJAYANAND, P.; YADAV, A. R.; BALASUBRAMANY, A. M.; NARASIMHAM, P. Storage stability of guava fruit bar prepared using a new process. **Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie**, London, v. 33, n. 1, p. 132-137, Jan. 2000.

VILA, M. T. R.; LIMA, L. C. de O.; VILAS BOAS, E. V. de B.; HOJO, E. T. D.; RODRIGUES, L. J.; PAULA, N. R. F. de. Caracterização química e bioquímica de goiabas armazenadas sob refrigeração e atmosfera modificada. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1435-1442, set./out. 2007.

VODOVOTZ, Y.; BOURLAND, C. T. Preservation methods utilized for space food. In: WELTI-CHANES, J.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; AGUILERA, J. M. (Ed.). **Engineering and food for the 21st century**. New York: CRC, 2002. chap. 59, p. 993-1006.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherms characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, London, v. 14, n. 4, p. 269-287, Aug. 1991.

WHITE, G. W.; CAKEBREAD, S. H. The glassy state in certain sugar-containing food products. **Journal of Food Technology**, Oxford, v. 1, n. 1, p. 73-82, 1966.

WILBERG, V. C.; RODRIGUEZAMAYA, D. B. HPLC quantitation of major carotenoids of fresh and processed guava, mango and papaya. **Lebensmittel Wissenschaftund Technologie**, London, v. 28, n. 5, p. 474-480, Nov. 1995.

WRIGHT, D. J.; LEACH, I. B.; WILDING, P. Differential scanning calorimetric studies of muscle and its constituent proteins. **Journal Science Food Agriculture**, London, v. 28, n. 6, p. 557-564, 1997.

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

YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físicoquímica). **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 330-334, mar./abr. 2002.

ZAMBÃO, J. C.; BELLINTANI NETO, A. M. **Cultura da goiaba**. Campinas: CATI, 1998. 23 p.